



Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques NiFe et applications en catalyse

Francois Robert

► To cite this version:

Francois Robert. Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques NiFe et applications en catalyse. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30105 . tel-04086286

HAL Id: tel-04086286

<https://theses.hal.science/tel-04086286>

Submitted on 2 May 2023

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.



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
François ROBERT**

Le 21 avril 2022

**Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques NiFe
et applications en catalyse.**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Karine PHILIPPOT et Catherine AMIENS

Jury

M. Alain ROUCOUX, Rapporteur

Mme Sophie CARENCO, Rapporteur

M. Jean-Yves PIQUEMAL, Examineur

Mme Karine PHILIPPOT, Directrice de thèse

Mme Catherine AMIENS, Co-directrice de thèse

Mme Katerina SOULANTICA, Présidente

Systèmes de NPs synthétisés – Ni, Fe, NiFe

Référence	Composition
NPs monométalliques	
FR_Ni1	Ni - Ni(COD) ₂
FR_Ni2	Ni - Ni(COD) ₂
FR18	Ni - Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂
FR19	Ni - Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂
FR_Ni3	Ni - Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂
FR_Fe	Fe - {Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂
FR_Fe_HDA	Fe - {Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂
FR8	Fe - [Fe(NPh ₂) ₂] ₂
NPs bimétalliques	
Synthèse 1 étape	
FR1	Ni1 Fe1
FR2	Ni1 Fe1
FR3	Ni1 Fe1
FR4	Ni1 Fe1
FR5	Ni2 Fe1
FR6	Ni1 Fe9
FR7	Ni1 Fe9
FR9	Ni1 Fe1
FR10	Ni1 Fe1
FR11	Ni1 Fe1
FR12	Ni1 Fe1
FR13	Ni2 Fe1
FR14	Ni2 Fe1
Synthèse 2 étapes	
FR15	Ni1 Fe2
FR16	Ni1 Fe4
FR17	Ni1 Fe9
FR20	Ni1 Fe4
FR21	Ni1 Fe4

Rappel – notation

XX_XX : NPs XX exposées à l'air (XX_{ydées})

XX_S : NPs XX déposées sur Support silice

XX_S_XX : NPs XX déposées sur Support silice
+ exposées à l'air (XX_{ydées})





Remerciements

Je tiens à remercier Mme Sophie CARENCO et M. Alain ROUCOUX pour avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Merci également à Mme Katerina SOULANTICA et M. Jean-Yves PIQUEMAL d'avoir accepté d'être membre du jury de ma thèse.

Je remercie également l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-17-CE07-0022-01) ainsi que la Région Occitanie (ALDOCT 000355) pour le financement de ce projet de thèse : sans ça, rien n'aurait pu être possible.

Sans elles, cela aurait été également impossible : je remercie chaleureusement mes directrices de thèse, Dr. Karine PHILIPPOT et Pr. Catherine AMIENS, pour votre aide, votre soutien, nos discussions des repas du midi, mais aussi lors des pauses-café. Vous êtes pour moi le combo parfait, je n'aurais pas pu rêver mieux comme encadrement. Vous avez su être présentes pour moi, à des moments même où le temps vous manquait, et pour des questions tant professionnelles que personnelles et ça, je vous en remercie sincèrement.

Que dire maintenant du projet ANR NobleFreeCat englobant mon projet de thèse ? Celui qui m'a permis de rencontrer de nombreuses personnalités du monde de la recherche scientifique dans le domaine de la chimie. Celui qui m'a permis de me déplacer dans de nombreux lieux, laboratoires en France. Je sors grandi de toutes ces rencontres que j'ai pu avoir à travers ces réunions, ces déplacements. Je remercie tous les membres de ce projet, de Paris (ICP), de Poitiers (IC2MP) et de Lille (UCCS) (je ne peux tous vous citer), en particulier ceux qui m'ont accueilli dans les laboratoires pour les tests catalytiques : Karine VIGIER DE OLIVEIRA (IC2MP – Poitiers) et Robert WOJCIESZAK (UCCS - Lille) ; qui m'ont accompagné tout au long de ces séjours chez eux, qui ont eu une belle patience avec moi, je parle surtout de ces hommes de l'ombre, post-doctorants de haut niveau, Achraf SADIER (Lille) et Naseeb ULLAH (Poitiers) : merci les gars ! Je ne veux pas oublier l'équipe de l'IC2MP, dont Aymerick et Anaëlle, des doctorants avec de grandes qualités humaines. Un merci à Valérie BRIOIS, qui nous a encadrés avec bonne humeur et professionnalisme au Synchrotron SOLEIL, un lieu d'exception. Et enfin, un très grand merci à Eric MARCEAU, coordinateur de ce grand projet, qui a été présent pour moi à chaque instant, d'une grande sympathie, générosité, tu as géré ce projet d'une main de maître. Patient, bienveillant, merci pour ces explications très poussées mais ô combien utiles de la technique XAS.

Ensuite, je souhaite remercier ma marraine de thèse, Pr. Montserrat GOMEZ, qui a suivi pendant trois ans et demi de thèse mes travaux. J'ai beaucoup apprécié votre écoute, ces réunions étaient de bons moments d'échanges.

Je tiens à remercier Guillaume BORDEAU, Nathalie LE SAUZE, Laurent DONNADILLE, Alexandra HANIN et Fanny PIC-BONNAL pour m'avoir accompagné et donné l'opportunité d'enseigner pendant mon doctorat à l'IUT Génie Chimique et Génie des Procédés. Ce fut deux périodes courtes mais intenses de cours, dans une superbe ambiance, avec une bienveillance que j'ai beaucoup appréciée.

Il est temps de remercier ceux qui m'ont supporté pendant trois ans et demi, qui ont eu à analyser TOUUUUS mes échantillons (il y en a beaucoup ^^) et dont leur gentillesse et leur aide dans la compréhension des résultats étaient primordiales : Pierre LECANTE (CEMES), Armel DESCAMPS, Laurent WEINGARTEN (Centre Castaing), Lorenzo STIEVANO, Moulay SOUGRATI (ICGM), Vincent COLLIERE, Alain MOREAU, Jean-François MEUNIER (LCC). Vous avez été présents pour moi, prêt à discuter, de tout et de rien, c'était un grand plaisir. Il y en a d'autres aussi qui doivent recevoir des remerciements, des personnes que j'ai rencontrées, et avec qui j'ai passé de très bons moments, dans et hors du LCC : Maxime, Romane, Sarah, Aurélien, Clémence, Kevin, Guillaume, Aurèle, Ramaraj...

Et que dire de l'équipe L, celle qui m'a vu grandir, tous ces membres ont apporté une pierre à l'édifice, à ce doctorat tellement dur parfois, mais tellement enrichissant, rempli de beaux moments... Samuel, Roberto, Léa, Alexia, Laura, Manon, Lauriane, Azadeh, Mohammad, Amar, Rosa, Pierre, Alain, Chantal, Tatiana, Nuria, Lola, Deepthy, Elena, Paul, Quyen, Lassané, Emmanuel, Miquel, Laurent, Lorraine, vous avez tous eu une part importante dans ces trois ans et demi de thèse (#B203 #triodechoc #GameOfThrones #pausecafé #BàG ^^), nous avons partagé des moments parfois compliqués, mais surtout magnifiques. La bonne humeur est ce qui définit cette équipe, de belles amitiés se sont créées, merci pour tout !

L team forever !!

Et pour continuer, l'amitié est une chose qu'il faut préserver, car les personnes qui partagent cela avec moi ont su me donner la force de me sortir les yeux du boulot. Ils ont été présents avec moi, pour moi, et la vie à Toulouse avec eux n'a été que plus belle : merci Auriane, Maeve, Hugo et Claire, Julie et Christophe, ces Toulousains, qui parfois ne le sont plus, puis le redevienne (hein Krikri ^^). Merci pour ces sorties au bar, ces barbecues, ces balades en vélos, vous êtes de belles personnes les cocos !

Ensuite, je tiens à remercier tous les membres de ma merveilleuse famille, ROBERT, SEBY, MARPEAU, LEBOULENGER, tous ces membres : papy, mamie, tonton, tata, cousin, cousine, qui sont un TOUT, qui m'accompagne aussi proche que possible, et qui représente beaucoup pour moi. C'est en particulier à mes parents, à mon frère Paul et mes sœurs Sophie et Charlène, que je souhaite dire merci. Vous avez toujours accepté ce que je souhaitais faire, dont partir de la Mayenne natale, et venir à Toulouse pour les études, et c'est une belle preuve de confiance et d'amour. Et puis avec Thomas et Simon, les beaux beaux-frères, deux nièces formidables sont arrivées dans ma vie, Jade et Noéline, dont ma filleule, durant cette période loin de vous, ce qui m'a rempli de bonheur. Ce n'est pas facile d'être aussi loin, de partager des moments ensemble, mais on a réussi et on réussira toujours. Je vous aime ma famille !

Enfin, la personne qui est là, près de moi depuis des années, qui partage ma vie, qui représente tellement : merci ma tchoutchou pour ton amour, ton soutien durant ces trois ans et demi, qui n'ont pas été les plus faciles pour moi. Sans toi, rien n'aurait été possible : je t'aime mon amour.

Table des matières

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I – Introduction bibliographique 9

Introduction 11

I – Intérêt des nanoparticules NiFe en catalyse 15

I – 1 – Catalyse et nanoparticules 15

I – 2 – Applications ciblées dans ce projet..... 18

II – Nanoparticules métalliques 28

II – 1 – Principaux concepts 28

II – 2 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe 33

Conclusion 44

Bibliographie 45

Chapitre II – Démarche expérimentale : méthodes de synthèse, techniques de caractérisation, mise en œuvre en catalyse 61

Introduction 63

I – Synthèse des nanoparticules NiFe par approche organométallique 64

I – 1 – Produits chimiques..... 64

I – 2 – Techniques opératoires..... 66

I – 3 – Méthodes de synthèse..... 68

II – Techniques de caractérisation 82

II – 1 – Etude de la morphologie des NPs..... 82

II – 2 – Etude de la composition en métaux des NPs 87

II – 3 – Etude des composés organiques présents dans les lots de NPs..... 89

II – 4 – Etude de la structure cristalline des NPs 92

II – 5 – Le magnétisme..... 100

III – Modes opératoires pour les applications catalytiques..... 104

III – 1 – L'hydrogénation des sucres en polyols.....	104
III – 2 – Electro-oxydation de l'eau	110
Conclusion	113
Bibliographie	114
 Chapitre III – Etude structurale de NPs NiFe	119
Introduction	121
I – Synthèse en une étape à partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	122
I – 1 – NPs Ni1Fe1	122
I – 2 – Modification de la composition chimique	137
II – Synthèse en une étape à partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$	154
II – 1 – Réactivité du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ vis-à-vis de H_2	154
II – 2 – Effet du solvant	155
II – 3 – Synthèse optimisée.....	161
III – Synthèse de NPs NiFe en deux étapes	167
III – 1 – A partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	169
III – 2 – A partir des précurseurs : $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	172
Conclusion	181
Bibliographie	182
 Chapitre IV – Etude de l'évolution des NPs en fonction de l'environnement	191
Introduction	193
I – Evolution des NPs NiFe sous atmosphère oxydante.....	195
I – 1 – Systèmes Ni1Fe1 et Ni2Fe1	195
I – 2 – Système Ni1Fe9	200
I – 3 – Cas particulier de NPs Ni1Fe1 à partir du précurseur $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$	202
I – 4 – Conclusion	204
II - Etude des NPs NiFe après dépôt sur support	205
II – 1 – NPs synthétisées en présence de HDA : Ni1Fe1@SiO ₂ et Ni2Fe1@SiO ₂	205
II – 2 – NPs synthétisées sans HDA : Ni1Fe9@SiO ₂	209
II – 3 – Conclusion	211

III – Evolution des NPs NiFe supportées sur silice en présence d’air et de dihydrogène.	212
III – 1 – Exposition à l’air.....	212
III – 2 – Exposition au dihydrogène.....	218
III – 3 – Conclusion	222
Conclusion	223
Bibliographie	224

Chapitre V – Application en catalyse : hydrogénation des sucres et électro-oxydation de l’eau	227
Introduction	229
I - Hydrogénation des sucres.....	230
I – 1 – Les systèmes testés.....	230
I – 2 – Catalyse dans l’eau	233
I – 3 – Catalyse dans un DES	256
II – Electro-oxydation de l’eau	263
II – 1 – Les systèmes testés.....	263
II – 2 – Catalyse en OER.....	265
Conclusion	272
Bibliographie	273

Conclusion générale	281
---------------------------	-----

Annexe.....	287
Annexe 1 - NPs monométalliques	289
Annexe 2 – Synthèse de NPs Ni ₂ Fe ₁ à partir des précurseurs Ni(COD) ₂ et [Fe(NPh ₂) ₂] ₂	315
Annexe 3 - Caractérisation des ligands de surface des NPs NiFe oxydées et après échange de ligand	317

Abstract

Résumé

Liste des abréviations

A	
APA	Acide (3-aminopropyl) phosphonique
AS	Acide Stéarique
B	
BàG	Boite à Gants
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	
CA	ChronoAmpérométrie
cc	Cubique centré
cfc	Cubique face centrée
CHN	Carbon Hydrogen Nitrogen
C ₀	Concentration molaire initiale
COD	Cyclooctadiène
Conv.	Conversion
CPG-SM	Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectroscopie de Masse
C _t	Concentration molaire au temps t
CV	Voltampérométrie Cyclique
D	
DCA	Dicyclohexylamine
DES	Deep Eutectic Solvent (<i>en anglais</i>)
DPA	Diphenylamine
DRX	Diffraction des Rayons X
E	
EDS (ou EDX)	Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
F	
Fe	Fer
FIB	Focused Ion Beam
F-P	Fisher-Porter
FT-IR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide
H	
H ₂	Dihydrogène
HAADF – STEM	High Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy
HDA	Hexadécylamine
He	Hélium
HMDS	Hexaméthylidisilazane

HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
I	
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
K	
KOH	Hydroxyde de potassium
L	
LSV	Voltampérométrie à balayage linéaire
M	
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET (ou TEM en anglais)	Microscopie Electronique en Transmission
Ms	Magnétisation à saturation
N	
NDIPAA	N-N'-diisopropylacetamidine
Ni	Nickel
NiO	Oxyde de nickel
NP(s)	Nanoparticule(s)
O	
OER	Oxygen Evolution Reaction = électro-oxydation de l'eau
P	
PCA	Phénylcyclohexylamine
PDF	Powder Diffraction File
PVP	Polyvinylpyrrolidone
R	
RDF	Radial Distribution Function
Rdt.	Rendement
S	
SAED (ou SAD)	Selected Area Electron Diffraction
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SCE	Electrode au Calomel Saturée
SEM (anglais)	<i>Ou MEB (français)</i>
SiO ₂	Dioxyde de silicium = silice
SQUID	Superconducting QUantum Interference Device
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
T	
TG	ThermoGravimetric
TOF	TurnOver Frequency
TON	TurnOver Number
U	
UV	UltraViolet
V	

VSM	Vibrating-Sample Magnetometer
W	
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
WOC	Water Oxidation Catalyst
X	
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie est à la base de bon nombre d'objets de notre quotidien ¹. La chimie peut toutefois être considérée comme néfaste ² en raison de nombreux événements accidentels (ex. AZF, Lubrizol...) ou encore des effets de certaines molécules de synthèse sur la santé et/ou l'environnement (certains médicaments, perturbateurs endocriniens, pesticides, etc.). Mais la chimie ne doit pas être vue seulement comme la voie d'accès à des molécules synthétiques, car la chimie est très présente dans la Nature. Elle crée la vie, elle permet aux espèces végétales, animales, et tout autre être-vivant de vivre (*cf.* les processus chimiques de phénomènes biologiques : la respiration cellulaire, la photosynthèse, etc.). La chimie est un domaine qu'il faut reconsidérer à sa juste valeur en prenant en compte ce qu'elle nous offre à travers ce qu'elle crée dans la Nature. Dans ce sens, l'Homme a su dompter les ressources naturelles, pour se nourrir, se chauffer, se déplacer, évoluant avec son temps, jusqu'à la découverte de ressources offrant des performances ultra-compétitives au regard de celles initialement en sa possession. Ces ressources, encore largement utilisées aujourd'hui et présentes massivement dans notre quotidien, sont les ressources dites fossiles : le gaz, le charbon et le pétrole. Malheureusement, ces ressources, bien qu'elles offrent une multitude de molécules à forte valeur ajoutée, via divers processus de transformation chimique, affichent deux limites importantes : elles sont épuisables ; et leur utilisation (actuelle) rejette des molécules nocives, comme des gaz à effet de serre, entraînant la détérioration de l'équilibre naturel de la Terre, et de son climat. Ces ressources nous ont apporté beaucoup, et elles sont à l'origine de nombreuses avancées scientifiques, mais il est temps de contrer les dégâts que leur utilisation engendre sur la planète Terre, via une transition vers des ressources plus propres ³.

Cette transition, en chimie, est illustrée par la création du concept de « Chimie Verte » dans les années 90 ⁴. A travers ses douze principes ⁵, la chimie verte vise à limiter, voire éliminer l'utilisation de produits dangereux pour l'Homme comme pour l'environnement, par la création de composés et/ou de processus chimiques nouveaux et plus respectueux. Parmi ces douze principes sont listées l'utilisation de ressources non toxiques renouvelables, caractérisées par leur aspect inépuisable, et la catalyse, processus chimique optimisé. L'application de ces deux principes était au cœur de ce travail de thèse qui visait le développement de catalyseurs pour la transformation catalytique de composés issus de ressources dites renouvelables, afin de former des molécules à forte valeur ajoutée.

La première application catalytique visée est l'hydrogénation des sucres en polyols. Intervenant dans la constitution des biopolymères composant les parois des cellules végétales, les sucres font partie de la biomasse, une ressource abondante et renouvelable provenant de la matière vivante et/ou de ses déchets ⁶. Le sucre ciblé dans notre étude est le xylose, présent notamment dans la cellulose. Le produit d'hydrogénation visé est le xylitol, un polyol, composé très important dans l'industrie, principalement agroalimentaire, car comptant comme un édulcorant avec un goût sucré plus prononcé que le sucre de table, le saccharose, et avec un meilleur bénéfice santé ⁷. Cette application catalytique s'inscrit dans les projets ANR NobleFreeCat et Nanocatsucres soutenu par la région Occitanie qui ont servi de cadre à mon projet de thèse. Ces projets sont centrés sur l'un des domaines de la catalyse dont l'intérêt ne cesse de

grandir : la nanocatalyse ⁸. Les nanocatalyseurs sont connus pour catalyser l'hydrogénation des sucres en polyols, en particulier des nanoparticules métalliques à base de nickel (le Ni de Raney historiquement) mais aussi de métaux plus précieux, dits nobles, comme le ruthénium, le palladium, etc ^{9,10}. Si avec le Ni de Raney, catalyseur de faible coût, la sélectivité envers le produit d'hydrogénation et la stabilité du catalyseur sont faibles, les catalyseurs de métaux nobles peuvent conduire à de très bons résultats mais ils ont un coût élevé. Développer des catalyseurs efficaces à base de métaux abondants et peu chers est donc une nécessité et les projets NobleFreeCat et Nanocatsucres s'inscrivent dans ce contexte. Des exemples de la littérature ayant montré que l'association du Fe au Ni permet d'améliorer la sélectivité envers le produit d'hydrogénation du xylose, le xylitol ¹¹ l'objectif de mon projet de thèse était de synthétiser des NPs bimétalliques de différents ratios Ni/Fe par la voie organométallique ¹² afin de disposer de NPs de paramètres contrôlés (en termes de taille, composition et ordre chimique) pour l'évaluation de leurs performances en hydrogénation du xylose. Les tests catalytiques ont été effectués après dépôt des NPs sur un support de silice dans deux solvants différents, l'eau et un solvant eutectique profond (DES) en collaboration avec deux partenaires du projet ANR, à l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) de Lille et à l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers) à Poitiers respectivement.

La deuxième application catalytique ciblée était l'électrolyse de l'eau pour la production de dihydrogène (H_2), une molécule qui connaît un intérêt grandissant comme carburant et vecteur d'énergie ¹³. Le dihydrogène est en effet une alternative durable et renouvelable aux énergies fossiles en raison de son très faible impact environnemental ¹⁴. Sa production actuelle est néanmoins remise en cause et constitue un domaine important de recherche car cette molécule est principalement produite à partir de ressources fossiles, rejetant par conséquent du dioxyde de carbone (CO_2), un gaz à effet de serre notoire ¹⁵. Développer des alternatives aux méthodes usuelles de production de dihydrogène, plus respectueuses de l'environnement, est un thème de recherche en plein essor. L'utilisation de la ressource renouvelable qu'est l'eau comme source de dihydrogène via son électrolyse est une voie particulièrement prometteuse, en supposant que l'électricité utilisée soit produite par un procédé décarboné. Pour notre part nous avons étudié la réaction anodique d'oxydation de l'eau en dioxygène qui est l'étape limitante du processus de dissociation de l'eau en O_2 et H_2 en raison de la bonne réactivité et stabilité des catalyseurs à base d'oxydes ou hydroxydes de NiFe pour cette réaction ^{16,17}. Après oxydation à l'air ambiant, les NPs NiFe développées selon l'approche organométallique lors de ce projet de thèse, ont été testées en électro-oxydation de l'eau en conditions alcalines ¹⁸, en collaboration avec le CECS (Laboratory of Chemistry for Energy Conversion & Storage) de Hanoi.

La question centrale de ce travail de thèse était donc : quelle sera la réactivité de NPs NiFe synthétisées selon une approche organométallique, sur les réactions d'intérêt fondamental et industriel, que sont l'hydrogénation du xylose en xylitol et l'électro-oxydation de l'eau pour la formation de dihydrogène ?

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres.

Correspondant à l'étude bibliographique, le Chapitre I expose les concepts en lien avec la catalyse et les nanoparticules métalliques avec un focus sur leur synthèse par voie organométallique telle que développée dans l'équipe. Après la description des applications ciblées dans ce projet de thèse,

l'hydrogénation des sucres en polyols et l'électrolyse de l'eau, les exemples d'utilisation de nanoparticules bimétalliques NiFe pour ces deux réactions chimiques sont décrits.

Le Chapitre II décrit la démarche expérimentale suivie et tient donc une place centrale dans ce manuscrit. Il rassemble les modes opératoires appliqués pour la synthèse des NPs bimétalliques NiFe et l'étude de leur réactivité, les protocoles pour leur évaluation en catalyse ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pour définir les caractéristiques des NPs et les méthodes de suivi en catalyse, tous ces éléments étant à la base des résultats décrits dans les chapitres suivants.

Le Chapitre III regroupe tous les résultats de caractérisation obtenus sur les NPs bimétalliques NiFe zérovalentes synthétisées selon l'approche organométallique développée dans l'équipe. Différents paramètres expérimentaux ont été modifiés afin d'étudier leur effet : les précurseurs métalliques, les stabilisants, le solvant réactionnel, la composition chimique, la durée de réaction, la température, la stratégie de formation des NPs (une ou deux étapes) ; afin de moduler les caractéristiques des NPs, en termes de taille, d'ordre chimique, ou de structure.

Le Chapitre IV se concentre sur l'étude de l'évolution des NPs NiFe synthétisées et analysées dans le Chapitre III en fonction de l'environnement qui leur est imposé : exposition à l'air, dépôt sur un support de silice, exposition sous H₂, certaines de ces étapes étant préalables à leur mise en œuvre en catalyse.

Le Chapitre V est dédié à l'utilisation des NPs NiFe en tant que catalyseurs dans les deux applications catalytiques ciblées dans ce travail de thèse : 1) l'hydrogénation des sucres en polyols, plus particulièrement ici celle du xylose en xylitol, et 2) l'électro-oxydation de l'eau (OER). Les performances catalytiques des catalyseurs seront exposées et comparées à celles de catalyseurs proches décrits dans la littérature afin d'évaluer la compétitivité des NPs NiFe synthétisées selon une voie de synthèse permettant un bon contrôle des caractéristiques des nanomatériaux.

Bibliographie

- (1) Ourisson, G. Chimie et vie quotidienne. *Actualité chimique* **1999**, 5–6.
- (2) Isnard, R. *Vous avez dit "chimique" ?* L'esprit sorcier. <https://www.lespritsorcier.org/blogs-membres/avez-dit-chimique/> (accessed 2022-02-28).
- (3) GIEC. Communiqué de Presse - Changement Climatique Généralisé et Rapide, d'intensité Croissante - GIEC, 2021.
- (4) Linthorst, J. A. An Overview: Origins and Development of Green Chemistry. *Found Chem* **2010**, *12* (1), 55–68. <https://doi.org/10.1007/s10698-009-9079-4>.
- (5) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (6) Hill, K.; Höfer, R. Chapter 9. Biomass for Green Chemistry. In *Green Chemistry Series*, Hofer, R., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; pp 164–166. <https://doi.org/10.1039/9781847552686-00164>.
- (7) Delgado Arcaño, Y.; Valmaña García, O. D.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A.; Magalhães Pontes, L. A. Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of Its Production by Chemical Route. *Catal. Today* **2020**, *344*, 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.
- (8) Roucoux, A.; Philippot, K. New Trends in the Design of Metal Nanoparticles and Derived Nanomaterials for Catalysis. In *Nanoparticles in Catalysis*, Philippot, K., Roucoux, A., Eds.; Wiley-VCH, 2021; pp 1–11. <https://doi.org/10.1002/9783527821761.ch1>.
- (9) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(6), 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- (10) Yadav, M.; Mishra, D. K.; Hwang, J.-S. Catalytic Hydrogenation of Xylose to Xylitol Using Ruthenium Catalyst on NiO Modified TiO₂ Support. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425–426*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.007>.
- (11) Sadier, A.; Shi, D.; Mamede, A.-S.; Paul, S.; Marceau, E.; Wojcieszak, R. Selective Aqueous Phase Hydrogenation of Xylose to Xylitol over SiO₂-Supported Ni and Ni-Fe Catalysts: Benefits of Promotion by Fe. *Appl. Catal., B* **2021**, *298*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120564>.
- (12) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerwerg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach for the Synthesis of Nanostructures. *New J. Chem.* **2013**, *37*(11), 3374–3401. <https://doi.org/10.1039/c3nj00650f>.
- (13) Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. *Choice Reviews Online* **2008**, *45* (11), 1–561. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.45-6194>.
- (14) Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. *Nature* **2002**, *414*, 353–358. https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1142/9789814317665_0038.

- (15) Acar, C.; Dincer, I. 3.1 Hydrogen Production. In *Comprehensive Energy Systems*; Elsevier, 2018; pp 1–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00304-7>.
- (16) Trotochaud, L.; Young, S. L.; Ranney, J. K.; Boettcher, S. W. Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(18), 6744–6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.
- (17) Młynarek, G.; Paszkiewicz, M.; Radniecka, A. The Effect of Ferric Ions on the Behaviour of a Nickelous Hydroxide Electrode. *J Appl Electrochem* **1984**, *14* (2), 145–149. <https://doi.org/10.1007/BF00618733>.
- (18) Burke, M. S.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Zou, S.; Boettcher, S. W. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)Hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*(22), 7549–7558. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148>.

CHAPITRE I

Introduction bibliographique

Chapitre I – Introduction bibliographique

Introduction	11
I – Intérêt des nanoparticules NiFe en catalyse	15
I – 1 – Catalyse et nanoparticules	15
I – 1 – 1 – Principe de la catalyse.....	15
I – 1 – 2 – Nanocatalyseurs	15
I – 1 – 3 – Influence des ligands sur la réactivité des NPs métalliques.....	17
I – 1 – 4 – Hétérogénéisation des NPs par dépôt sur un support.....	18
I – 2 – Applications ciblées dans ce projet.....	18
I – 2 – 1 – Synthèse de polyols par hydrogénation des sucres	19
I – 2 – 1 – 1 – Les principaux catalyseurs utilisés	19
I – 2 – 1 – 2 – Le xylose, un substrat d'intérêt	20
I – 2 – 1 – 3 – Nanocatalyseurs NiFe pour l'hydrogénation ciblée du xylose en xylitol	21
I – 2 – 2 – Production de dihydrogène par décomposition de l'eau	22
I – 2 – 2 – 1 – Le dihydrogène, une production remise en cause.....	22
I – 2 – 2 – 2 – Décomposition électrocatalytique de l'eau	22
I – 2 – 2 – 3 – Oxydation de l'eau avec des nanocatalyseurs NiFe.....	23
II – Nanoparticules métalliques	28
II – 1 – Principaux concepts	28
II – 1 – 1 – Nucléation et croissance.....	28
II – 1 – 2 – Stabilisation des nanostructures	29
II – 1 – 3 – NPs bimétalliques et ordre chimique.....	31
II – 2 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe	33
II – 2 – 1 – Relation structure / ordre chimique et composition	33
II – 2 – 2 – Voies de synthèse en solution.....	34
II – 2 – 3 – Focus sur la voie organométallique	38
II – 2 – 3 – 1 – Principe.....	38
II – 2 – 3 – 2 – Application au système NiFe.....	39
Conclusion	44
Bibliographie	45

Introduction

Depuis l'officialisation du terme « développement durable » lors du Sommet de la Terre à Rio de Janeiro (Brésil) en 1992, les sociétés se tournent de plus en plus vers des projets prenant en compte à la fois les contraintes économiques, écologiques et sociétales, afin de répondre aux besoins des générations futures ¹. Malgré une remise en question de la définition du concept de développement durable ², le développement de projets respectant ces trois domaines fondamentaux demeure nécessaire, voire même plus pressant face aux problématiques grandissantes liées à la pollution.

Plus particulièrement, dans la continuité du développement durable, le domaine de la chimie a vu apparaître le concept de « Chimie Verte » ³. Cette chimie s'intéresse à la conception de produits et/ou processus chimiques qui permettent de réduire, voire éliminer, l'utilisation de matériaux dangereux pour la santé comme pour l'environnement ⁴. Elle est gouvernée par douze principes, introduits par Anastas et Warner en 1998 ⁵, à appliquer depuis l'étape de réflexion du processus de formation du produit à l'étape de sa durabilité et dégradation, en passant par la gestion des composés impliqués lors du processus de synthèse (solvant, réactifs, sous-produits, déchets, etc.) et la réduction de la consommation en énergie (Fig. 1).



Fig. 1 : Les Douze Principes de la Chimie Verte

Cette volonté de développer des voies de production plus efficaces, économiquement viables et dans le respect de l'humain et de son environnement, à travers l'instauration des concepts de développement durable et de Chimie Verte, démontre la prise de conscience des problématiques environnementale et économique. En effet, depuis des siècles, l'Homme a su extraire et exploiter les ressources offertes par la Terre, afin d'avancer et de répondre aux besoins d'un monde en perpétuelle évolution. Mais ces ressources naturelles, principalement fossiles (pétrole, gaz, charbon), et donc épuisables, tendent à se raréfier, induisant entre autres une montée de leur prix. Outre cet aspect économique, l'augmentation

continue de la population mondiale, qui devrait atteindre 9,7 milliards d'ici 2050 ⁶, doit aussi être prise en compte puisqu'elle engendre une demande en ressources de plus en plus forte d'années en années.

Pour limiter l'utilisation des ressources fossiles tout en répondant à la demande croissante de l'activité humaine, d'autres ressources fournies par la Nature, renouvelables celles-ci, sont à considérer : on peut évoquer le vent (éolien), le soleil (solaire), la chaleur terrestre (géothermie), l'eau (hydraulique), ainsi qu'une autre ressource de plus en plus prise en compte dans l'industrie : la biomasse. Le terme biomasse (ou bioressource) inclut tous les matériaux organiques naturels, non fossiles. Cela comprend la matière vivante ainsi que les déchets liés à la fin de vie de celle-ci ⁷. La biomasse est par exemple utilisée comme matière première dans les bioraffineries, où elle est convertie en biocarburants (bioéthanol), en plastiques biodégradables, etc. ⁸

La majorité de la biomasse (60-80%) est composée d'hydrates de carbone (ou glucides), dont l'amidon, le sucrose, ainsi que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces trois derniers composés constituent la lignocellulose, un biopolymère présent dans la paroi des cellules végétales ⁹. Après plusieurs réactions chimiques, de nombreux produits à forte valeur ajoutée peuvent être extraits de ce biopolymère dont certaines molécules sont très connues et largement étudiées de nos jours, telles que l'hydroxyméthylfurfural (HMF) et le furfural ¹⁰ (Fig. 2).

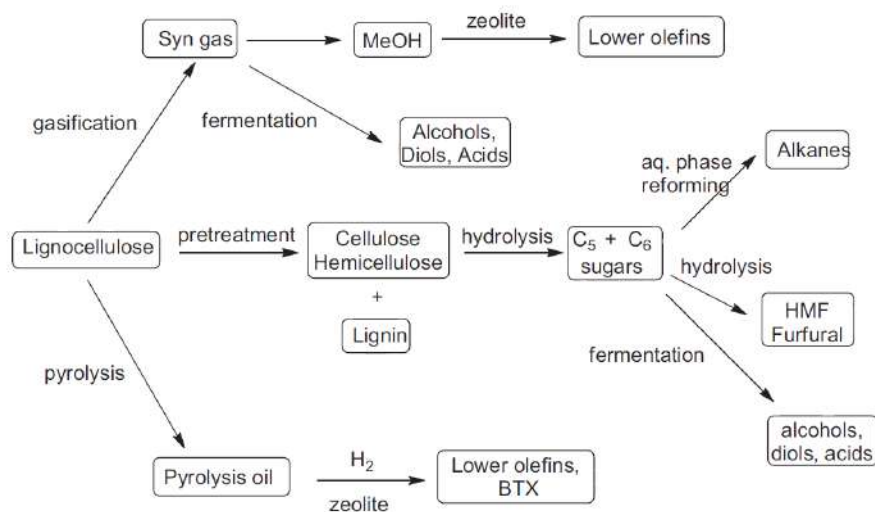


Fig. 2 : Méthodes de conversion de la lignocellulose ⁹

Parmi les autres molécules à forte valeur ajoutée dérivant de la lignocellulose se trouvent les alcools dont les polyols. Les polyols sont utilisés en tant qu'édulcorants sans sucres en raison de leur pouvoir sucrant qui est quasi identique à celui du sucre de table, le saccharose, mais avec un bénéfice santé meilleur. De par ces caractéristiques, l'intérêt pour les polyols est grandissant, d'autant qu'ils peuvent être produits à partir de la biomasse ¹¹. C'est ainsi qu'à partir des sucres extraits de la lignocellulose, il est possible, par fermentation enzymatique (Fig. 2) ou par hydrogénation catalytique, de réduire sélectivement l'aldéhyde présent dans le sucre de départ afin d'obtenir un polyol. L'hydrogénation catalytique d'un sucre en polyol est l'une des deux applications ciblées dans ce travail de thèse.

Outre son utilité en tant qu'agent réducteur pour la transformation de composés chimiques, la molécule de dihydrogène (H_2) présente un autre intérêt dans le contexte de développement durable en tant que carburant et vecteur d'énergie. En effet, cette molécule est considérée comme une alternative durable et renouvelable aux composés fossiles puisqu'elle n'induit, lors de son utilisation, aucune pollution (de la vapeur d'eau essentiellement) ^{12,13} et que son énergie chimique massique est au moins trois fois plus importante que celle des autres carburants de synthèse (142 MJ/kg). Toutefois, pour des raisons économiques ^{14,15}, sa production est actuellement réalisée à 96% à partir de ressources fossiles, et seulement dans une bien moindre mesure à partir de ressources renouvelables (biomasse, solaire, éolien, géothermie, eau). Outre le fait que les ressources fossiles sont épuisables, le problème général lié à leur utilisation est la co-production de dioxyde de carbone (CO_2), difficile à stocker post-production et à utiliser, et par conséquent, contributeur au réchauffement climatique. Le développement de solutions de production de H_2 plus propres est donc requis. Un article de Çelik et Yildiz datant de 2017 évalue chaque méthode de production de H_2 selon les douze principes de la Chimie Verte ¹⁶ (Fig. 3).

Methods	Principles											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Plasma arc decomposition	–	+	N/A	N/A	N/A	–	–	+	N/A	N/A	N/A	N/A
Electrolysis	+	+	–	N/A	N/A	N/A	+	+	N/A	–	N/A	–
Thermolysis	+	+	N/A	N/A	N/A	–	+	+	N/A	N/A	N/A	N/A
Thermochemical water splitting	+	+	–	N/A	–	–	+	–	N/A	N/A	N/A	–
Biomass conversion	–	–	N/A	N/A	N/A	–	+	–	+	N/A	N/A	N/A
Steam reforming	–	–	N/A	N/A	N/A	–	+	+	+	N/A	N/A	N/A
Autothermal reforming	–	–	N/A	N/A	N/A	–	+	+	+	N/A	N/A	N/A
Gasification	–	–	N/A	N/A	N/A	–	+	+	+	N/A	N/A	N/A
Photo-electrochemical method	+	+	N/A	N/A	+	+	+	+	+	–	N/A	–
Hybrid thermochemical water-splitting cycles	+	+	N/A	N/A	N/A	–	+	–	N/A	–	N/A	–
High temperature electrolysis	+	+	N/A	N/A	+	–	+	+	N/A	–	N/A	N/A
Dark Fermentation	–	–	N/A	N/A	N/A	+	+	–	+	+	N/A	N/A
Bio-photolysis	+	+	N/A	N/A	N/A	+	+	–	+	+	N/A	N/A
Photo-fermentation	+	+	N/A	N/A	N/A	+	+	–	+	+	N/A	N/A
Artificial photosynthesis	+	+	N/A	N/A	N/A	+	+	–	+	–	N/A	N/A

Fig. 3 : Evaluation globale des 15 principales techniques de production de dihydrogène selon les 12 principes de la chimie verte (cf. Fig. 1). Les notions suivantes : [N/A], [+] et [–] signifient respectivement [non applicable], [respect] et [non-respect]

16

Bien que l'approche économique et la faisabilité industrielle ne soient pas discutées ici, quelques procédés alternatifs de production de H_2 sont prometteurs, en respectant certains principes, dont le plus important : l'absence d'émission de CO_2 . Ces procédés utilisent principalement l'eau, ressource renouvelable, comme matière première (électrolyse, thermolyse, craquage de l'eau ou décomposition de l'eau, photo-électrochimie, etc.).¹⁴ La production de dihydrogène par électrolyse de l'eau est l'autre application ciblée dans ce projet de thèse, et plus précisément, la réaction anodique d'oxydation de l'eau en dioxygène, étape limitante du processus.

La production des polyols et du dihydrogène, en respectant les aspects économiques et écologiques, requiert des catalyseurs adéquats. La catalyse, phénomène chimique présent depuis toujours dans la Nature et mis en œuvre dans l'industrie chimique pour la production de nombreux composés, a pour but de faciliter et d'améliorer autant que possible la réaction ciblée. Le développement de catalyseurs avec des caractéristiques contrôlées est donc un enjeu majeur afin que la réaction chimique à catalyser conduise sélectivement à la molécule d'intérêt et de façon efficace.¹⁷ Situées à la frontière entre catalyseurs homogènes et hétérogènes, les nanoparticules (NPs) à base de métaux affichent de très

bonnes performances catalytiques grâce à leur surface spécifique élevée augmentant fortement le nombre de sites actifs en surface. Outre celui de leur taille, le contrôle de leur forme, structure et composition est primordial car en dépendent l'exposition des atomes actifs en surface et donc le déroulement de la réaction ¹⁸. Dans ce projet de thèse, le contrôle des caractéristiques des NPs a été réalisé en appliquant la voie de synthèse dite organométallique. Cette méthode utilise des concepts de chimie moléculaire, de coordination et organométallique, dans le but de concevoir des NPs métalliques bien définies ¹⁹.

Ce travail de thèse s'est focalisé sur la synthèse de NPs bimétalliques à partir de deux métaux de transition de la 4^e période, le nickel (Ni) et le fer (Fe). Dans un contexte de développement durable, il est nécessaire de limiter au maximum l'emploi de métaux dit nobles, bien que parmi les plus actifs en catalyse, car aussi parmi les moins abondants et les plus coûteux, d'où ce choix du Ni et du Fe. Par ailleurs, les données de la littérature suggéraient que ces deux métaux seraient de bons catalyseurs pour les deux applications ciblées dans cette thèse, à l'état métallique en ce qui concerne l'hydrogénation des sucres, et sous forme oxyde, pour l'électrocatalyse de la décomposition de l'eau (réaction anodique).

La suite de ce Chapitre I aura pour but d'exposer les concepts et l'état de l'art qui ont permis de mettre en œuvre ce projet de thèse. Premièrement, une présentation du concept de la catalyse, étendu à celui des nanocatalyseurs sera faite. S'ensuivront les applications ciblées dans ce projet, l'hydrogénation des sucres en polyols et l'électrolyse de l'eau, et les antécédents liés à l'utilisation de catalyseurs dont les NPs bimétalliques NiFe pour ces deux réactions chimiques. Deuxièmement, une présentation de la chimie des nanoparticules métalliques sera faite, principalement centrée sur la voie organométallique qui a été adoptée pour la synthèse de nanomatériaux pendant ma thèse, avec un focus particulier sur les NPs composées de Ni et de Fe.

I – Intérêt des nanoparticules NiFe en catalyse

I – 1 – Catalyse et nanoparticules

I – 1 – 1 – Principe de la catalyse

La catalyse est un phénomène chimique très ancien, longtemps utilisé (à travers notamment la fermentation des éléments constitutifs de la bière et du vin) sans vraiment en comprendre le mode de fonctionnement ¹⁷. C'est en 1835 que Berzelius utilisa pour la première fois le terme « catalyse » (provenant du grec « *katalusis* ») pour nommer ce phénomène chimique dans lequel « des combinaisons sont détruites, de nouvelles combinaisons prennent naissance, et tout cela s'effectue sans que le corps qui produit les changements soit altéré » ^{17,20}.

La compréhension de l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique aura pour impact sa généralisation sur le plan industriel. Depuis les années 1950, la catalyse est l'une des plus importantes voies de transformation des composés dans l'industrie chimique, où près de 90% des processus chimiques incluent au moins une étape catalytique ²¹.

Une définition simple de ce phénomène résulte dans l'action d'un catalyseur qui participe à la formation d'un ou plusieurs intermédiaires instables par réaction avec l'un ou plusieurs des réactifs et ce, avec une barrière énergétique de formation plus faible que celle de la même réaction non catalysée. Ceci accélérera (et parfois orientera) la transformation des réactifs en produits. Le catalyseur a l'avantageuse particularité d'être régénéré à la fin de la réaction chimique catalysée : il y a conservation du catalyseur, il n'est pas altéré, ce n'est ni un réactif, ni un produit ^{20,22}. Afin d'évaluer les performances d'un catalyseur pour une réaction donnée, et de comparer son efficacité par rapport à celles d'autres catalyseurs, le « turnover number » (TON, nombre de moles de substrat transformé par mole de catalyseur) et le « turnover frequency » (TOF, nombre de moles de substrat transformé par mole de catalyseur et par unité de temps) peuvent être calculés. La différence entre ces deux valeurs provient du facteur temps, où le TOF correspond au TON par unité de temps ²³.

I – 1 – 2 – Nanocatalyseurs

Deux types de catalyse sont clairement identifiés : soit homogène (réactifs et catalyseurs sont présents dans la même phase), soit hétérogène (le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes, l'exemple de réactifs gazeux et d'un catalyseur solide). En catalyse homogène, les activités et sélectivités des catalyseurs sont généralement élevées et les conditions réactionnelles assez douces mais la récupération et le retraitement du catalyseur sont souvent difficiles. En revanche, de par la facilité de recyclage du catalyseur, la catalyse hétérogène est plus adaptée à la production à l'échelle industrielle même si elle nécessite des conditions assez drastiques pour rendre le catalyseur efficace ²⁰. Une nouvelle catégorie de catalyseurs a émergé dans les trois dernières décennies : les nanocatalyseurs ou catalyseurs nanoparticulaires. Ces composés s'inscrivent à la frontière entre les deux catégories de catalyseurs précédentes. Ils sont à la fois vus comme des catalyseurs hétérogènes compte-tenu de leur composition

qui comprend plusieurs atomes métalliques à l'origine de la formation d'interfaces définies et de leur facilité de recyclage, et comme des catalyseurs homogènes au regard de leurs performances élevées, en termes d'activité et de sélectivité, et aussi de la possibilité de moduler leurs propriétés de surface par modification de l'environnement chimique des atomes métalliques, comme avec les ligands dans un complexe moléculaire ^{24,25} (Fig. 4).

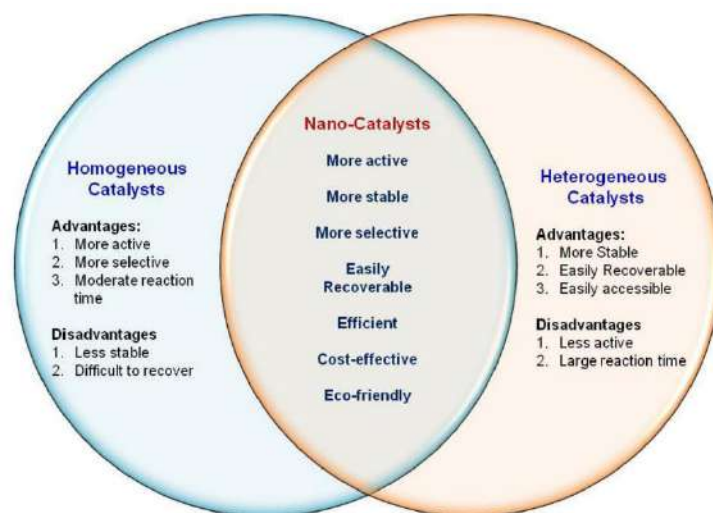


Fig. 4 : Différences entre les catalyseurs homogènes, hétérogènes et nanométriques ²⁵

L'état nanoparticulaire correspond à un état intermédiaire de la matière entre l'état moléculaire et l'état massif, induisant des propriétés uniques, différentes de celles des complexes de métaux et des métaux à l'état massif. Les réactions catalysées par des nanocatalyseurs se déroulant à l'interface solide / réactif, la taille des NPs est un élément clé pour leur performance, car plus celle-ci diminue, plus le rapport surface/volume et donc la surface spécifique augmentent, permettant d'exposer un plus grand pourcentage d'atomes actifs aux réactifs ²⁶.

Parmi les travaux pionniers rapportant l'intérêt d'utiliser des nanoparticules comme catalyseurs peuvent être cités ceux de Rampino et Nord en 1941, qui ont développé des NPs de palladium et platine par réduction de sels métalliques sous H₂ pour la catalyse d'hydrogénation ²⁷. Ces travaux s'appuyaient sur ceux de Paul Sabatier (prix Nobel de Chimie en 1912) dont notamment son étude de la réaction d'hydrogénation des corps gras insaturés catalysée par un catalyseur de nickel finement divisé : le Ni de Sabatier-Senderens ^{28,29}. Les performances élevées constatées en utilisant des NPs de métaux divers, et le large panel de réactions potentiellement concernées ont accéléré leur étude. Concernant les NPs bimétalliques, il a été montré qu'une synergie peut exister entre les deux métaux engagés, faisant apparaître dans la plupart des cas des différences de réactivité et sélectivité par rapport aux NPs monométalliques de référence. Cette synergie est fortement liée à la structure, à la composition et à l'ordre chimique au sein des NPs, ³⁰ d'où actuellement un fort intérêt vis-à-vis de la formation contrôlée et de la caractérisation avancée de NPs bimétalliques pour la catalyse.

I – 1 – 3 – Influence des ligands sur la réactivité des NPs métalliques

Pour pouvoir contrôler les caractéristiques des nanoparticules et ainsi optimiser leurs performances en catalyse, une grande part des méthodes de synthèse de NPs utilise des stabilisants (solvants, ligands organiques, polymères, matériaux inorganiques, etc.) qui, après synthèse, demeurent en partie ou totalité à la surface des NPs voire les englobent ou encore les supportent quand il s'agit d'un matériau inorganique. Si l'effet d'un support inorganique est bien connu^{31–34}, lorsque le stabilisant est un ligand, l'effet sur la réactivité est davantage controversé.

Ainsi, les effets néfastes des ligands sur les performances en catalyse des NPs sont souvent rapportés. Ils sont divisés en deux catégories : la passivation de la surface des nanoparticules rendant celles-ci inactives, et/ou le blocage des sites actifs en surface des particules par gêne stérique³⁵. C'est pourquoi, une étape de recuit thermique ou calcination, après dépôt sur un support inorganique, est habituellement effectuée pour éliminer la partie organique. Toutefois, un changement irréversible des caractéristiques des NPs (dispersion, morphologie, ordre chimique...) peut se produire au cours de cette étape, détruisant potentiellement tous les efforts initiaux pour concevoir des systèmes de NPs contrôlés pour la catalyse.

A l'opposé, des études récentes ont démontré que la construction d'une interface métal-ligand pouvait booster les performances catalytiques de catalyseurs nanoparticulaires, surtout au niveau sélectivité^{35–37}. Cet effet bénéfique peut être classé en trois catégories : les effets stériques (Fig. 5a et b), électroniques (Fig. 5c) et de solubilité (Fig. 5d). Les effets stériques peuvent intervenir sur la sélectivité envers la taille (Fig. 5a) ou la géométrie (Fig. 5b) des réactifs impliqués, bloquant les accès aux substrats non adaptés. Les effets électroniques concernent la polarisation de la surface des NPs à travers la liaison avec les ligands, agissant le plus souvent comme des bases de Lewis, modulant l'adsorption/désorption des réactifs et intermédiaires. Enfin, les effets de solubilité sont liés à l'environnement hydrophile ou hydrophobe créé par les groupements fonctionnels polaires ou apolaires des ligands fixés en surface. Bien entendu, ces effets peuvent s'additionner, rendant le système catalytique plus ou moins performant.

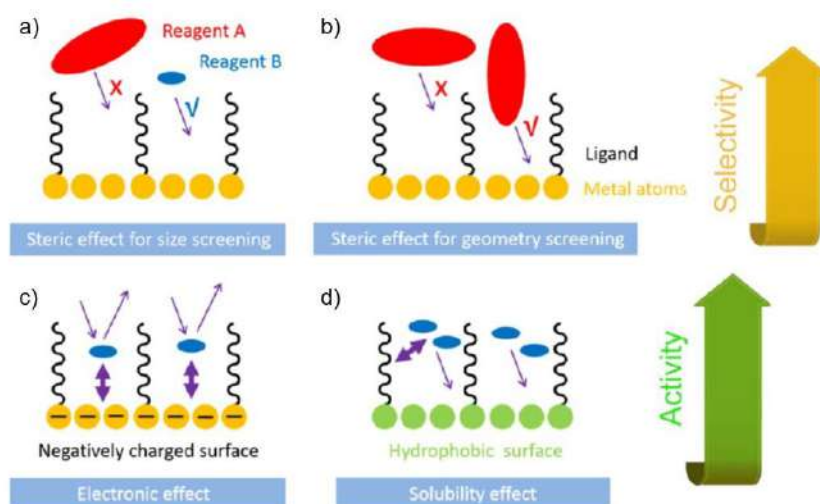


Fig. 5 : Illustration schématique des stratégies possibles (effet stérique, électronique, et de solubilité) pour moduler l'activité et la sélectivité de catalyseurs nanoparticulaires via les ligands de surface³⁵

Le défi est donc de trouver des ligands qui stabilisent efficacement les NPs tout en permettant l'accès à la surface métallique pour permettre la réactivité. C'est un objectif particulièrement difficile à atteindre car les espèces réellement présentes en surface des NPs, leur mode de coordination, et les taux de couverture ne sont pas aussi bien identifiés que dans le cas de complexes moléculaires.

I – 1 – 4 – Hétérogénéisation des NPs par dépôt sur un support

De nombreux exemples en catalyse font état de catalyseurs dits hétérogènes signifiant que des NPs ont été immobilisées sur un support. L'immobilisation des NPs sur un support peut se faire soit par synthèse directe en présence du support soit par imprégnation du support à partir d'une suspension colloïdale de NPs préformées et donc pré-stabilisées par un stabilisant organique. Outre le fait que ce dépôt facilite la récupération du catalyseur et donc permet un recyclage efficace, le support peut aussi jouer le rôle de stabilisant, empêchant l'agglomération des particules, et générant les mêmes effets stériques, et électroniques. Le support peut donc modifier les caractéristiques du catalyseur, sa réactivité, la distribution des produits, la cinétique de la réaction ³⁰.

Un support peut posséder une forte surface spécifique de par sa porosité intrinsèque. Une large variété de supports existe, chacun offrant avantages et inconvénients. On peut citer les matériaux carbonés (fibres et nanotubes de carbone, oxyde de graphène ...), les polymères (polyvinylpyridine, dendrimères ...), les oxydes métalliques (silice (SiO₂), alumine (Al₂O₃), dioxyde de titane (TiO₂)...), ainsi que les matériaux nanoporeux tels que les zéolithes ou les MOFs (metal-organic frameworks), ³⁸ entre autres exemples.

Dans ce projet de thèse, la silice a été choisie pour immobiliser des nanoparticules de NiFe afin de les étudier en catalyse. Ce support est largement utilisé en catalyse hétérogène, que ce soit en réactions d'oxydation (sur le monoxyde de carbone (CO), les alcools, etc.), d'hydrogénation ou de couplage C-C. Quelques caractéristiques clés incluent : la stabilité chimique, thermique et mécanique ; une surface spécifique élevée ; une taille de pores variée ; une capacité d'adsorption élevée ; ainsi qu'un réseau poreux permettant la dispersion et la diffusion de composés métalliques (précurseurs, NPs) et/ou organiques ³⁹. Le dépôt sur silice de nanoparticules NiFe est largement répandu notamment dans l'équipe de l'UCCS-Lille avec laquelle nous collaborons ^{40,41}. Nous avons utilisé la même silice pour immobiliser les NPs préparées par voie organométallique afin de permettre une comparaison directe des résultats.

I – 2 – Applications ciblées dans ce projet

Dans ce projet, deux applications ont été envisagées : la synthèse de polyols par hydrogénation des sucres et la production de dihydrogène par électrodecomposition de l'eau. Cette dernière a été explorée en collaboration avec Thi Quyen Nguyen, doctorante au sein de notre équipe de recherche récemment diplômée ⁴².

L'emploi de catalyseurs bimétalliques NiFe présente un intérêt pour un grand nombre de réactions d'hydrogénation, dont le procédé Fischer-Tropsch (formation d'hydrocarbures par réduction du CO par H₂) et la réaction de méthanation (formation de méthane par réduction sous H₂ des gaz CO ou CO₂) ^{43,44}, mais

aussi un large panel d'autres fonctions chimiques oxygénées ⁴⁵. C'est pourquoi, leur utilisation pour l'hydrogénation des sucres en polyols, et plus précisément du xylose en xylitol, est pertinente. Concernant la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, les catalyseurs NiFe sont performants pour l'étape d'électro-oxydation de l'eau (réaction anodique), en condition basique ^{46,47}.

Cette partie aura ainsi pour but de présenter les concepts de ces deux réactions catalytiques, et de les illustrer par des exemples de la littérature traitant de catalyseurs nanoparticulaires à base de Ni et de Fe.

I – 2 – 1 – Synthèse de polyols par hydrogénation des sucres

Le goût sucré d'un aliment est lié à sa teneur en sucres (ou glucides), dont le plus célèbre est le saccharose (ou sucre) composé d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose reliées entre elles par une liaison glycosidique $\alpha(1-2)\beta$. Mais sa consommation en trop grande quantité peut poser des problèmes de santé (obésité, diabète). C'est pourquoi, des molécules de substitution sont recherchées, les édulcorants. Leur pouvoir sucrant est comparable à celui du sucre de table, le saccharose, mais leur valeur énergétique est plus faible ce qui induit un meilleur bénéfice santé (Fig. 6). Les édulcorants sont intégrés dans de nombreux produits de consommation.

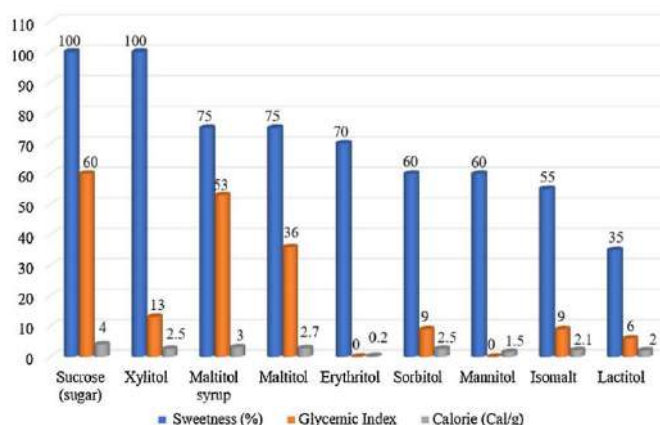


Fig. 6 : Comparaison des caractéristiques du sucrose et des polyols en termes de goût sucré, d'indice glycémique et d'apport en calories ⁴⁸

Les polyols sont des édulcorants synthétisés par hydrogénation de sucres. Un polyol (ou « sugar alcohol », « polyalcohol »), correspond à la forme hydrogénée d'un glucide, suite à la réduction des groupements carbonyles (C=O) en groupements hydroxyles primaires ou secondaires (C-OH), d'où le remplacement du suffixe « -ose » par le suffixe « -itol » (xylose = sucre → xylitol = polyol) ^{11,49}.

I – 2 – 1 – 1 – Les principaux catalyseurs utilisés

La réaction d'hydrogénation des sucres est un processus chimique très important dans l'industrie. Il s'agit d'une réaction catalytique complexe menée sous pression élevée (H_2 , 60-200 bar) dans une gamme de température de 100 à 150°C ^{50,51}. La polarité du solvant (eau et/ou alcools) et la solubilisation du dihydrogène dans la phase liquide sont des facteurs pouvant influencer la réactivité du catalyseur ^{51,52}. Quant au catalyseur, il peut être homogène ou hétérogène. Le Ni métallique (dans la plupart des cas, dit Ni « de Raney ») demeure l'un des plus utilisés mais d'autres catalyseurs sont étudiés, impliquant d'autres

métaux. Peut être cité le Ru, supporté ou non, générant une activité et une sélectivité assez élevées en comparaison d'autres métaux nobles (Pt, Pd, Rh) ^{51,53-68}. Le Cu et le Co ont également été testés ^{67,69,70}. L'utilisation d'un support pour le catalyseur est très répandue pour cette réaction, pour répondre aux exigences de l'industrie : charbon actif ^{63,71,72}, nanotubes de carbone ^{68,73}, silice (SiO₂) ^{74,75}, polymère ^{61,76}, zéolithe ^{64,77,78}, alumine (Al₂O₃) ^{70,79}, et dioxyde de titane (TiO₂) ^{80,81}. Une rapide désactivation des catalyseurs est constatée pour certains d'entre eux. Par exemple, pour les systèmes Ru/Al₂O₃ et Ru/C, des changements structuraux sur le support et un empoisonnement des sites actifs par des sous-produits de la réaction diminuent leur activité ⁸²⁻⁸⁴. De plus, un important relargage est observé pour les catalyseurs au Ni, diminuant fortement le rendement et posant des problèmes de toxicité incompatibles avec une production industrielle ^{84,85}.

I – 2 – 1 – 2 – Le xylose, un substrat d'intérêt

Les sucres sont issus principalement de la biomasse (cellulose, hémicellulose, amidon, etc.), où deux types de sucres sont présents : les hexoses (sucres à 6 carbones) dont le glucose est le plus commun, et les pentoses (sucres à 5 carbones) dont le xylose est le plus commun ⁵⁰. Dans mon projet de thèse, nous nous intéressons à l'hydrogénation du xylose en xylitol (Fig. 7a). Ce dernier est considéré comme une molécule à très forte valeur ajoutée selon « the United States Department of Energy (DOE) », utile dans la production de carburants, de produits chimiques et pharmaceutiques ^{48,86}. Cette réaction se décrit comme ceci (Fig. 7b) : le dihydrogène et le xylose sont adsorbés sur les sites actifs du catalyseur (via la fonction aldéhyde pour le xylose). L'un des atomes d'hydrogène est ensuite transféré sur l'oxygène du groupement carbonyle (C=O) du xylose tandis que le second hydrogène, un hydrure, attaque le carbone du groupement carbonyle (C=O) initial, ce qui produit le xylitol.

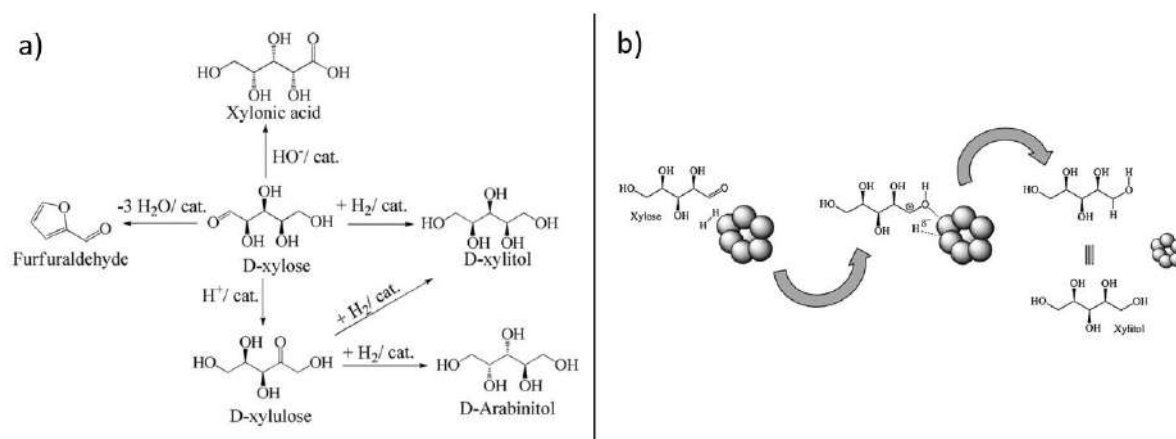


Fig. 7 : a) Hydrogénation catalytique du D-xylose en D-xylitol, b) Panel de molécules pouvant être obtenues à partir du xylose

Dans l'industrie, la production de xylitol est réalisée en trois étapes à partir du xylane ^{75,87}, un polymère de xylose, en présence d'un catalyseur métallique, le Ni de Raney étant le plus connu ⁵³⁻⁵⁵. Contrairement au sorbitol qui est obtenu à partir du glucose avec une sélectivité élevée (environ 90%), le xylose n'est généralement pas totalement converti en xylitol (sélectivité 50-60%) en présence de Ni de Raney, ce qui mène à des étapes coûteuses de purification et de séparation ^{50,51}. Sur la Figure 7a, le produit majoritaire est le D-xylitol mais des sous-produits peuvent se former par des étapes d'isomérisation en milieu acide

(D-xylulose) ou en milieu basique (acide xylonique), ou par déshydratation (furfuraldéhyde ou furfural). Pour améliorer la sélectivité en xylitol, de nombreux métaux nobles ont été testés (Ru, Pd, Pt, Rh), le Ru affichant de bons résultats en termes de conversion et de sélectivité^{57,59,81,88,89}. Cependant, les contraintes économiques et environnementales indiquées précédemment imposent de rechercher des substituts à ces métaux nobles. Des exemples de catalyseurs au Cu et au Co sont rapportés dans la littérature^{90,91}, mais une autre alternative durable est d'améliorer la sélectivité des catalyseurs au Ni en leur associant un autre élément, tel que le Fe. L'utilisation de systèmes bimétalliques NiFe dans l'hydrogénation du xylose sera détaillée dans la partie suivante.

I – 2 – 1 – 3 – Nanocatalyseurs NiFe pour l'hydrogénation ciblée du xylose en xylitol

Comme montré précédemment, l'utilisation du Ni pour catalyser l'hydrogénation des sucres en polyols est très importante, non seulement sur le xylose mais également sur d'autres sucres (glucose, fructose, galactose, maltose, etc.)^{50,92}, ce qui justifie le choix du Ni pour la formation de nanoparticules d'intérêt dans la catalyse ciblée. En revanche, les exemples de nanocatalyseurs bimétalliques à base de Ni, appliqués à l'hydrogénation des sucres, reste peu nombreux. Xia et coll. ont montré que l'ajout de Re (pour un ratio Ni/Re = 1/1) augmentait les performances catalytiques de NPs de Ni, supportées sur charbon actif, pour hydrogéner la fonction carbonyle du xylose⁹³. Pour une réaction conduite à 140°C, sous 20 bar d'H₂, pendant 1h, le rendement en xylitol et le taux de conversion en xylose sont respectivement de 62,7% et 70% pour le catalyseur monométallique au Ni contre 98% et 99% pour le système NiRe. L'amélioration de l'activité et de la sélectivité lors de l'ajout du Re est expliquée par l'amélioration de la dispersion des sites actifs Ni dans l'alliage NiRe formé. Lee et coll. ont étudié l'hydrogénation de la fonction carbonyle de plusieurs composés (propanal, furfural, xylose) en phase aqueuse, avec différents nanocatalyseurs bimétalliques supportés sur alumine, associant un métal noble (Pd, Ru, Pt) et un métal non noble (Ni, Co, Fe) et ils ont observé l'évolution des performances catalytiques⁹⁴. Si sur le xylose, le Ru monométallique reste le meilleur catalyseur, l'ajout de Ni à du Pd ou du Pt améliore l'activité. De façon plus intéressante, l'ajout de Fe au Pd augmente aussi l'activité d'hydrogénation des composés carbonylés, conduisant au meilleur catalyseur bimétallique pour l'hydrogénation du propanal et du furfural, et à l'un des meilleurs pour l'hydrogénation du xylose (quel que soit le ratio métallique). Ceci prouve l'intérêt de développer des systèmes bimétalliques à base de Fe pour l'hydrogénation de la fonction carbonyle, comme dans le xylose. Des travaux récents montrent bien cet effet promoteur du Fe dans un catalyseur bimétallique NiFe pour l'hydrogénation d'un sucre en un polyol, plus spécifiquement avec le xylose^{41,95}. C'est le cas pour Sadier et coll. qui ont comparé les performances de nanoparticules de Ni et de Ni₆₂Fe₃₈ supportées sur silice⁴¹. Les deux systèmes, synthétisés par dépôt précipitation à l'urée (DPU), affichent un arrangement de type cœur-coquille avec un cœur riche en Ni et une coquille riche en Fe, et une taille moyenne de NPs de 5,4 nm. Sous 20 bar d'H₂ et une température entre 50 et 125°C, l'activité catalytique du catalyseur bimétallique est meilleure que celle du catalyseur monométallique. Une étude cinétique effectuée sur plusieurs cycles catalytiques, pour une quantité de xylose dans l'eau comprise entre 3,7 et 11,0 wt%, a montré que les propriétés catalytiques du système NiFe sont plus stables que celles du catalyseur au Ni. Ceci s'explique par l'effet inhibiteur du Fe sur le relargage du Ni en solution, améliorant ainsi sa stabilité chimique et son activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation du xylose. Toutefois, des

changements morphologiques et structuraux sur les NPs sont observés ce qui pose la question de l'évolution des caractéristiques du catalyseur pendant la catalyse. Une autre étude, de Chieffi et coll.⁴⁵, montre aussi qu'un catalyseur bimétallique NiFe (alliage de ratio métallique quasi-équimolaire, tailles des NPs : 25-30 nm), supporté sur carbone présente une activité catalytique en hydrogénation du xylose très élevée (50 bar d'H₂, 150°C, 0,1 mol/L de xylose dans l'eau, rendement et sélectivité > 99%). L'ajout du Fe au Ni, est donc une alternative concrète aux catalyseurs traditionnels (Ni de Raney, Ru). C'est ce que nous avons exploré au cours de cette thèse, en visant le développement de nanocatalyseurs NiFe de composition et ordre chimique variables par voie organométallique.

I – 2 – 2 – Production de dihydrogène par décomposition de l'eau

I – 2 – 2 – 1 – Le dihydrogène, une production remise en cause

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons vu que la production de dihydrogène est principalement réalisée à partir de combustibles fossiles, selon des procédés efficaces et économiquement rentables^{14,15} mais ne s'inscrivant pas dans une démarche de développement durable. L'accent doit donc être mis sur le développement de modes de production durables et efficaces, pour devenir économiquement viables. La décomposition de l'eau (ou « water-splitting ») est une alternative intéressante qui requiert de développer des catalyseurs activables par une source d'énergie (idéalement renouvelable)⁹⁶. Si cette source d'énergie est l'électricité, il est question d'électrolyse de l'eau.

I – 2 – 2 – 2 – Décomposition électrocatalytique de l'eau

La décomposition électrocatalytique de l'eau conduit à l'obtention de dioxygène O₂ et de dihydrogène H₂ selon deux demi-réactions couplées: l'« Oxygen Evolution Reaction » (OER) à l'anode et l'« Hydrogen Evolution Reaction » (HER) à la cathode (Fig. 8)⁹⁷.

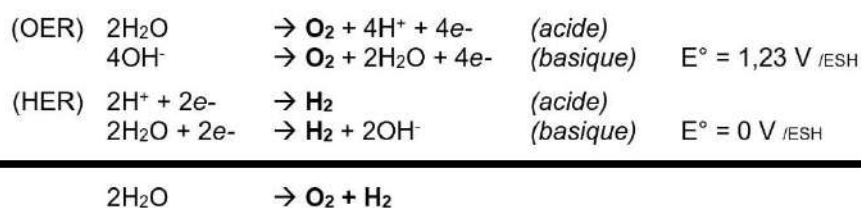


Fig. 8 : Equations des demi-réactions OER et HER en conditions acides et basiques.

La réaction totale de formation de H₂ présente une barrière énergétique supérieure à 0 (ΔG⁰ = 237,13 kJ/mol) ce qui fait qu'elle n'a pas lieu spontanément⁹⁷. De plus, les deux demi-réactions sont lentes, l'OER étant considérée comme l'étape limitante cinétiquement en raison du processus complexe de transfert multi-électrons (couplé aux protons générés sous conditions acides) et de la formation de la liaison covalente conduisant à la molécule de O₂⁹⁸. Pour que l'électrolyse de l'eau ait lieu, il est donc nécessaire d'appliquer une tension supérieure au potentiel thermodynamique de chaque couple. Cette différence de potentiel est appelée surtension (η). Elle apporte l'énergie nécessaire au système pour réaliser la production finale de H₂ à un taux suffisant (mesurée comme le nombre de charges échangées par unité de surface de l'électrode par unité de temps, égale à la densité de courant, en mA/cm²). Plus un

taux élevé est souhaité, plus cette surtension doit être forte. C'est pourquoi, les électrocatalyseurs (« water oxidation catalyst » (WOC) et « hydrogen evolution catalysts » (HEC)) ont pour rôle de faciliter les demi-réactions impliquées afin de rendre efficace la production de dihydrogène à partir de l'eau (taux élevé) et ceci, pour une surtension la plus faible possible ^{99,100}.

Le catalyseur doit faciliter le transfert d'électrons entre les acteurs de la réaction (être conducteur) après leur adsorption à sa surface (réactifs et intermédiaires), et ensuite la désorption des produits résultants. S'agissant de la première demi-réaction, les catalyseurs nanostructurés à base d'oxydes de Ru et d'Ir sont actuellement considérés comme les meilleurs WOC (« water oxidation catalyst ») en solution basique ^{101,102}. Cependant, leur coût élevé et leur faible abondance ne sont pas compatibles avec un développement durable des procédés. De plus, leur stabilité n'est pas optimale en raison d'une suroxydation du RuO₂ et du IrO₂ en RuO₄ et IrO₃ respectivement, diminuant la présence d'espèces actives pour la catalyse ^{103,104}. Ainsi, l'étude de systèmes catalytiques efficaces et robustes, à partir de métaux non-nobles abondants est bénéfique pour répondre aux exigences actuelles économiques et de développement durable. De nombreux catalyseurs à base de métaux de transition de la première série (Mn, Fe, Co, Ni, Cu...), sous forme d'oxyde, hydroxyde et (oxy)hydroxyde métalliques sont développés pour l'oxydation de l'eau ^{105–109}. L'utilisation du Fe et du Ni, métaux connus séparément comme électrocatalyseurs actifs et stables pour l'OER en condition basique ¹¹⁰, dans des catalyseurs bimétalliques pour ce type d'application sera décrite dans la partie suivante.

1 – 2 – 2 – 3 – Oxydation de l'eau avec des nanocatalyseurs NiFe

L'étude des catalyseurs à base de NiFe (incluant oxydes et (oxy)hydroxydes) pour la réaction OER est en développement en raison de leurs caractéristiques (faible coût, forte abondance) et de leur performance élevée, surtout en milieu basique ^{46,47,111,112}. A noter, bon nombre de catalyseurs OER NiFe décrits dans la littérature concernent des films minces ^{47,112–116}. Si ces études ont pu mettre en évidence le bénéfice que peut apporter l'association entre Ni et Fe, les catalyseurs nanoparticulaires NiFe sont des catalyseurs de choix en comparaison aux films minces car ils exposent un nombre plus important de sites actifs, d'où leur étude récente.

En 2019, Manso et coll. ont rapporté la synthèse d'oxydes de NiFe présentant différents ordres chimiques, tous synthétisés selon une méthode de décomposition thermique de précurseurs organométalliques ¹¹⁷. Le contrôle de l'ordre chimique a été obtenu via des procédures spécifiques : (i) des NPs de type oxyde mixte par mélange simultané des précurseurs métalliques dans le milieu réactionnel ; et (ii) des NPs cœur-coquille NiOx-FeOx et FeOx-NiOx, synthétisées en deux étapes : d'abord le cœur puis la coquille (Fig. 9).

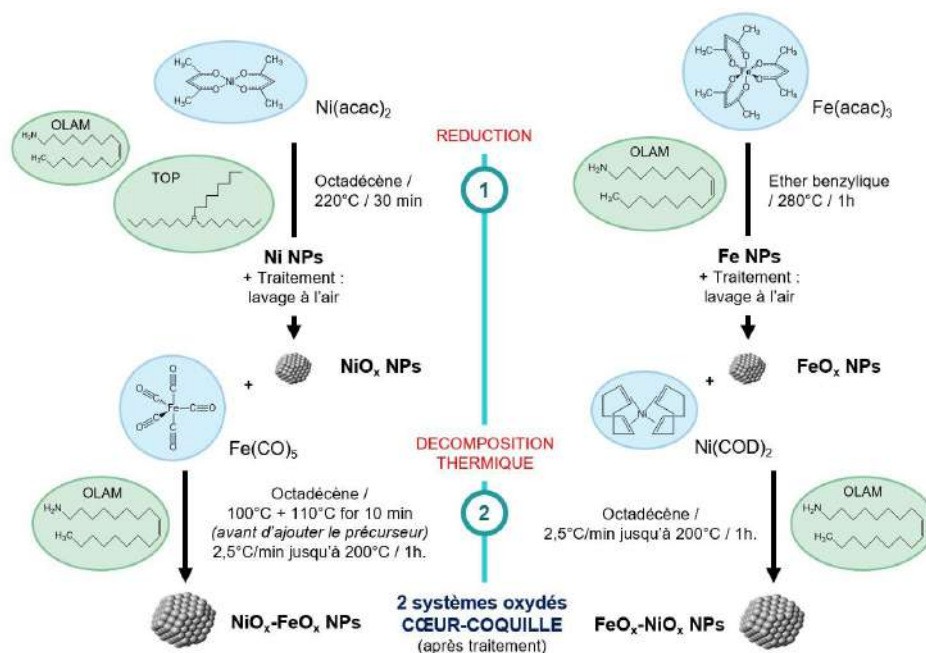


Fig. 9 : Synthèses de NPs cœur-coquille : $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ et $\text{FeO}_x\text{-NiO}_x$ développées par Manso et coll.¹¹⁷.

En fin de synthèse, le Ni contenu dans le cœur des NPs cœur-coquille $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ diffuse vers la coquille (NPs alors notées $\text{NiO}_x\text{-NiO}_x/\text{FeO}_x$, Fig. 10a). En revanche, la coquille NiO_x des NPs cœur-coquille $\text{FeO}_x\text{-NiO}_x$ est plutôt fine, organisée en îlots sur le cœur FeO_x , cristallin, limitant par conséquent la diffusion du Ni dans le cœur des NPs (notées $\text{FeO}_x\text{-NiO}_x$, Fig. 10b), et les NPs d'oxyde mixte sont homogènes (NPs notées $\text{NiO}_x/\text{FeO}_x$).

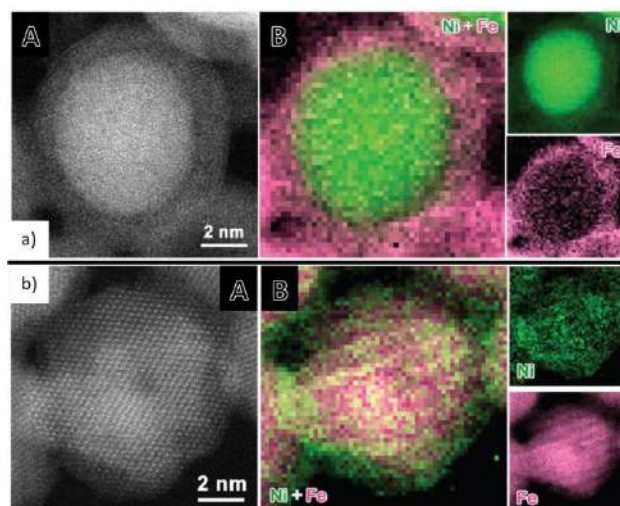


Fig. 10 : Observation des nanoparticules cœur-coquille a) $\text{NiO}_x\text{-NiO}_x/\text{FeO}_x$ de diamètre moyen $16,8 \pm 2,0$ nm et b) $\text{FeO}_x\text{-NiO}_x$ de diamètre moyen $9,8 \pm 1,6$ nm, avec respectivement : A = des images HAADF-STEM présentant a) une NP amorphe et b) une NP composée d'un cœur cristallin et d'une coquille fine amorphe et B = une cartographie EELS de la NP en A montrant la localisation du Ni (vert), et du Fe (rose) a) indiquant une morphologie cœur-coquille mixte $\text{NiO}_x\text{-NiO}_x/\text{FeO}_x$ avec un ratio Ni/Fe dans la coquille de 0,39 et b) confirmant la structure cœur-coquille¹¹⁷

En termes d'activité, les NPs cœur-coquille mixte $\text{NiO}_x\text{-NiO}_x/\text{FeO}_x$ affichent la plus élevée pour l'OER en solution basique comme en témoignent la surtension la plus faible (Fig. 11) et la valeur de TOF la plus

élevée, en comparaison avec les NPs cœur-coquille FeOx-NiOx, alliage NiOx/FeOx et les NPs monométalliques FeOx et NiOx.

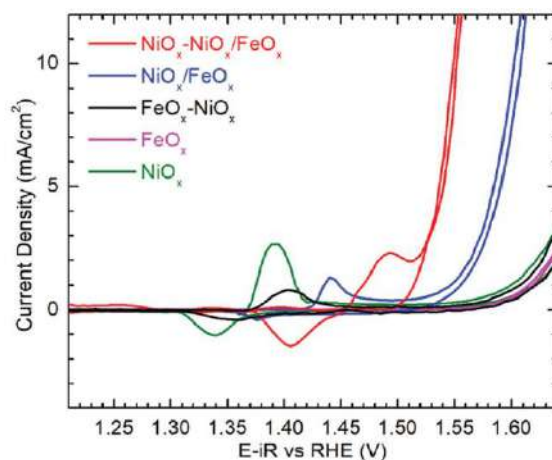


Fig. 11 : Courbes de voltampérométrie cyclique (CV) des catalyseurs nanoparticulaires (KOH 1M, vitesse de 10 mV/s): cœur-coquille mixte NiOx-NiOx/FeOx (rouge), alliage NiOx/FeOx (bleu), cœur-coquille FeOx-NiOx (noir), FeOx (rose) et NiOx (vert)¹¹⁷

La stabilité de ces nanocatalyseurs a été étudiée par chronopotentiométrie (CP) pendant 2h (KOH 1M, densité de courant : 10 mA/cm²). Les résultats montrent une meilleure stabilité pour le système cœur-coquille Ni-Fe de par une faible variation de la valeur du potentiel (5,4 mV/h) par rapport à l'alliage (10,9 mV/h), au cœur-coquille Fe-Ni (34,2 mV/h), et aux NPs monométalliques Fe (24,2 mV/h) et Ni (26,2 mV/h). Cette synergie entre les deux métaux dans le système NiOx-NiOx/FeOx, en rapport avec la structure, la morphologie, et l'environnement chimique d'un système 3D propre aux NPs, montre l'importance de la nanostructuration.

Deux autres exemples de NPs NiFe sont exposés dans les travaux de Qiao et coll. en 2019¹¹⁸ et Gatard et coll. en 2020¹¹⁹. Pour le premier exemple, des nanocubes (NCs) mésoporeux d'oxyde de NiFe (NiFeO, ratio Ni/Fe = 3/2), de structure spinelle, ont été synthétisés par une pyrolyse directe de nanocubes monométalliques d'hexacyanoferrate de nickel (NiHCF) à l'air à différentes températures (300°C, 400°C et 500°C). Le meilleur catalyseur est celui formé à 400°C. Ce système NiFeO-400 (taille moyenne : 60 nm), présente en solution basique une faible surtension (240 mV) pour la densité de courant de référence (10 mA/cm²), une faible pente de Tafel (41 mV/dec) ainsi qu'une valeur de TOF de 0,093 s⁻¹ à une surtension de 250 mV. Sa stabilité a été étudiée sur une période de 100h à une surtension de 300 mV, sans perte significative d'activité OER. Dans le deuxième exemple, ce sont des systèmes NiFe et NiFe@Ni (structure cfc, taille moyenne : 17-18 nm)¹²⁰, qui ont été testés pour la réaction OER. Le système NiFe@Ni présente une surtension de 330 mV à la densité de courant de 10 mA/cm² en solution de KOH 1M.

Un autre exemple, de Gu et coll., a été publié en 2021¹²¹. L'article étudie le lien entre l'état de surface du catalyseur NiFe, après une régulation de la structure de surface par une approche d'oxydation et/ou de réduction thermique, et ses performances catalytiques en OER. La préparation des NPs commence par la réduction à l'hydrazine d'une solution aqueuse de nitrates de Fe et Ni (ratio Ni/Fe = 3/1). Ce « pré-catalyseur » (FeNi-P, où le « P » signifie « pré ») va subir ensuite différents traitements (Fig. 12) menant à quatre catalyseurs d'états de surface différents : FeNi-O, FeNi-H, FeNi-O/H et FeNi-H/O.

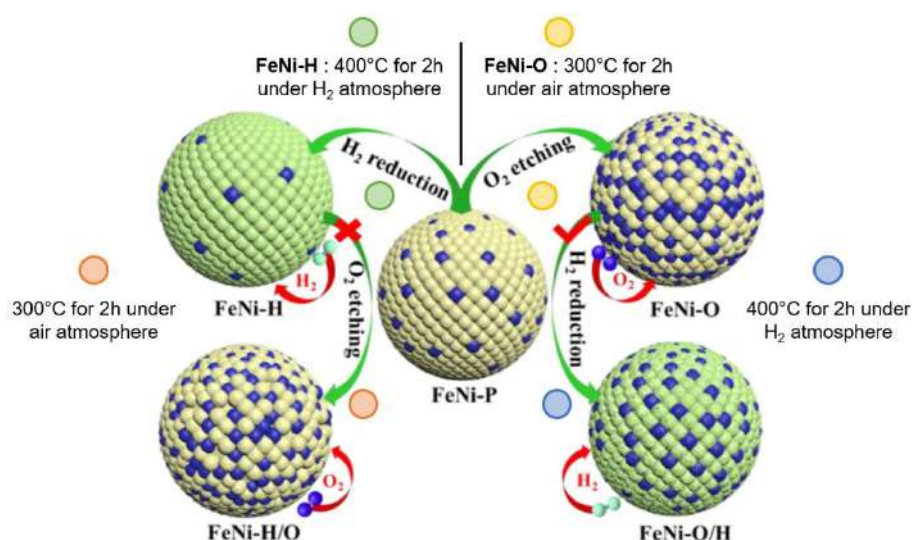


Fig. 12 : Synthèse schématique des nanoparticules à base de NiFe à partir du « pré-catalyseur » FeNi-P ¹²¹

Les performances en OER de tous ces systèmes, ont été évaluées après dépôt sur une électrode de carbone vitreux. La meilleure activité revient au système FeNi-O/H (taille de particules : 120 nm) avec une surtension de 230mV pour une densité de courant de 10 mA/cm², soit 60 et 90 mV plus faible que les deuxième et troisième meilleurs catalyseurs, FeNi-H et FeNi-O respectivement (Fig. 13a). Le catalyseur FeNi-O/H affiche une faible pente de Tafel (48,2 mV/dec) (Fig. 13b) ainsi qu'une excellente stabilité catalytique après 1000 cycles de polarisation (Fig. 13c et d). Par différentes techniques spectroscopiques ainsi que par des mesures électrochimiques poussées, l'importance de la synergie entre les oxydes métalliques et le métal réduit en surface a été montrée. Une surface mixte est bénéfique pour l'OER, contrairement à une surface totalement oxydée ou totalement réduite (état métallique).

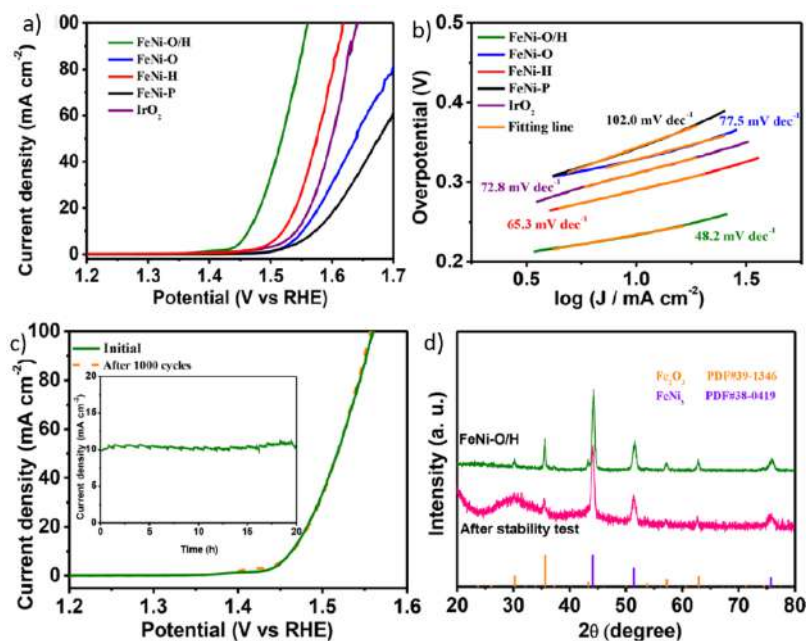


Fig. 13 : a) Courbes de polarisation et b) pentes de Tafel pour les systèmes FeNi-O/H, FeNi-O, FeNi-H, FeNi-P et IrO₂ (catalyseur commercial) ; c) courbes de polarisation et d) diagrammes DRX du système FeNi-O/H avant et après 1000 cycles d'un test de stabilité (courbes de chronoampérométrie du système FeNi-O/H dans une solution de KOH 1M à une surtension de 230 mV)¹²¹

Ces exemples montrent que l'intérêt des NPs NiFe comme catalyseurs pour la réaction OER croît, et que des résultats de plus en plus prometteurs sont rapportés dans la littérature, en comparaison aux catalyseurs à base de Ru et de Ir. Le contrôle des caractéristiques des particules, l'étude de la surface, la cristallinité des systèmes, la taille des particules sont des aspects à prendre en compte dans la conception d'un catalyseur pour accroître sa performance.

Au vu de ces exemples et compte tenu de l'expertise de l'équipe en synthèse de NPs bien contrôlées, en collaboration avec Dr. Thi Quyen Nguyen nous avons développé des systèmes de NPs à base de NiFe oxydé pour leur évaluation dans l'électro-oxydation de l'eau (OER). Mon rôle a été de synthétiser des lots de NPs NiFe de caractéristiques différentes, tandis que Dr. Thi Quyen Nguyen a préparé les matériaux pour les tester. L'objectif était de disposer de NPs de taille bien inférieure à celles étudiées dans la littérature mais tout aussi bien caractérisées en termes de morphologie et ordre chimique, ce qui était un réel défi.

II – Nanoparticules métalliques

II – 1 – Principaux concepts

Les nanoparticules métalliques sont des entités composées d'un ensemble d'atomes métalliques avec une taille à l'échelle du nanomètre (1-100nm) ^{30,122}. Pour créer des nanoparticules, deux approches existent : l'une dite « Top-Down » ou approche descendante et l'autre dite « Bottom-Up » ou approche ascendante ¹²³ (Fig. 14). La première approche consiste à partir de l'état massif pour obtenir, via une technique de broyage en mécanosynthèse par exemple ¹²⁴, des objets de taille nanométrique ; c'est une méthode qualifiée de mécanique. La deuxième approche quant à elle part de l'état moléculaire pour obtenir un état nanoparticulaire. Cette approche est plus adaptée pour obtenir des NPs de paramètres contrôlés.

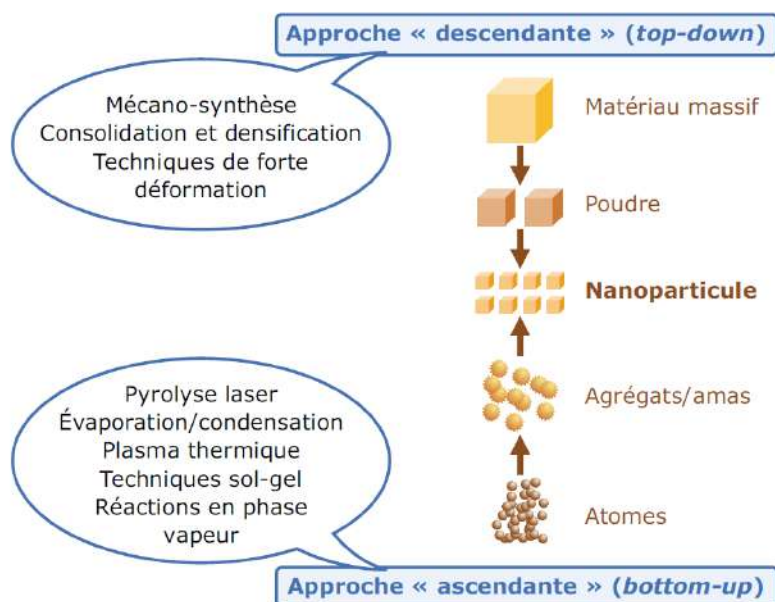


Fig. 14 : Les deux approches pour la formation de nanoparticules : « top-down » et « bottom-up » ¹²³

II – 1 – 1 – Nucléation et croissance

Pour toutes les techniques de synthèse par approche « Bottom-Up » : synthèse en micelles inverses, réduction de sels métalliques, décomposition et/ou réduction de complexes métalliques, synthèse par faisceau d'ions/clusters moléculaires, etc. ^{30,125} ; la formation de NPs métalliques se divise en deux étapes importantes, plus ou moins distinctes : la nucléation et la croissance.

La nucléation est un modèle thermodynamique décrivant la formation d'une nouvelle phase, les nucléi, des germes de quelques atomes, comme point de départ de la formation des particules ¹²⁶. Cette étape de nucléation est décrite comme un modèle théorique, d'abord par Becker et Döring dans les années 30, la « classical nucleation theory » (CNT) ¹²⁷, puis par LaMer dans les années 50 en la retranscrivant à la synthèse de NPs ¹²⁸. D'autres modèles théoriques sont venus les compléter, mais le modèle de LaMer reste le plus communément utilisé.

Selon ce modèle, le mécanisme de formation des NPs peut être décrit comme montré sur la Figure 15. Dans le milieu réactionnel, après réduction et/ou décomposition d'un précurseur métallique, des atomes sont libérés (phase I), diffusent en solution et lorsque leur concentration est suffisante ($> C_{min}$), des nucléi stables se forment. La concentration en atomes dans le milieu chute alors brutalement (phase II). Lorsqu'elle est redevenue inférieure à C_{min} , la phase de nucléation s'arrête et les atomes libres présents en solution contribuent à la croissance des nuclei en particules. Leur concentration se stabilise ensuite signifiant clairement la fin de la nucléation et le début de la croissance (III).

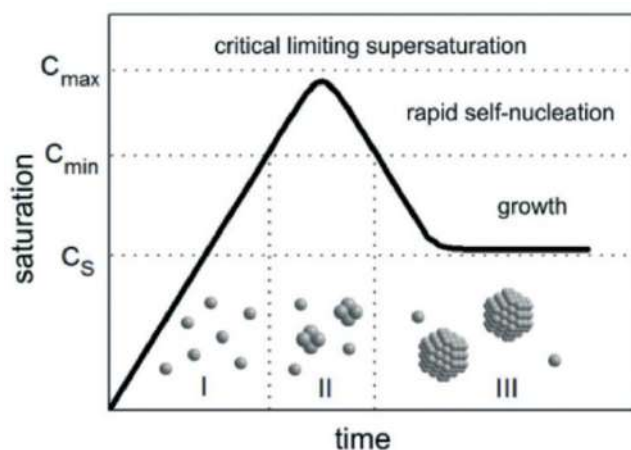


Fig. 15 : Principe de la formation de NPs en fonction du mécanisme de LaMer, dérivé de la CNT. La courbe qualitative (théorique) décrit la concentration en nuclei en fonction du temps¹²⁶

Cependant, le modèle de LaMer ne permet de prédire l'évolution de la distribution en tailles des NPs que si les étapes de nucléation et croissance sont réellement séparées dans le temps (phase II très rapide), et à condition qu'aucun phénomène de coalescence ou mûrissement d'Ostwald ne se produise.

Il est important de définir les termes : agglomération, agrégation, coalescence, et mûrissement d'Ostwald. Agglomération et agrégation correspondent à l'assemblage de particules, plus ou moins fortement liées entre elles sans toutefois qu'elles fusionnent¹²⁹. C'est un état *a priori* réversible. En revanche, la coalescence (fusion d'agrégats en un objet unique) est irréversible. Le mûrissement d'Ostwald quant à lui correspond à une redistribution des atomes entre NPs, de façon à ce que l'édifice le plus stable soit finalement majoritaire dans le milieu¹³⁰ : les plus petites particules se dissolvent et sont « consommées » au fur et à mesure que les plus grosses augmentent en taille. Ce phénomène est parfois favorisé par les ligands présents dans le milieu réactionnel. Dans les deux cas (coalescence et mûrissement d'Ostwald), la concentration en particules diminue et leur taille augmente et il est difficile d'estimer leur contribution à la distribution en taille de la population finale de NPs.

II – 1 – 2 – Stabilisation des nanostructures

La stabilisation de l'état nanoparticulaire est un point essentiel à prendre en compte afin d'éviter l'agrégation suivie de coalescence des particules formées pouvant conduire à un état massif, et ainsi préserver les caractéristiques des nanoparticules : composition, cristallinité, forme, taille, et chimie de surface¹³¹. Dans une NP, il y a une différence de stabilité entre les atomes de cœur et ceux de surface,

ces derniers étant moins stables du fait de leur sous-coordination. De plus, plus la taille des NPs est faible, plus le pourcentage d'atomes de surface augmente, augmentant cette instabilité ¹²². Compte tenu de cette instabilité intrinsèque et des forces attractives qui s'exercent entre NPs (de Van der Waals, électrostatique et/ou magnétique), leur agrégation est thermodynamiquement favorisée.

Pour empêcher l'agrégation des particules, des forces de répulsion doivent être développées, par la stabilisation électrostatique et/ou stérique des particules ¹²⁶. Le modèle DLVO, du nom de ses inventeurs (Derjaquin, Landau, Verwey, Overbeek) est une théorie sur la stabilité colloïdale, dont l'hypothèse principale est que la force d'interaction totale entre deux particules ou deux surfaces est la somme des forces attractives de Van der Waals et répulsives électrostatiques (EDL = electric double layer) (Fig. 16). Considérant que ce travail de thèse concerne des synthèses de NPs en milieu organique, peu polaire, cette théorie, bien qu'utile dans la compréhension du phénomène de stabilisation, peut être ici écartée. On s'intéressera plutôt à la stabilisation stérique compte-tenu de l'utilisation de stabilisants encombrants.

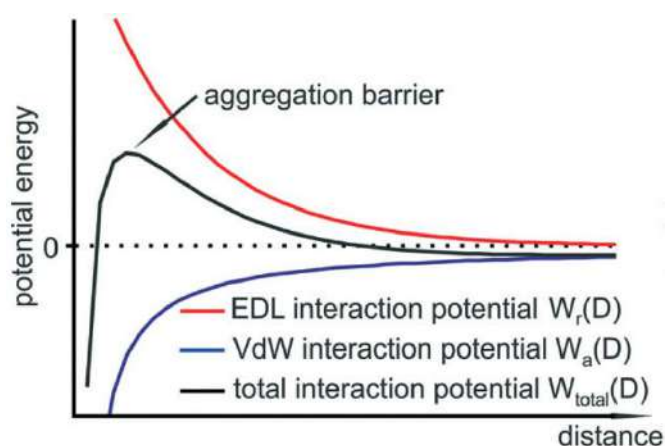


Fig. 16 : Diagramme des potentiels électrostatiques, de Van der Waals, et total de deux NPs en interaction en fonction de la distance qui les sépare ¹²⁶

La stabilisation stérique repose sur l'utilisation de stabilisants volumineux (ex : polymères ou tensioactifs tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP), le polyéthylène glycol (PEG), le poly (oxyde de phénylène) (PPO), etc.) créant une couche protectrice à la surface des particules et augmentant l'énergie d'activation nécessaire à la coalescence des NPs. Cet effet répulsif dépend de nombreux paramètres : température du milieu, concentration et solubilité des stabilisants dans le milieu, encombrement stérique, force d'interaction stabilisant/métal ainsi que de la qualité de couverture de la surface des NPs ¹³². Un autre aspect à considérer est l'apport d'un stabilisant sur la dispersion des NPs. Dans les solvants organiques, des ligands à longues chaînes carbonées ou contenant une fonction aromatique permettent une meilleure dispersion des NPs. Noter également que la coordination d'un stabilisant/ligand à la surface des NPs métalliques peut être considérée similaire à la coordination d'un ligand dans les complexes moléculaires ¹³². Complétant alors la coordinence des atomes de surface, les ligands contribuent à stabiliser les NPs. Une grande variété de ligands organiques plus ou moins sophistiqués (thiols, amines, acides carboxyliques, phosphines, phosphites, carbènes, mélange de ligands, etc.) peut être utilisée dans ce but.³⁶

La complexité du contrôle de la stabilité d'un système nanoparticulaire s'accroît avec l'utilisation de deux métaux dont le comportement en solution en présence de stabilisants peut varier selon les propriétés propres à chaque métal. Les stratégies de synthèse de matériaux bimétalliques sont discutées ci-après.

II – 1 – 3 – NPs bimétalliques et ordre chimique

L'intérêt des NPs bimétalliques est de disposer d'objets de taille nanométrique dont les propriétés chimiques et physiques peuvent être contrôlées par le choix des deux métaux engagés, la composition ou ratio entre ces métaux et aussi l'ordre chimique (alliage ou ségrégré)^{30,133}. L'assemblage de deux métaux peut conduire à un effet synergique ou de coopération¹³⁴. Les propriétés des NPs bimétalliques peuvent différer des propriétés intrinsèques de NPs monométalliques de chaque métal.

On identifie quatre principaux types d'arrangements atomiques pour des NPs bimétalliques : les NPs cœur-coquille dont le cœur et la coquille sont constitués de deux métaux différents, plus ou moins strictement ségrégrés¹³⁵ (Fig. 17A) et les NPs dites Janus comportant deux parties différentes juxtaposées, chacune d'un métal (Fig. 17B), les NPs alliées (alliage ordonné ou statistique) (Fig. 17C), et les NPs multicouches dites « onion-like » (Fig. 17D). D'autres arrangements bimétalliques plus sophistiqués peuvent s'ajouter à cette liste (la structure « crown-jewel » (un atome métallique situé sur une position spécifique contrôlée à la surface), la structure bimétallique creuse)¹³⁶.

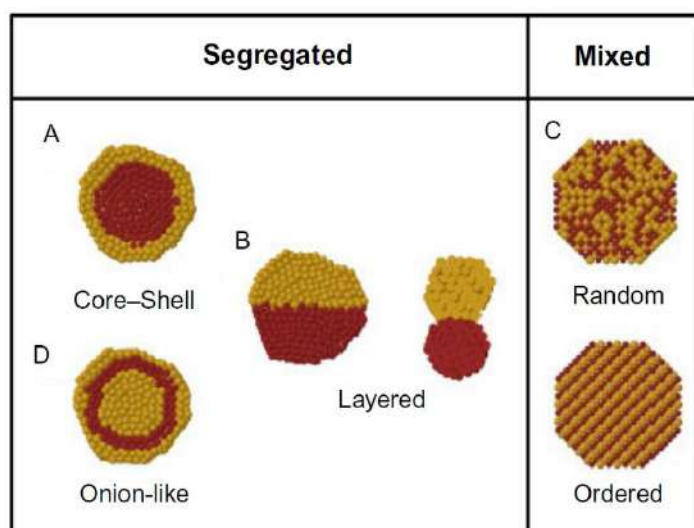


Fig. 17 : Les types d'arrangement atomique bimétallique³⁰

Selon Ferrando et coll.¹³⁷, le degré de ségrégation ainsi que l'ordre chimique peut dépendre de nombreux facteurs : les forces de liaisons relatives entre les deux types d'atomes métalliques engagés comparativement à celles des éléments purs (une liaison hétérogène forte conduira à un mélange des métaux, sinon il y aura ségrégation) ; les énergies de surface des deux types d'atomes (faible énergie → localisation en surface → coquille) ; les tailles atomiques relatives (atome de faible rayon atomique → localisation au cœur → faible contrainte stérique) ; la force de liaison avec l'environnement (solvant, support, stabilisant, réactifs de synthèse) ; les effets électroniques/magnétiques spécifiques des métaux engagés. Ces facteurs interviennent en grande partie lors de la synthèse des NPs, mais leur prise en compte suppose que le système soit à l'équilibre.

L'obtention de NPs bimétalliques parfaitement contrôlées requiert une bonne compréhension du comportement des deux métaux et la détermination des paramètres de synthèse en fonction de l'arrangement ciblé ¹³⁶. Certaines méthodes de synthèse sont similaires à celles utilisées pour préparer des NPs monométalliques, la complexité provenant de l'ajout d'un second métal dans le milieu. On peut citer la réduction chimique ou la décomposition thermique de deux précurseurs métalliques, la radiolyse (radiation/réduction par rayons γ) ou la sonochimie (réduction par ultrasons) ¹³⁸. La réduction simultanée (ou co-réduction) des deux précurseurs, conduira à un alliage et leur réduction successive, à un édifice cœur-coquille. En effet, si un précurseur présente une cinétique de réduction plus rapide que l'autre, il fournira les atomes du cœur tandis que les atomes de l'autre métal seront déposés en surface ¹³⁹. Une autre manière de synthétiser des NPs bimétalliques est la synthèse dite « templated » ou « seed-growth ». Il s'agit d'une synthèse en deux étapes : des NPs monométalliques sont d'abord préparées, puis utilisées comme germes pour le dépôt d'un autre métal à leur surface. Cette méthode est communément utilisée pour synthétiser des systèmes cœur-coquille, multi-couches ou ségrégées en deux zones comme les NPs « dumbbell » ¹⁴⁰. Une autre méthode de synthèse pour accéder à des NPs cœur-coquille est basée sur la transmétallation. Ceci consiste à utiliser des NPs monométalliques comme agent réducteur pour la réduction d'un précurseur du métal à déposer à leur surface. Les atomes oxydés sont relargués dans le milieu réactionnel et remplacés en surface par les atomes réduits du second métal, sans grand changement de la taille des NPs (phénomène dit galvanique) ^{141,142}.

II – 2 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe

Le Fe et le Ni sont des métaux de transition de la 4^e période, appartenant au groupe des métaux non nobles, comme le Mn, le Co, le Cu. Le Fe présente des propriétés magnétiques différentes de celles du Ni : l'aimantation à saturation à 4K pour le Fe est de 217,6 A.m²/kgFe (= 2,2 μ_B), soit environ quatre fois supérieure à celle du Ni qui est égale à 55,1 A.m²/kgNi (= 0,6 μ_B)¹⁴³. Le Fe présente aussi un rayon atomique plus grand (0,126 nm) que celui du nickel (0,124 nm)^{144,145}. Ces deux métaux sont oxophiles (le fer plus que le nickel) et doivent être manipulés en atmosphère inerte, en boîte à gants par exemple, si l'on souhaite préserver un état métallique zérovalent. Les énergies de surface pour l'atome de Fe en structure cc sont égales à 0,98, 1,27 et 1,80 J/m² pour les facettes (110), (100) et (211) respectivement. Pour le Ni adoptant la structure cfc, elles sont plus élevées : 2,37, 2,43 et 2,01 J/m² pour les facettes (110), (100) et (111) respectivement^{146,147}.

II – 2 – 1 – Relation structure / ordre chimique et composition

Différentes phases (α – cc/cubique centrée, et γ – cfc/cubique face centrée) sont identifiées pour les systèmes NiFe, en fonction de la teneur en métaux et de la température, comme le montre notamment le diagramme de phase simplifié de Hanson et Freeman présenté dans l'article de Bradley et coll. en 1937¹⁴⁸. D'autres diagrammes^{149,150} affichent l'étude d'une nouvelle phase Ni₃Fe (awaruite), de structure cubique face centrée (Fig. 18). La miscibilité de ces deux éléments n'est néanmoins rapportée que pour des températures élevées, et donc difficile à retranscrire pour des synthèses réalisées en conditions de température plus douces.

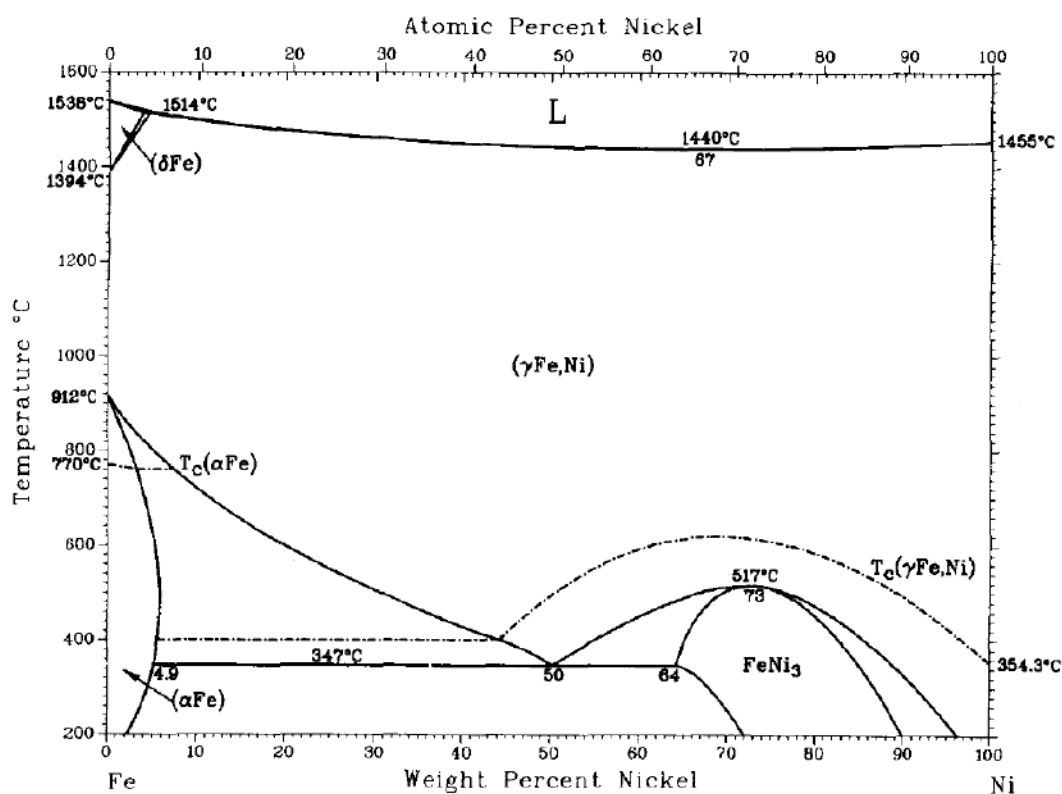


Fig. 18: Diagramme d'équilibre de phases NiFe selon Swartzendruber¹⁴⁹

Dans le domaine d'existence de la phase γ (cfc), la loi de Vegard s'applique : l'augmentation de la teneur en Ni dans la maille cfc entraîne la diminution du paramètre de maille de l'alliage Ni₁Fe₁ initial ^{151,152}. Ceci en raison en partie d'un rayon atomique pour le Ni plus faible que pour le Fe (*cf.* rayon atomique précisé plus haut) ¹⁴⁴.

Par ailleurs, à l'échelle nanométrique, les frontières entre les différents domaines peuvent varier et de nouvelles phases ou ordres chimiques peuvent être attendus. Ainsi, dans un travail de Meng et coll ¹⁵³, où l'ordre chimique entre le Ni et le Fe en fonction de la composition a été étudié par DFT et simulation Monte Carlo, un nouvel arrangement dit « quasicore-shell » (QCS), différent de l'organisation cœur-coquille conventionnelle, a été prédit. L'ordre chimique dans cet arrangement dépend de deux paramètres principaux : le nombre de coordination (NC) (Fe : 8 NC, et Ni : 12 NC) et la taille des atomes métalliques (Fe : 0,126 nm et Ni : 0,124 nm). Le Ni va préférentiellement se placer au cœur et le Fe en surface. Plus précisément, une première phase va voir le Fe progressivement compléter la surface des NPs bimétalliques et le Ni le cœur, puis une fois la coquille formée en surface, une deuxième phase verra le Fe se mélanger avec le Ni pour former un alliage homogène au cœur. Cet arrangement, également prédit par une autre étude DFT sur de petites NPs ¹⁵⁴ a été plus ou moins obtenu expérimentalement avec la démonstration d'un gradient de concentration du cœur de Ni vers la surface de Fe ¹⁵⁵.

II – 2 – 2 – Voies de synthèse en solution.

De nombreux travaux décrivent la synthèse de NPs NiFe en solution. Une synthèse des données de la littérature est exposée ci-après permettant une vision générale de ce que l'on peut trouver sur ces systèmes bimétalliques (voir le Tableau 1 pour compléments d'informations).

Bien que les techniques de synthèse de NPs NiFe soient nombreuses et diverses, les nano-objets qui en résultent ne présentent pas tous des caractéristiques contrôlées. Concernant l'arrangement atomique au sein des NPs, c'est l'organisation de type alliage qui ressort très souvent, avec des phases structurales suivant en grande partie le diagramme de phase de l'alliage NiFe massif. C'est le cas par exemple des NPs préparées par Moghimi et coll. par électrodéposition ¹⁵⁶ et pour celles préparées par Liu et coll. par réduction en conditions hydrothermales ¹⁵⁷. La phase FeNi₃ est aussi obtenue, notamment lors de la réduction de sels métalliques par l'hydrazine ¹⁵⁸. Des NPs riches en Ni, de structure cfc, sont également très souvent rapportées. Ces phases peuvent être obtenues par mécanochimie ¹⁵⁹, par la méthode polyol ¹⁶⁰, ou par une méthode sol-gel suivie d'une réduction sous dihydrogène à 500°C ¹⁶¹. Mais des arrangements ne respectant pas strictement le diagramme de phase sont aussi observés. Ainsi la phase cfc est rapportée pour un taux de Ni de 50 at% ¹⁶². Concernant la taille des NPs, celle-ci est généralement de l'ordre de la dizaine, voire de la centaine de nanomètres, avec une distribution en tailles large et des formes aléatoires. Ainsi, par la technique de micelles inverses, des nano-sphères irrégulières de diamètres 90-600 nm ¹⁶³, ou des NPs sphériques ou en forme de bâtonnet de 4-12 nm ¹⁶⁴ ont été obtenues, alors que par réduction de sels métalliques, des NPs sphériques polydispersées en taille (20-50 nm) sont décrites ¹⁶⁵.

Cette retranscription des résultats obtenus par des méthodes usuelles de synthèse de NPs NiFe, a le mérite de mettre en avant que le contrôle des caractéristiques des nanoparticules en termes de

composition, structure, taille, et morphologie reste un défi majeur. C'est pourquoi, l'utilisation de conditions de synthèse douces (faible température, faible pression) associées à des stabilisants pour contrôler la formation des nanoparticules, est importante à étudier. C'est le cas de l'approche organométallique présentée ci-après et adoptée dans mon projet de thèse.

Tab. 1 : Résumé des caractéristiques des NPs NiFe en fonction de leur méthode de préparation, à partir des données de la bibliographie

Méthode de préparation	Conditions	Caractéristiques des NPs			Référence
		Taille et forme	Ordre chimique et structure	Composition	
Electrodéposition	FeCl ₂ + NiCl ₂	NPs de formes « cube concave (CC) » et « cuboctaèdre (COh) » ; Cristallites : (COh) 22±1 nm et (CC) 35±1 nm. NPs : (COh) 70±1 nm et (CC) 75±1 nm	Mélange de phases cc/cfc	Ni ₃₇ Fe ₆₃ (at%)	Moghimi 2014 ¹⁵⁶
	FeCl ₂ + NiCl ₂	60 – 150 nm	Alliage cfc pour NPs riches en Ni Mélange de phases cc/cfc pour NPs riches en Fe	NPs riche en Ni : %Ni = 67 – 86 (at%) NPs riche en Fe : %Ni = 25 – 50 (at%)	Moghimi 2013 ¹⁶⁶
	FeSO ₄ .7H ₂ O + NiSO ₄ .6H ₂ O	≈ 200 nm	Alliage amorphe	Ni ₈₀ Fe ₂₀ (wt%)	Moustafa 2007 ¹⁶⁷
	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ + FeCl ₂	25 – 50 nm	Mélange de phases cc/cfc	Ni ₃₆ Fe ₆₄ (wt%)	Kim 2005 ¹⁶⁸
Réduction en conditions hydrothermales	FeSO ₄ .7H ₂ O + NiCl ₂ + eau + éthylène glycol + hydrazine – 120°C / 19h	NPs de formes aléatoires NPs riches en Ni : Cristallites : 15 – 25 nm NPs : 700 – 1100 nm NPs riches en Fe : Cristallites : 4 – 11 nm NPs : 5 – 7 nm	Alliage cfc pour NPs riches en Ni Mélange de phases cc/spinelle (Ni _x Fe _(3-x) O ₄) pour NPs riches en Fe	NPs riche en Ni : at%Ni = 78 – 90 NPs riche en Fe : at%Ni = 17 – 39	Liu 2014 ¹⁵⁷
	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Fe(NO ₃) ₂ .9H ₂ O + eau + NaOH + hydrazine + SDS 180°C / plusieurs durée	20 – 70 nm	Alliage FeNi ₃ cfc	Ni ₃ Fe (at%)	Liao 2006 ¹⁶⁹
Réduction de sels métalliques par l'hydrazine	FeSO ₄ .7H ₂ O + NiCl ₂ .6H ₂ O + eau + ultrasons	NPs sous forme de nano-feuillets NPs : 20 – 90 nm	Alliage FeNi ₃ cfc	Ni ₇₅ Fe ₂₅ (at%)	Wang 2008 ¹⁵⁸
	NiCl ₂ + FeCl ₃ + ethanol + NaOH + hydrazine + TA / durée non précisée	Pour NPs riches en Ni : 20 – 30 nm Pour NPs riches en Fe : < 20 nm	Alliage cfc pour NPs riches en Ni Alliage cc pour NPs riches en Fe	NPs riches en Ni : %Ni = 75, 80 (at%) NPs riches en Fe : %Ni = 20 (at%)	Su 2003 ¹⁷⁰
Réduction de sels métalliques	FeSO ₄ .7H ₂ O + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + méthanol + extrait « eucalyptus » – TA/30 min sous N ₂	NPs 20 – 50 nm	Alliage de structure non précisée, avec en surface un mélange état métallique et oxydé	Ni ₀₉ Fe ₉₁ (at%)	Weng 2017 ¹⁶⁵
Mécanochimie	NiO + Fe ₂ O ₃ + éthanol – 250 r/min / 24h – séchage 24h / 80°C – réduction	NPs de formes aléatoires Cristallites : 20 nm NPs : 30 nm	Alliage cfc	Ni ₇₀ Fe ₂₈ (wt%)	Liu 2006 ¹⁵⁹

	sous dihydrogène 30min / 500 – 850°C				
Méthode polyol	FeCl ₂ + NiCl ₂ + propylène glycol – 80°C + 180°C / 2h	NPs sphériques NPs : 440±40 nm	Alliage cfc	Ni80Fe20 (at%)	Qin 2009 ¹⁶⁰
(1) Sol-gel + (2) réduction sous dihydrogène	(1) FeCl ₂ .4H ₂ O + NiCl ₂ .6H ₂ O + acide citrique + éthanol – 60°C/6h – 80°C/qqs heures – 150°C + 500°C/4h + (2) 500°C, 4h / déposé sur carbone	En augmentant la teneur en Ni : Cristallites de : 19, 28, 14 nm	Alliage cfc	Ni75Fe25, Ni50Fe50, Ni25Fe75 (at%)	Xu 2010 ¹⁶¹
Pyrolyse par pulvérisation ultrasonique - réduction d'hydrogène	FeCl ₂ .4H ₂ O + NiCl ₂ .6H ₂ O + eau	NPs sphériques Cristallites : 28 nm NPs : 80 – 878 nm	Alliage cfc	Ni50Fe50 (at%)	Gurmen 2009 ¹⁶²
Micelles inverses	Fe(NO ₃) ₃ + Ni(NO ₃) ₃ + eau + extrait de bois + CTAB - TA	NPs de formes aléatoires NPs : 90 – 600 nm	Alliage cfc	Ni50Fe50 (at%)	Alruqi 2019 ¹⁶³
	FeCl ₂ + NiCl ₂ + eau + NaBH ₄ + CTAB + n-butanol + isooctane – TA/1h sous N ₂	NPs de formes sphériques ou de bâtonnets NPs : 4 – 12 nm	Alliage de structure cubique simple	Ni80Fe20 (at%)	Ban 2006 ¹⁶⁴
	Sels Fe(II) + Ni(II) (non précisés) + CTAB + eau + 50°C / 20 min – ultrasons TA / 1h – réduction hydrazine + NaOH 85°C / instantané	25 – 70 nm	Alliage cfc	Ni50Fe50 (at%)	Wei 2006 ¹⁷¹

II – 2 – 3 – Focus sur la voie organométallique

II – 2 – 3 – 1 – Principe

L'approche organométallique présente plusieurs avantages pour obtenir des NPs bien contrôlées en termes de taille et dispersion en tailles, de forme, de composition chimique, et d'ordre chimique. Étant donnée l'expertise de l'équipe « Ingénierie des nanoparticules métalliques » dans ce domaine ¹³², cette voie de synthèse est celle qui a été adoptée pour mon travail de thèse. Cette méthode est basée sur l'utilisation de complexes organométalliques et/ou de complexes métal-organiques, comme source d'atomes métalliques. Ces précurseurs moléculaires sont composés le plus souvent d'un métal zérovalent ou de faible degré d'oxydation, en combinaison avec des ligands appropriés. Quelques exemples peuvent être cités, que ce soit pour des métaux nobles avec le (1,5-cyclooctadiène)(1,3,5-cyclooctatriène) Ru(0) ([Ru(COD)(COT)]), le (1,5-cyclooctadiène)diméthyle Pd(II) ([Pd(Me)₂(COD)] ou des métaux non nobles, avec le bis(1,5-cyclooctadiène) Ni(0) ([Ni(COD)₂]), le (1,5-cyclooctadiène)(cyclooctadiényle) Co(I) ([Co(COD)(COE)]), le mésityle Cu(I) ([Cu(Mes)] ou le bis(bis(triméthylsilyl)amido) Fe(II) ([Fe[N(SiMe₃)₂]₂]).

La formation des NPs démarre par la décomposition thermique et/ou la réduction des complexes engagés, dans des conditions douces de température et de pression, ce qui entraîne la libération des atomes métalliques et des ligands en solution. La nature des ligands des complexes précurseurs est importante. Après libération dans le milieu réactionnel, le ligand peut être inerte vis-à-vis de la surface des particules formées (cas des ligands oléfiniques qui sont réduits en alcanes sous H₂). Il sera alors nécessaire d'ajouter un ligand stabilisant dans le milieu réactionnel pour contrôler la croissance des NPs. Dans d'autres cas, il peut prendre part à la stabilisation des NPs, en complément des stabilisants éventuellement ajoutés au milieu réactionnel ³⁶. En variant la nature des complexes métalliques précurseurs, les conditions de réaction, et les agents stabilisants, une large variété de NPs métalliques peut être synthétisée (Fig. 19).

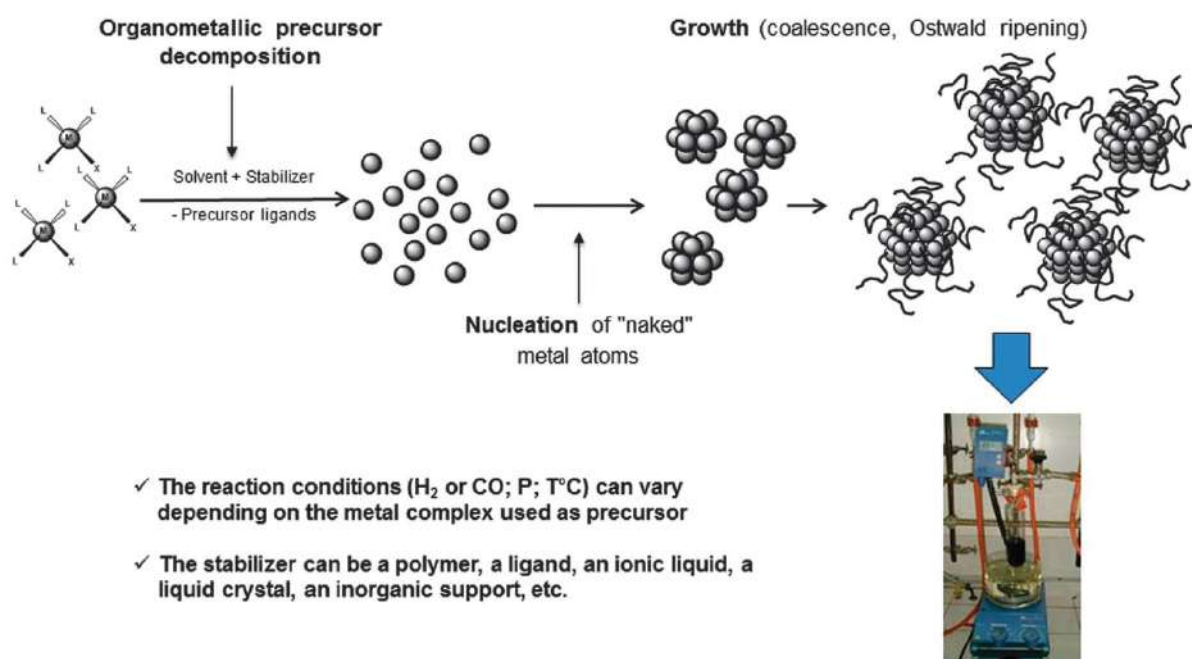


Fig. 19 : Représentation schématique de l'approche organométallique pour la synthèse de nanoparticules métalliques ¹³²

II – 2 – 3 – 2 – Application au système NiFe

Concernant la synthèse de NPs NiFe, quelques exemples rapportent l'approche organométallique (voir le Tableau 2 ci-après rassemblant conditions expérimentales et résultats de caractérisation).

Des travaux rapportent la décomposition de précurseurs organométalliques sans ajout de ligands supplémentaires dans le milieu réactionnel. C'est le cas des travaux de Ge et coll.¹⁷² ainsi que Shafi et coll.¹⁷³, en 1997, utilisant tous deux le pentacarbonyle de Fe ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) et le tétracarbonyle de nickel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). Par un simple chauffage (sans préciser la température), l'obtention de NPs, non sphériques, de composition $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{44}$, de taille 10 nm et adoptant une phase cfc a été rapportée par Ge et coll. Shafi et coll ont réalisé une décomposition des précurseurs par ultrasons, en atmosphère inerte, à 0°C, dans la décaline comme solvant, générant ainsi des NPs amorphes de 6 nm pour plusieurs compositions : $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ et $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$. Un traitement à chaud (450°C) pendant 5h a été effectué, induisant de la cristallinité (Fig. 20) et formant des agglomérats de NPs d'alliage cfc de taille inférieure à 25 nm.

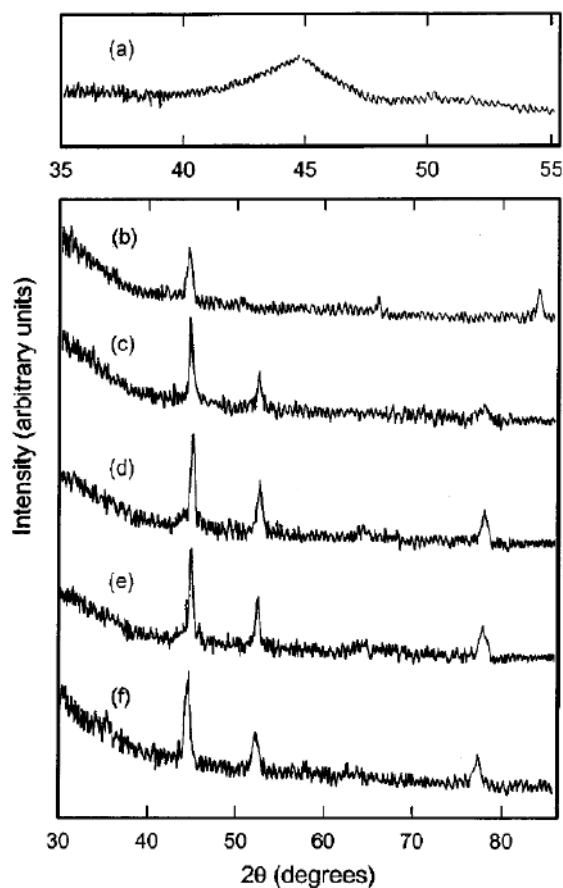


Fig. 20 : Profils de diffraction des rayons X des systèmes (a) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ amorphe (avant traitement à chaud), (b) α -Fe (cc) cristallin, (c) γ -Ni (cfc), (d) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ cristallin, (e) $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$ cristallin, (f) $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$ cristallin (avec d, e et f après traitement à chaud)¹⁷³

Les précurseurs métal-organiques, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (acac = acétylacétonate), ont également été utilisés^{174,175}. Deux approches différentes ont été rapportées par Chen et coll.^{176,177}. Une première approche consiste en une co-réduction des deux complexes, en présence d'oleylamine comme solvant et agent réducteur, sous atmosphère inerte (Ar), à 130°C puis 300°C. La deuxième approche consiste à

synthétiser des NPs de Ni (taille : $11,7 \pm 0,8$ nm) puis à faire réagir le précurseur de Fe sur ces NPs monométalliques, selon les mêmes conditions que précédemment. Plusieurs compositions ont été étudiées : $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$ et $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$. Quelle que soit l'approche, les compositions plus riches en Fe (> 40 at%) présentent deux populations de NPs, dont l'une est de structure cfc riche en Ni, ce qui reste en accord avec le diagramme de phase, et l'autre riche en Fe, oxydée. Pour les échantillons riches en Ni ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$), des NPs NiFe de formes irrégulières, de tailles de 50 à 100 nm et de structure cfc sont formées par la première approche. En revanche, avec la deuxième approche, des NPs mieux contrôlées, de taille $11,9 \pm 0,8$ nm et de structure cfc sont obtenues (Fig. 21). L'utilisation de NPs de Ni préformées permet donc un meilleur contrôle de la distribution en tailles des NPs NiFe finales.

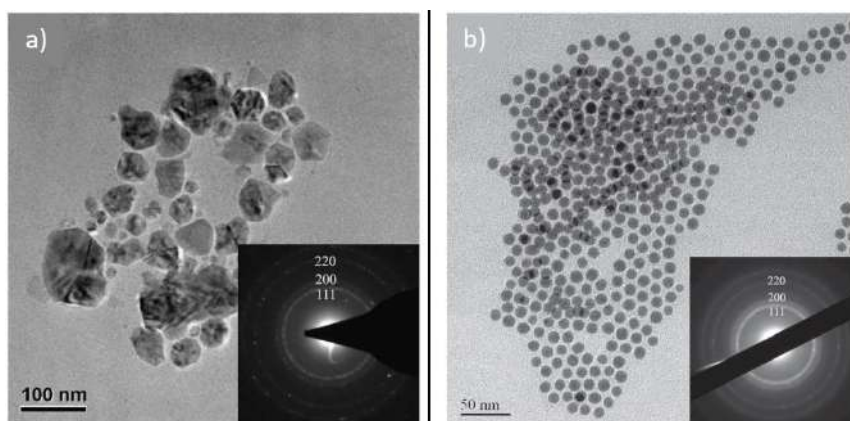


Fig. 21 : Clichés de MET avec profils SAED (indexant la maille cfc de l'alliage NiFe) pour les NPs $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ synthétisées a) en une étape, et b) en deux étapes^{176,177}

Dumestre et coll.¹⁷⁸ ont testé la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence d'hexadécylamine (HDA), à 150°C dans l'anisole. Les NPs $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ obtenues sont de très petites tailles (de 2,7 à 3,3 nm) avec coexistence des phases cc/cfc dans l'alliage formé. Toutefois, la présence du ligand CO dans le milieu réactionnel peut engendrer la formation de carbures et/ou d'oxydes en surface des NPs, préjudiciables pour la réactivité et les propriétés physiques des NPs bimétalliques, limitant l'aimantation par exemple ($111,9 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ pour les NPs contre $165,4 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ dans le massif). Margeat et coll.¹⁵⁵ ont utilisé les complexes $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et $\text{Ni}(\text{COD})_2$, en présence soit d'un couple amine/acide (hexadécylamine/acide stéarique), soit seulement d'une amine (HDA). Selon la présence ou non d'acide stéarique dans le milieu, une différence de taille est observée, en lien avec la coordination des ligands à la surface des NPs qui est différente pour les amines et les acides carboxyliques : la HDA est plus labile que l'acide stéarique favorisant la croissance des NPs, d'où une taille plus élevée pour les NPs NiFe stabilisés seulement avec la HDA (3,8 au lieu de 2,8 nm). Quel que soit le milieu de croissance, un enrichissement de la surface des NPs en Fe est observé. Plusieurs facteurs peuvent l'expliquer : atome de Fe plus gros que celui de Ni, cinétique de décomposition du précurseur de Ni plus rapide que celle du Fe, effets éventuellement renforcés par l'interaction forte du Fe avec le ligand carboxylate (provenant de l'acide) lorsque celui-ci est présent dans le milieu de croissance. Plus récemment, De Masi et coll.¹²⁰ ont synthétisé des NPs NiFe par réduction des complexes $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, et bis(N,N'-diisopropylacétamidinato) Ni(II), $[\text{Ni}(\text{iPr}_3\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3))_2]_2$, en présence d'acide palmitique, dans le mésitylène, à 150°C . Des NPs de taille $17,3 \pm 2,2$ nm, de composition $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ et de structure cfc, ont été obtenues. Une

surface riche en Fe est déduite des analyses de microscopie électronique, cet enrichissement n'étant pas lié à de l'oxydation puisqu'un état métallique a été confirmé par Mössbauer. Pour contrer ce phénomène, un enrichissement volontaire de la surface des NPs en Ni a été réalisé par réaction des NPs NiFe préformées avec le précurseur de Ni amidinate, dans des conditions quasi-similaires à celles appliquées pour la synthèse des NPs NiFe initiales.

La voie organométallique est donc une approche qui peut permettre d'obtenir des NPs NiFe bien contrôlées, en termes de taille, de distribution en tailles, de morphologie et surtout d'ordre chimique.

Tab. 2 : Résumé des synthèses de NPs NiFe par voie organométallique

Précurseur / Ligands	Solvant / T / P / Durée	Taille des particules (nm)	Ordre chimique et structure	Composition	Technique d'analyse	Références
Fe(CO) ₅ + Ni(CO) ₄ / Aucun	Chauffage (sans détails)	10 nm	Alliage cfc	Ni ₅₆ Fe ₄₄ (at%)	XRD, TEM, HREM, SAD, EDS, VSM	Ge 1997 ¹⁷²
Fe(CO) ₅ + Ni(CO) ₄ / Aucun	Décaline/ 0°C / 100 – 150 bar Ar / 3h – ultrasons → traitement à chaud : - / 450°C / Ar / 5h	≈ 6 nm → < 25 nm	Alliage amorphe → Alliage cfc	Ni ₆₀ Fe ₄₀ , Ni ₈₀ Fe ₂₀ , Ni ₄₀ Fe ₆₀ (at%)	SEM, EDX, TEM, XRD, BET, Mössbauer, TG	Shafi 1997 ¹⁷³
Fe(acac) ₃ + Ni(acac) ₂ / Aucun	Oleylamine / 130°C / Ar / 20 min → 300°C / 30 min → TA	≈ 9 nm	Alliage cfc Ni ₃ Fe	Ni ₇₅ Fe ₂₅ (at%)	XRD, TEM, HRTEM, FT-IR, VSM, ICP-AES	Yang 2011 ¹⁷⁴
Fe(acac) ₃ + Ni(acac) ₂ / acide oléique	Diphényléther / TA / N ₂ / 20 min → 100°C / 10 min → 260°C / 2h → TA	10,3 ± 0,6 nm	Alliage NiFe structure non décrite	Ni ₄₀ Fe ₆₀ (at%)	TEM, HRTEM, XRD, UV-visible, FT-IR	Mao 2015 ¹⁷⁵
Fe(acac) ₃ + Ni(acac) ₂ / Aucun	Oleylamine / 130°C / Ar / 20 min → 300°C / 30 min → TA	- NPs riches en Ni : 50 – 100 nm - NPs riches en Fe : 2 populations : 10 nm + 50 nm	- Alliage cfc pour NPs riches en Ni - Mélange spinelle (FeNi) ₃ O ₄ (= 10nm) et cfc Ni/Fe – 65/35 (= 50nm) pour NPs riches en Fe	- NPs riches en Ni : %Ni = 65, 75 (at%) - NPs riches en Fe : %Ni = 50 (at%)	XRD, TEM, SAED, EDS, SQUID	Chen 2009 ¹⁷⁶
1/ Ni(acac) ₂ / TOP + TOPO 2/ Ni NPs + Fe(acac) ₃ / Aucun	1/ Oleylamine / TA / Ar / 20 min → 130°C / 20 min → 200-240°C / 30 min → TA 2/ Oleylamine / 130°C / Ar / 20 min → 300°C / 30 min → TA	1/ 11,7 ± 0,8 nm 2/ 11,9 ± 0,8 nm	Alliage cfc	Ni ₇₅ Fe ₂₅ (at%)	XRD, TEM, SAED, EDS, STEM, XPS, SQUID	Chen 2010 ¹⁷⁷
Fe(CO) ₅ + Ni(COD) ₂ / HDA	Anisole / 150°C / 3h	2,7 – 3,3 nm	Mélange de phases cc/cfc	Ni ₅₀ Fe ₅₀ (at%)	TEM, WAXS, SAXS, SQUID	Dumestre 2004 ¹⁷⁸
{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂ + Ni(COD) ₂ / HDA	Anisole / 150°C / 3 bar H ₂ / 36h	3,8 ± 0,5 nm	Ségrégation Ni/Fe : Ni au cœur (cfc) et Fe en surface (Mn-β)	Ni ₅₀ Fe ₅₀ (at%)	TEM, ICP-AES, SQUID, WAXS, XAS, Mössbauer	Margeat 2007 ¹⁵⁵
{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂ + Ni(COD) ₂ / HDA + acide stéarique	Anisole / 150°C / 3 bar H ₂ / 36h	2,8 ± 0,3 nm	Ségrégation progressive Ni/Fe : Ni au cœur (cfc) et Fe en surface (Mn-β)	Ni ₅₀ Fe ₅₀ (at%)	TEM, ICP-AES, SQUID, WAXS, XAS, Mössbauer	
{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂ + Ni[Pr ₃ N ₂ C(CH ₃) ₂] / Acide palmitique	Mesitylène / 150°C / 3 bar H ₂ / 24h	17,3 ± 2,2 nm	Structure cfc avec une surface riche en Fe	Ni ₇₀ Fe ₃₀ (at%)	TEM, HRTEM, XRD, ICP-MS, SEM, STEM EDX, EELS, Mössbauer, VSM	De Masi 2020 ¹²⁰

NPs NiFe + Ni ₂ [Pr ₃ N ₂ C(CH ₃) ₂] ₂ / Acide palmitique	Mésitylène / 50°C / 3 bar H ₂ / 24h	18,6 ± 2,4 nm	Structure cfc avec une surface riche en Ni	Non précisé	TEM, HRTEM, STEM EDX, XRD, VSM	
---	---	---------------	---	-------------	-----------------------------------	--

Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, les concepts de la catalyse ont tout d'abord été présentés, avec un focus sur les deux applications ciblées dans mon projet de thèse : l'hydrogénation des sucres en polyols, et la production de dihydrogène par décomposition électrolytique de l'eau et en particulier l'oxydation anodique de l'eau en dioxygène. Un bref exposé de l'état de l'art sur les catalyseurs usuels pour ces deux applications a été fait, suivi d'une étude plus détaillée sur les nanocatalyseurs à base de NiFe et montrant l'intérêt que peuvent avoir ces métaux non nobles à l'état nanoparticulaire. L'effet promoteur du Fe et la présence majoritaire du Ni dans les systèmes Ni₂Fe₁ ont été démontrés comme bénéfiques en termes de performance catalytique.

Dans un second temps, les principes généraux qui gouvernent la synthèse des nanoparticules, plus particulièrement bimétalliques, ont été présentés et le lien entre le contrôle de leurs caractéristiques, la méthode de synthèse et les composés chimiques impliqués dans la réaction (stabilisants notamment) a été discuté. L'intérêt de l'approche organométallique pour l'obtention de nanoparticules bimétalliques NiFe (métaux utilisés dans mon projet de thèse) de paramètres bien contrôlés a été mis en avant.

La suite du manuscrit aura pour but de décrire les systèmes de NPs NiFe synthétisés par voie organométallique au cours de ma thèse, du mode opératoire jusqu'aux caractérisations. Ces travaux se sont inspirés de la stratégie développée par Margeat et coll.¹⁵⁵.

Bibliographie

- (1) INSEE. *Développement durable*. INSEE, Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques. <https://www.insee.fr/fr/metadonnees/definition/c1644> (accessed 2021-11-30).
- (2) Theys, J. Le développement durable face à sa crise : un concept menacé, sous-exploité ou dépassé ? *Développement Durable et Territoires* **2020**, *11* (2), 1–21. <https://doi.org/10.4000/developpementdurable.17468>.
- (3) Linthorst, J. A. An Overview: Origins and Development of Green Chemistry. *Found Chem* **2010**, *12* (1), 55–68. <https://doi.org/10.1007/s10698-009-9079-4>.
- (4) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
- (5) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (6) *Questions Thématiques : Population*. Organisation des Nations Unies. <https://www.un.org/fr/global-issues/population> (accessed 2021-11-13).
- (7) Hill, K.; Höfer, R. Chapter 9. Biomass for Green Chemistry. In *Green Chemistry Series*; Hofer, R., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; pp 164–166. <https://doi.org/10.1039/9781847552686-00164>.
- (8) Huang, H.-J.; Ramaswamy, S.; Tschirner, U. W.; Ramarao, B. V. A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries. *Separation and Purification Technology* **2008**, *62*(1), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.011>.
- (9) Sheldon, R. A. Green Chemistry, Catalysis and Valorization of Waste Biomass. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *422*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>.
- (10) Chen, S.; Wojcieszak, R.; Dumeignil, F.; Marceau, E.; Royer, S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chemical Reviews* **2018**, *118*(22), 11023–11117. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>.
- (11) Livesey, G. Health Potential of Polyols as Sugar Replacers, with Emphasis on Low Glycaemic Properties. *Nutr. Res. Rev.* **2003**, *16*(2), 163–191. <https://doi.org/10.1079/NRR200371>.
- (12) Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. *Nature* **2002**, *414*, 353–358. https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1142/9789814317665_0038.
- (13) Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. *Choice Reviews Online* **2008**, *45* (11), 1–561. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.45-6194>.
- (14) Acar, C.; Dincer, I. 3.1 Hydrogen Production. In *Comprehensive Energy Systems*; Elsevier, 2018; pp 1–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00304-7>.

- (15) Dincer, I.; Acar, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>.
- (16) Çelik, D.; Yıldız, M. Investigation of Hydrogen Production Methods in Accordance with Green Chemistry Principles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (36), 23395–23401. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.104>.
- (17) Armor, J. N. A History of Industrial Catalysis. *Catal. Today* **2011**, *163* (1), 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>.
- (18) Roucoux, A.; Philippot, K. New Trends in the Design of Metal Nanoparticles and Derived Nanomaterials for Catalysis. In *Nanoparticles in Catalysis*; Philippot, K., Roucoux, A., Eds.; Wiley-VCH, 2021; pp 1–11. <https://doi.org/10.1002/9783527821761.ch1>.
- (19) Axet, M. R.; Philippot, K. Organometallic Metal Nanoparticles for Catalysis. In *Nanoparticles in Catalysis*; Philippot, K., Roucoux, A., Eds.; Wiley, 2021; pp 73–97. <https://doi.org/10.1002/9783527821761.ch4>.
- (20) Guisnet, M. Introduction à la catalyse - Mécanismes et applications industrielles. *Tech. Ing.* **2012**, 1–12.
- (21) Védrine, J. C. Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World. *ChemSusChem* **2019**, *12* (3), 577–588. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802248>.
- (22) Davis, B. H. Development of the Science of Catalysis. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; p hetcat0002. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0002>.
- (23) Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (24) Coman, S. M.; Parvulescu, V. I. Core Magnetic Composites for Catalytic Applications. In *Nanotechnology in Catalysis*; Van de Voorde, M., Sels, B., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; pp 145–178. <https://doi.org/10.1002/9783527699827.ch7>.
- (25) Somwanshi, S. B.; Kharat, P. B. Nanocatalyst: A Brief Review on Synthesis to Applications. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2020**, *1644*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012046>.
- (26) Zahmakıran, M.; Özkar, S. Metal Nanoparticles in Liquid Phase Catalysis; from Recent Advances to Future Goals. *Nanoscale* **2011**, *3*(9), 3462–3481. <https://doi.org/10.1039/c1nr10201j>.
- (27) 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.* **1941**, *63*(10), 2745–2749. <https://doi.org/10.1021/ja01855a070>.
- (28) Batis, H.; Chastrette, M. La Catalyse : De Berzelius Au Traité de Grignard. *L'Actualité Chimique*. 2004, pp 52–58.

- (29) Astruc, D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 461–463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>.
- (30) Johnston, R. L. Metal Nanoparticles and Nanoalloys. In *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2012; Vol. 3, pp 1–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00006-6>.
- (31) Fechete, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catal. Today* **2012**, *189*(1), 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.
- (32) Fang, J.; Li, J.; Zhang, B.; Yuan, X.; Asakura, H.; Tanaka, T.; Teramura, K.; Xie, J.; Yan, N. The Support Effect on the Size and Catalytic Activity of Thiolated Au₂₅ Nanoclusters as Precatalysts. *Nanoscale* **2015**, *7*(14), 6325–6333. <https://doi.org/10.1039/C5NR00549C>.
- (33) Franco, A.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R. Nanostructured Porous Materials: Synthesis and Catalytic Applications. In *Nanotechnology in Catalysis*, Van de Voorde, M., Sels, B., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; pp 119–144. <https://doi.org/10.1002/9783527699827.ch6>.
- (34) Liu, K.; Qin, R.; Zheng, N. Insights into the Interfacial Effects in Heterogeneous Metal Nanocatalysts toward Selective Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (12), 4483–4499. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c13185>.
- (35) Lu, L.; Zou, S.; Fang, B. The Critical Impacts of Ligands on Heterogeneous Nanocatalysis: A Review. *ACS Catal.* **2021**, *11*(10), 6020–6058. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00903>.
- (36) Amiens, C.; Ciuculescu-Pradines, D.; Philippot, K. Controlled Metal Nanostructures: Fertile Ground for Coordination Chemists. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 409–432. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.013>.
- (37) Niu, Z.; Li, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 72–83. <https://doi.org/10.1021/cm4022479>.
- (38) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem* **2009**, *2*(1), 18–45. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800227>.
- (39) Dhiman, M.; Singh, B.; Polshettiwar, V. Silica-Supported Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts. In *Nanoparticles in Catalysis, Advances in Synthesis and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2021.
- (40) Shi, D.; Yang, Q.; Peterson, C.; Lamic-Humblot, A.-F.; Girardon, J.-S.; Griboval-Constant, A.; Stievano, L.; Sougrati, M. T.; Briois, V.; Bagot, P. A. J.; Wojcieszak, R.; Paul, S.; Marceau, E. Bimetallic Fe-Ni/SiO₂ Catalysts for Furfural Hydrogenation: Identification of the Interplay between Fe and Ni during Deposition-Precipitation and Thermal Treatments. *Catal. Today* **2019**, *334*, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.041>.
- (41) Sadier, A.; Shi, D.; Mamede, A.-S.; Paul, S.; Marceau, E.; Wojcieszak, R. Selective Aqueous Phase Hydrogenation of Xylose to Xylitol over SiO₂-Supported Ni and Ni-Fe Catalysts: Benefits of Promotion by Fe. *Appl. Catal., B* **2021**, *298*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120564>.

- (42) Thi, N. Développement de photoélectrodes hybrides via l'assemblage d'un photosensibilisateur à base de ruthénium et d'un nanocatalyseur métal/oxyde métallique pour la génération d'O₂ solaire. PhD dissertation, Toulouse 3 Paul Sabatier, 2021.
- (43) Li, T.; Wang, H.; Yang, Y.; Xiang, H.; Li, Y. Study on an Iron–Nickel Bimetallic Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst. *Fuel Processing Technology* **2014**, *118*, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.015>.
- (44) Winter, L. R.; Gomez, E.; Yan, B.; Yao, S.; Chen, J. G. Tuning Ni-Catalyzed CO₂ Hydrogenation Selectivity via Ni-Ceria Support Interactions and Ni-Fe Bimetallic Formation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *224*, 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.036>.
- (45) Chieffi, G.; Giordano, C.; Antonietti, M.; Esposito, D. FeNi Nanoparticles with Carbon Armor as Sustainable Hydrogenation Catalysts: Towards Biorefineries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (30), 11591–11596. <https://doi.org/10.1039/C4TA02457E>.
- (46) Trotochaud, L.; Ranney, J. K.; Williams, K. N.; Boettcher, S. W. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 17253–17261. <https://doi.org/10.1021/ja307507a>.
- (47) Trotochaud, L.; Young, S. L.; Ranney, J. K.; Boettcher, S. W. Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (18), 6744–6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.
- (48) Delgado Arcaño, Y.; Valmaña García, O. D.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A.; Magalhães Pontes, L. A. Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of Its Production by Chemical Route. *Catal. Today* **2020**, *344*, 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.
- (49) Ghosh, S.; Sudha, M. L. A Review on Polyols: New Frontiers for Health-Based Bakery Products. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* **2012**, *63* (3), 372–379. <https://doi.org/10.3109/09637486.2011.627846>.
- (50) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- (51) Wisniak, J.; Hershkowitz, M.; Leibowitz, R.; Stein, S. Hydrogenation of Xylose to Xylitol. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1974**, *13* (1), 75–79. <https://doi.org/10.1021/i360049a015>.
- (52) Mikkola, J.-P.; Salmi, T.; Sjöholm, R. Effects of Solvent Polarity on the Hydrogenation of Xylose. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2001**, *76* (1), 90–100. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200101\)76:1<90::AID-JCTB348>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200101)76:1<90::AID-JCTB348>3.0.CO;2-E).
- (53) Mikkola, J.-P.; Salmi, T.; Sjöholm, R. Modelling of Kinetics and Mass Transfer in the Hydrogenation of Xylose over Raney Nickel Catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1999**, *74* (7), 655–662. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199907\)74:7<655::AID-JCTB96>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199907)74:7<655::AID-JCTB96>3.0.CO;2-G).

- (54) Mikkola, J.-P.; Sjöholm, R.; Salmi, T.; Mäki-Arvela, P. Xylose Hydrogenation: Kinetic and NMR Studies of the Reaction Mechanisms. *Catalysis Today* **1999**, *48*, 73–81. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00360-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00360-5).
- (55) Mikkola, J.-P.; Vainio, H.; Salmi, T.; Sjöholm, R.; Ollonqvist, T.; Väyrynen, J. Deactivation Kinetics of Mo-Supported Raney Ni Catalyst in the Hydrogenation of Xylose to Xylitol. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *196*(1), 143–155. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00453-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00453-6).
- (56) Sifontes, V. A.; Rivero, D.; Wärnå, J. P.; Mikkola, J.-P.; Salmi, T. O. Sugar Hydrogenation Over Supported Ru/C—Kinetics and Physical Properties. *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 1278–1281. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9582-9>.
- (57) Yadav, M.; Mishra, D. K.; Hwang, J.-S. Catalytic Hydrogenation of Xylose to Xylitol Using Ruthenium Catalyst on NiO Modified TiO₂ Support. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425–426*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.007>.
- (58) Wang, H.; Zhu, L.; Peng, S.; Peng, F.; Yu, H.; Yang, J. High Efficient Conversion of Cellulose to Polyols with Ru/CNTs as Catalyst. *Renewable Energy* **2012**, *37* (1), 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.020>.
- (59) Lee, J.; Xu, Y.; Huber, G. W. High-Throughput Screening of Monometallic Catalysts for Aqueous-Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140–141*, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.031>.
- (60) Guo, X.; Wang, X.; Guan, J.; Chen, X.; Qin, Z.; Mu, X.; Xian, M. Selective Hydrogenation of D-Glucose to D-Sorbitol over Ru/ZSM-5 Catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35* (5), 733–740. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60077-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60077-2).
- (61) Sulman, M.; Doluda, V.; Grigoryev, M.; Manaenkov, O.; Filatova, A.; Molchanov, V.; Sidorov, A.; Bykov, A.; Shkileva, I.; Sulman, A.; Stein, B.; Matveeva, V. Influence of the Mesoporous Polymer Matrix Nature on the Formation of Catalytically Active Ruthenium Nanoparticles. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2015**, *10*(3), 313–323. <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.3.8824.313-323>.
- (62) Aho, A.; Roggan, S.; Simakova, O. A.; Salmi, T.; Murzin, D. Yu. Structure Sensitivity in Catalytic Hydrogenation of Glucose over Ruthenium. *Catalysis Today* **2015**, *241*, 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.031>.
- (63) Pham, T. N.; Samikannu, A.; Rautio, A.-R.; Juhasz, K. L.; Konya, Z.; Wärnå, J.; Kordas, K.; Mikkola, J.-P. Catalytic Hydrogenation of D-Xylose Over Ru Decorated Carbon Foam Catalyst in a SpinChem® Rotating Bed Reactor. *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1165–1177. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0637-4>.
- (64) Ennaert, T.; Feys, S.; Hendriks, D.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Reductive Splitting of Hemicellulose with Stable Ruthenium-Loaded USY Zeolites. *Green Chemistry* **2016**, *18* (19), 5295–5304. <https://doi.org/10.1039/C6GC01439A>.
- (65) Morales, R.; Campos, C. H.; Fierro, J. L. G.; Fraga, M. A.; Pecchi, G. Perovskite as Nickel Catalyst Precursor – Impact on Catalyst Stability on Xylose Aqueous-Phase Hydrogenation. *RSC Adv.* **2016**, *6*(72), 67817–67826. <https://doi.org/10.1039/C6RA13395A>.

- (66) Romero, A.; Nieto-Márquez, A.; Alonso, E. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 Catalysts for the Effective Hydrogenation of d -Glucose into Sorbitol. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *529*, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.018>.
- (67) Ban, C.; Yang, S.; Kim, H.; Kim, D. H. Effect of Cu Addition to Carbon-Supported Ru Catalysts on Hydrogenation of Alginic Acid into Sugar Alcohols. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *578*, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.003>.
- (68) Zhang, X.-J.; Li, H.-W.; Bin, W.; Dou, B.-J.; Chen, D.-S.; Cheng, X.-P.; Li, M.; Wang, H.-Y.; Chen, K.-Q.; Jin, L.-Q.; Liu, Z.-Q.; Zheng, Y.-G. Efficient Synthesis of Sugar Alcohols under Mild Conditions Using a Novel Sugar-Selective Hydrogenation Catalyst Based on Ruthenium Valence Regulation. *J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68*(44), 12393–12399. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03873>.
- (69) Li, H.; Yang, P.; Chu, D.; Li, H. Selective Maltose Hydrogenation to Maltitol on a Ternary Co–P–B Amorphous Catalyst and the Synergistic Effects of Alloying B and P. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *325*(1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.007>.
- (70) Scholz, D.; Aellig, C.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. Continuous Transfer Hydrogenation of Sugars to Alditols with Bioderived Donors over Cu-Ni-Al Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7* (10), 1551–1558. <https://doi.org/10.1002/cctc.201403005>.
- (71) Sifontes Herrera, V. A.; Oladele, O.; Kordás, K.; Eränen, K.; Mikkola, J.-P.; Murzin, D. Yu.; Salmi, T. Sugar Hydrogenation over a Ru/C Catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2011**, *86* (5), 658–668. <https://doi.org/10.1002/jctb.2565>.
- (72) Tronci, S.; Pittau, B. Conversion of Glucose and Sorbitol in the Presence of Ru/C and Pt/C Catalysts. *RSC Adv.* **2015**, *5*(29), 23086–23093. <https://doi.org/10.1039/C4RA14073G>.
- (73) Deng, W.; Liu, M.; Tan, X.; Zhang, Q.; Wang, Y. Conversion of Cellobiose into Sorbitol in Neutral Water Medium over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, *271*(1), 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.024>.
- (74) Zhang, J.; Lin, L.; Zhang, J.; Shi, J. Efficient Conversion of D-Glucose into d-Sorbitol over MCM-41 Supported Ru Catalyst Prepared by a Formaldehyde Reduction Process. *Carbohydrate Research* **2011**, *346*(11), 1327–1332. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.04.037>.
- (75) Liu, S.; Okuyama, Y.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Imai, A.; Tomishige, K. Selective Transformation of Hemicellulose (Xylan) into n-Pentane, Pentanols or Xylitol over a Rhenium-Modified Iridium Catalyst Combined with Acids. *Green Chemistry* **2016**, *18*(1), 165–175. <https://doi.org/10.1039/C5GC02183A>.
- (76) Doluda, V.; Grigorev, M.; Matveeva, V.; Sulman, E.; Sulman, M.; Lakina, N.; Molchanov, V.; Rebrov, E. V. Evaluation of D-Glucose Hydrogenation Catalysts Stability in Different Reactor Systems. *WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine* **2016**, *13*, 45–51. <https://doi.org/10.37394/232023.2021.1.9>.
- (77) Mishra, D. K.; Dabbawala, A. A.; Park, J. J.; Jhung, S. H.; Hwang, J.-S. Selective Hydrogenation of D-Glucose to d-Sorbitol over HY Zeolite Supported Ruthenium Nanoparticles Catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *232*, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.018>.

- (78) Sánchez-Bastardo, N.; Delidovich, I.; Alonso, E. From Biomass to Sugar Alcohols: Purification of Wheat Bran Hydrolysates Using Boronic Acid Carriers Followed by Hydrogenation of Sugars over Ru/H-ZSM-5. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (9), 11930–11938. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02206>.
- (79) Eisenbeis, C.; Guettel, R.; Kunz, U.; Turek, T. Monolith Loop Reactor for Hydrogenation of Glucose. *Catalysis Today* **2009**, *147*, S342–S346. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.019>.
- (80) Mishra, D. K.; Lee, J.-M.; Chang, J.-S.; Hwang, J.-S. Liquid Phase Hydrogenation of D-Glucose to d-Sorbitol over the Catalyst (Ru/NiO–TiO₂) of Ruthenium on a NiO-Modified TiO₂ Support. *Catalysis Today* **2012**, *185*(1), 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.020>.
- (81) Hernandez-Mejia, C.; Gnanakumar, E. S.; Olivos-Suarez, A.; Gascon, J.; Greer, H. F.; Zhou, W.; Rothenberg, G.; Raveendran Shiju, N. Ru/TiO₂-Catalysed Hydrogenation of Xylose: The Role of the Crystal Structure of the Support. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (2), 577–582. <https://doi.org/10.1039/C5CY01005E>.
- (82) Arena, B. J. Deactivation of Ruthenium Catalysts in Continuous Glucose Hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* **1992**, *87*(2), 219–229. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80057-J](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80057-J).
- (83) Gallezot, P.; Nicolaus, N.; Flèche, G.; Fuertes, P.; Perrard, A. Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor. *Journal of Catalysis* **1998**, *180* (1), 51–55. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2261>.
- (84) Kusserow, B.; Schimpf, S.; Claus, P. Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345* (12), 289–299. <https://doi.org/10.1002/adsc.200390024>.
- (85) Ahmed, M. J.; Hameed, B. H. Hydrogenation of Glucose and Fructose into Hexitols over Heterogeneous Catalysts: A Review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, *96*, 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.028>.
- (86) Holladay, J. E.; White, J. F.; Bozell, J. J.; Johnson, D. *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*; PNNL-16983, 921839; 2007; p PNNL-16983, 921839. <https://doi.org/10.2172/921839>.
- (87) Hyvönen, L.; Koivistoinen, P.; Voirol, F. Food Technological Evaluation of Xylitol. In *Advances in Food Research*; Elsevier, 1982; Vol. 28, pp 373–403. [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60114-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60114-7).
- (88) Wisniak, J.; Hershkowitz, M.; Stein, S. Hydrogenation of Xylose over Platinum Group Catalysts. *Product R&D* **1974**, *13*(4), 232–236. <https://doi.org/10.1021/i360052a004>.
- (89) Perez, R. F.; Soares, O. S. G. P.; de Farias, A. M. D.; R. Pereira, M. F.; Fraga, M. A. Conversion of Hemicellulose-Derived Pentoses over Noble Metal Supported on 1D Multiwalled Carbon Nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *232*, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.042>.
- (90) Deng, T.; Xu, G.; Fu, Y. One-Pot Cascade Conversion of Xylose to Furfuryl Alcohol over a Bifunctional Cu/SBA-15-SO₃H Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* **2020**, *41* (3), 404–414. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63505-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63505-9).

- (91) Audemar, M.; Ramdani, W.; Junhui, T.; Raluca Ifrim, A.; Ungureanu, A.; Jérôme, F.; Royer, S.; Oliveira Vigier, K. Selective Hydrogenation of Xylose to Xylitol over Co/SiO₂ Catalysts. *ChemCatChem* **2020**, *12*(7), 1973–1978. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901981>.
- (92) Murzin, D. Yu.; Duque, A.; Arve, K.; Sifontes, V.; Aho, A.; Eränen, K.; Salmi, T. Catalytic Hydrogenation of Sugars. In *Biomass Sugars for Non-fuel Applications*; Murzin, D. Yu., Simakova, O. A., Eds.; Royal Society of Chemistry, 2016; Vol. 44, pp 89–133.
- (93) Xia, H.; Zhang, L.; Hu, H.; Zuo, S.; Yang, L. Efficient Hydrogenation of Xylose and Hemicellulosic Hydrolysate to Xylitol over Ni-Re Bimetallic Nanoparticle Catalyst. *Nanomaterials* **2019**, *10* (1), 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano10010073>.
- (94) Lee, J.; Kim, Y. T.; Huber, G. W. Aqueous-Phase Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates with Bimetallic Catalysts. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 708–718. <https://doi.org/10.1039/c3gc41071d>.
- (95) Fu, Y.; Ding, L.; Singleton, M. L.; Idrissi, H.; Hermans, S. Synergistic Effects Altering Reaction Pathways: The Case of Glucose Hydrogenation over Fe-Ni Catalysts. *Appl. Catal., B* **2021**, *288*, 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119997>.
- (96) Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (24), 11863–12001. <https://doi.org/10.1021/cr400572f>.
- (97) Hisatomi, T.; Takata, T.; Domen, K. Water Splitting on Particulate Semiconducting Photocatalysts under Visible Light. In *Nanotechnology in Catalysis*; Van de Voorde, M., Sels, B., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; pp 851–872. <https://doi.org/10.1002/9783527699827.ch31>.
- (98) Chen, Z.; Duan, X.; Wei, W.; Wang, S.; Ni, B.-J. Iridium-Based Nanomaterials for Electrochemical Water Splitting. *Nano Energy* **2020**, *78*, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105270>.
- (99) Anantharaj, S.; Ede, S. R.; Sakthikumar, K.; Karthick, K.; Mishra, S.; Kundu, S. Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8069–8097. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479>.
- (100) Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*(25), 7748–7759. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04546>.
- (101) Yu, J.; He, Q.; Yang, G.; Zhou, W.; Shao, Z.; Ni, M. Recent Advances and Prospective in Ruthenium-Based Materials for Electrochemical Water Splitting. *ACS Catal.* **2019**, *9* (11), 9973–10011. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02457>.
- (102) McCrory, C. C. L.; Jung, S.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*(13), 4347–4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>.

- (103) Wohlfahrt-Mehrens, M.; Heitbaum, J. Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Electrodes Studied Using Isotope Labelling and On-Line Mass Spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *237*(2), 251–260. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85237-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85237-3).
- (104) Kötz, R.; Stucki, S.; Scherson, D.; Kolb, D. M. In-Situ Identification of RuO₄ as the Corrosion Product during Oxygen Evolution on Ruthenium in Acid Media. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *172*, 211–219. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80187-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80187-4).
- (105) Lu, Z.; Xu, W.; Zhu, W.; Yang, Q.; Lei, X.; Liu, J.; Li, Y.; Sun, X.; Duan, X. Three-Dimensional NiFe Layered Double Hydroxide Film for High-Efficiency Oxygen Evolution Reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (49), 6479–6482. <https://doi.org/10.1039/C4CC01625D>.
- (106) Burke, M. S.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Zou, S.; Boettcher, S. W. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)Hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*(22), 7549–7558. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148>.
- (107) Kärkäs, M. D.; Åkermark, B. Water Oxidation Using Earth-Abundant Transition Metal Catalysts: Opportunities and Challenges. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (37), 14421–14461. <https://doi.org/10.1039/C6DT00809G>.
- (108) Hunter, B. M.; Gray, H. B.; Müller, A. M. Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chem. Rev.* **2016**, *116*(22), 14120–14136. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00398>.
- (109) Lei, L.; Huang, D.; Zhou, C.; Chen, S.; Yan, X.; Li, Z.; Wang, W. Demystifying the Active Roles of NiFe-Based Oxides/(Oxy)Hydroxides for Electrochemical Water Splitting under Alkaline Conditions. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *408*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213177>.
- (110) Feng, C.; Faheem, M. B.; Fu, J.; Xiao, Y.; Li, C.; Li, Y. Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives. *ACS Catal.* **2020**, *10* (7), 4019–4047. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05445>.
- (111) Gong, M.; Li, Y.; Wang, H.; Liang, Y.; Wu, J. Z.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Wei, F.; Dai, H. An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(23), 8452–8455. <https://doi.org/10.1021/ja4027715>.
- (112) Friebe, D.; Louie, M. W.; Bajdich, M.; Sanwald, K. E.; Cai, Y.; Wise, A. M.; Cheng, M.-J.; Sokaras, D.; Weng, T.-C.; Alonso-Mori, R.; Davis, R. C.; Bargar, J. R.; Nørskov, J. K.; Nilsson, A.; Bell, A. T. Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*(3), 1305–1313. <https://doi.org/10.1021/ja511559d>.
- (113) Młynarek, G.; Paszkiewicz, M.; Radniecka, A. The Effect of Ferric Ions on the Behaviour of a Nickelous Hydroxide Electrode. *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14* (2), 145–149. <https://doi.org/10.1007/BF00618733>.
- (114) Natan, M. J.; Belanger, Daniel.; Carpenter, M. K.; Wrighton, M. S. PH-Sensitive Nickel(II) Hydroxide-Based Microelectrochemical Transistors. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (7), 1834–1842. <https://doi.org/10.1021/j100291a031>.

- (115) Corrigan, D. A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*(2), 377–384. <https://doi.org/10.1149/1.2100463>.
- (116) Bates, M. K.; Jia, Q.; Doan, H.; Liang, W.; Mukerjee, S. Charge-Transfer Effects in Ni–Fe and Ni–Fe–Co Mixed-Metal Oxides for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2016**, *6*(1), 155–161. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01481>.
- (117) Manso, R. H.; Acharya, P.; Deng, S.; Crane, C. C.; Reinhart, B.; Lee, S.; Tong, X.; Nykypanchuk, D.; Zhu, J.; Zhu, Y.; Greenlee, L. F.; Chen, J. Controlling the 3-D Morphology of Ni–Fe-Based Nanocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2019**, *11* (17), 8170–8184. <https://doi.org/10.1039/C8NR10138H>.
- (118) Qiao, J.; Song, F.; Hu, J.; Huo, D.; Yuan, J.; Shen, J.; Niu, L.; Wang, A. Mesoporous Spinel NiFe Oxide Cubes as Advanced Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*(31), 16368–16377. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.259>.
- (119) Gatard, V.; De Masi, D.; Chattot, R.; Marin, I. M.; Revert, J. M. A.; Fazzini, P.-F.; Encinas, T.; Martin, V.; Faure, S.; Deseure, J.; Carrey, J.; Chaudret, B.; Chatenet, M. FeNi₃ and Ni-Based Nanoparticles as Electrocatalysts for Magnetically Enhanced Alkaline Water Electrolysis. *Electrocatalysis* **2020**, *11* (5), 567–577. <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00616-9>.
- (120) De Masi, D.; Asensio, J. M.; Fazzini, P.; Lacroix, L.; Chaudret, B. Engineering Iron–Nickel Nanoparticles for Magnetically Induced CO₂ Methanation in Continuous Flow. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*(15), 6187–6191. <https://doi.org/10.1002/anie.201913865>.
- (121) Gu, X.; Liu, Z.; Li, M.; Tian, J.; Feng, L. Surface Structure Regulation and Evaluation of FeNi-Based Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *297*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120462>.
- (122) Phan, H. T.; Haes, A. J. What Does Nanoparticle Stability Mean? *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*(27), 16495–16507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00913>.
- (123) Ricaud, M.; Witschger, O. Les nanomatériaux manufacturés. *INRS ED 6050* **2020**, 1–58.
- (124) de Oliveira, P. F. M.; Torresi, R. M.; Emmerling, F.; Camargo, P. H. C. Challenges and Opportunities in the Bottom-up Mechanochemical Synthesis of Noble Metal Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (32), 16114–16141. <https://doi.org/10.1039/D0TA05183G>.
- (125) Wilcoxon, J. P. Nanoparticles—Preparation, Characterization and Physical Properties. In *Frontiers of Nanoscience*; Elsevier, 2012; Vol. 3, pp 43–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00005-4>.
- (126) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles – a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, *17*(36), 6809–6830. <https://doi.org/10.1039/C5CE01014D>.
- (127) Becker, R.; Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* **1935**, *416*(8), 719–752. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>.
- (128) La Mer, V. K. Nucleation in Phase Transitions. *Nucleation Theory* **1952**, *44*(6), 1270–1277.

- (129) Nichols, G.; Byard, S.; Bloxham, M. J.; Botterill, J.; Dawson, N. J.; Dennis, A.; Diart, V.; North, N. C.; Sherwood, J. D. A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2002**, *91*(10), 2103–2109. <https://doi.org/10.1002/jps.10191>.
- (130) Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1900**, *34U* (1), 495–503. <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3431>.
- (131) Heuer-Jungemann, A.; Feliu, N.; Bakaimi, I.; Hamaly, M.; Alkilany, A.; Chakraborty, I.; Masood, A.; Casula, M. F.; Kostopoulou, A.; Oh, E.; Susumu, K.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L.; Stratakis, E.; Parak, W. J.; Kanaras, A. G. The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (8), 4819–4880. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00733>.
- (132) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerwerg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach for the Synthesis of Nanostructures. *New J. Chem.* **2013**, *37*(11), 3374–3401. <https://doi.org/10.1039/c3nj00650f>.
- (133) Moghimi, N.; Rahsepar, F. R.; Leung, K. T. Supported Binary Hybrid Nanomaterials and Their Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *320–321*, 82–99. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.04.011>.
- (134) Xu, Z.; Liu, Y.; Ren, F.; Yang, F.; Ma, D. Development of Functional Nanostructures and Their Applications in Catalysis and Solar Cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *320–321*, 153–180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.002>.
- (135) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Asefa, T.; Guo, H.; Biradar, A. V.; Peng, D.-L.; Zboril, R.; Varma, R. S. Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*(21), 7540–7590. <https://doi.org/10.1039/C5CS00343A>.
- (136) Liu, X.; Wang, D.; Li, Y. Synthesis and Catalytic Properties of Bimetallic Nanomaterials with Various Architectures. *Nano Today* **2012**, *7*(5), 448–466. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003>.
- (137) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2008**, *108*(3), 845–910. <https://doi.org/10.1021/cr040090g>.
- (138) Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P. J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Designing Bimetallic Catalysts for a Green and Sustainable Future. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (24), 8099–8139. <https://doi.org/10.1039/c2cs35296f>.
- (139) Son, S. U.; Jang, Y.; Park, J.; Na, H. B.; Park, H. M.; Yun, H. J.; Lee, J.; Hyeon, T. Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(16), 5026–5027. <https://doi.org/10.1021/ja039757r>.
- (140) Wang, C.; Yin, H.; Dai, S.; Sun, S. A General Approach to Noble Metal–Metal Oxide Dumbbell Nanoparticles and Their Catalytic Application for CO Oxidation. *Chem. Mater.* **2010**, *22*(10), 3277–3282. <https://doi.org/10.1021/cm100603r>.

- (141) Park, J.-I.; Kim, M. G.; Jun, Y.; Lee, J. S.; Lee, W.; Cheon, J. Characterization of Superparamagnetic “Core–Shell” Nanoparticles and Monitoring Their Anisotropic Phase Transition to Ferromagnetic “Solid Solution” Nanoalloys. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (29), 9072–9078. <https://doi.org/10.1021/ja049649k>.
- (142) Lee, W.; Kim, M. G.; Choi, J.; Park, J.-I.; Ko, S. J.; Oh, S. J.; Cheon, J. Redox–Transmetalation Process as a Generalized Synthetic Strategy for Core–Shell Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(46), 16090–16097. <https://doi.org/10.1021/ja053659j>.
- (143) Crangle, J.; Goodman, G. M. The Magnetization of Pure Iron and Nickel. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **1971**, *327*(1547), 477–491. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0044>.
- (144) Pauling, L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*(3), 542–553. <https://doi.org/10.1021/ja01195a024>.
- (145) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 1997.
- (146) Vitos, L.; Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Kollár, J. The Surface Energy of Metals. *Surface Science* **1998**, *411*, 186–202. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X).
- (147) Gilroy, K. D.; Ruditskiy, A.; Peng, H.-C.; Qin, D.; Xia, Y. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10414–10472. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211>.
- (148) Bradley, A. J.; Jay, A. H.; Taylor, A. The Lattice Spacing of Iron-Nickel Alloys. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1937**, *23* (155), 545–557. <https://doi.org/10.1080/14786443708561826>.
- (149) Swartzendruber, L. J. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System. *J. Phase Equilib.* **1991**, *12* (3), 288–312. <https://doi.org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1007/BF02649918>.
- (150) Yang, C.-W.; Williams, D. B.; Goldstein, J. I. A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures (<400 °C). *J. Phase Equilib.* **1996**, *17*(6), 522–531. <https://doi.org/10.1007/BF02665999>.
- (151) Kim, S. M.; Abdala, P. M.; Margossian, T.; Hosseini, D.; Foppa, L.; Armutlulu, A.; van Beek, W.; Comas-Vives, A.; Copéret, C.; Müller, C. Cooperativity and Dynamics Increase the Performance of NiFe Dry Reforming Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (5), 1937–1949. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11487>.
- (152) Shi, D.; Wojcieszak, R.; Paul, S.; Marceau, E. Ni Promotion by Fe: What Benefits for Catalytic Hydrogenation? *Catalysts* **2019**, *9*(5), 1–28. <https://doi.org/10.3390/catal9050451>.
- (153) Meng, L. J.; Peng, X. Y.; Tang, C.; Zhang, K. W.; Stocks, G. M.; Zhong, J. X. A Quasicore-Shell Structure of FeCo and FeNi Nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108* (10), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.3514089>.
- (154) Teeriniemi, J.; Melander, M.; Lipasti, S.; Hatz, R.; Laasonen, K. Fe–Ni Nanoparticles: A Multiscale First-Principles Study to Predict Geometry, Structure, and Catalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (3), 1667–1674. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10926>.

- (155) Margeat, O.; Ciuculescu, D.; Lecante, P.; Respaud, M.; Amiens, C.; Chaudret, B. NiFe Nanoparticles: A Soft Magnetic Material? *Small* **2007**, *3* (3), 451–458. <https://doi.org/10.1002/sml.200600329>.
- (156) Moghimi, N.; Rahsepar, F. R.; Srivastava, S.; Heinig, N.; Leung, K. T. Shape-Dependent Magnetism of Bimetallic FeNi Nanosystems. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (31), 6370–6375. <https://doi.org/10.1039/C4TC00443D>.
- (157) Liu, Y.; Chi, Y.; Shan, S.; Yin, J.; Luo, J.; Zhong, C.-J. Characterization of Magnetic NiFe Nanoparticles with Controlled Bimetallic Composition. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *587*, 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.203>.
- (158) Wang, H.; Li, J.; Kou, X.; Zhang, L. Synthesis and Characterizations of Size-Controlled FeNi₃ Nanoplatelets. *Journal of Crystal Growth* **2008**, *310* (12), 3072–3076. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.015>.
- (159) Liu, Y. Magnetic Properties of Nanostructural Y-Ni-28Fe Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2006**, *16*, 1370–1373. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60022-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60022-3).
- (160) Qin, G. W.; Pei, W. L.; Ren, Y. P.; Shimada, Y.; Endo, Y.; Yamaguchi, M.; Okamoto, S.; Kitakami, O. Ni₈₀Fe₂₀ Permalloy Nanoparticles: Wet Chemical Preparation, Size Control and Their Dynamic Permeability Characteristics When Composited with Fe Micron Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321* (24), 4057–4062. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.08.004>.
- (161) Xu, M. H.; Zhong, W.; Qi, X. S.; Au, C. T.; Deng, Y.; Du, Y. W. Highly Stable Fe–Ni Alloy Nanoparticles Encapsulated in Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *495* (1), 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.121>.
- (162) Gurmen, S.; Ebin, B.; Stopić, S.; Friedrich, B. Nanocrystalline Spherical Iron–Nickel (Fe–Ni) Alloy Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR). *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *480* (2), 529–533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.094>.
- (163) Alruqi, S. S.; AL-Thabaiti, S. A.; Khan, Z. Iron-Nickel Bimetallic Nanoparticles: Surfactant Assisted Synthesis and Their Catalytic Activities. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *282*, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.021>.
- (164) Ban, I.; Drofenik, M.; Makovec, D. The Synthesis of Iron–Nickel Alloy Nanoparticles Using a Reverse Micelle Technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, *307* (2), 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.04.010>.
- (165) Weng, X.; Guo, M.; Luo, F.; Chen, Z. One-Step Green Synthesis of Bimetallic Fe/Ni Nanoparticles by Eucalyptus Leaf Extract: Biomolecules Identification, Characterization and Catalytic Activity. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *308*, 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.134>.
- (166) Moghimi, N.; Bazargan, S.; Pradhan, D.; Leung, K. T. Phase-Induced Shape Evolution of FeNi Nanoalloys and Their Air Stability by in-Situ Surface Passivation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (9), 4852–4858. <https://doi.org/10.1021/jp312391h>.

- (167) Moustafa, S. F.; Daoush, W. M. Synthesis of Nano-Sized Fe–Ni Powder by Chemical Process for Magnetic Applications. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *181*, 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.008>.
- (168) Kim, S.-H.; Sohn, H.-J.; Joo, Y.-C.; Kim, Y.-W.; Yim, T.-H.; Lee, H.-Y.; Kang, T. Effect of Saccharin Addition on the Microstructure of Electrodeposited Fe–36 Wt.% Ni Alloy. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *199*(1), 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.035>.
- (169) Liao, Q.; Tannenbaum, R.; Wang, Z. L. Synthesis of FeNi₃ Alloyed Nanoparticles by Hydrothermal Reduction. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(29), 14262–14265. <https://doi.org/10.1021/jp0625154>.
- (170) Su, X.; Zheng, H.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Pan, A. Preparation of Nanosized Particles of FeNi and FeCo Alloy in Solution. *Journal of Materials Science* **2003**, *38*, 4581–4585. <https://doi.org/10.1023/A:1027350005911>.
- (171) Wei, X.-W.; Zhu, G.-X.; Zhou, J.-H.; Sun, H.-Q. Solution Phase Reduction to Fe–Ni Alloy Nanostructures with Tunable Shape and Size. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *100*, 481–485. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.01.030>.
- (172) Ge, F.; Chen, L.; Ku, W.; Zhu, J. Structural and Magnetic Properties of Carbonyl Fe–Ni Nanometer Particles. *Nanostructured Materials* **1997**, *8*(6), 703–709. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00217-1).
- (173) Shafi, K. V. P. M.; Gedanken, A.; Goldfarb, R. B.; Felner, I. Sonochemical Preparation of Nanosized Amorphous Fe–Ni Alloys. *Journal of Applied Physics* **1997**, *81* (10), 6901–6905. <https://doi.org/10.1063/1.365250>.
- (174) Yang, H.; Li, X.; Zhou, H.; Zhuang, Y.; Hu, H.; Wu, H.; Yang, S. Monodisperse Water-Soluble Fe–Ni Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*(4), 1217–1221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.191>.
- (175) Mao, X.; Kwon, J.; Koh, E. K.; Hwang, D. Y.; Lee, J. Ligand Exchange Procedure for Bimetallic Magnetic Iron–Nickel Nanocrystals toward Biocompatible Activities. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*(28), 15522–15530. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03952>.
- (176) Chen, Y.; Luo, X.; Yue, G.-H.; Luo, X.; Peng, D.-L. Synthesis of Iron–Nickel Nanoparticles via a Nonaqueous Organometallic Route. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113* (1), 412–416. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.118>.
- (177) Chen, Y.; She, H.; Luo, X.; Yue, G.-H.; Mi, W.-B.; Bai, H.-L.; Peng, D.-L. Chemical Synthesis of Monodisperse Fe–Ni Nanoparticles via a Diffusion-Based Approach. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10*(5), 3053–3059. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2181>.
- (178) Dumestre, F.; Martinez, S.; Zitoun, D.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Respaud, M.; Serres, A.; Benfield, R. E.; Amiens, C.; Chaudret, B. Magnetic Nanoparticles through Organometallic Synthesis: Evolution of the Magnetic Properties from Isolated Nanoparticles to Organised Nanostructures. *Faraday Discussions* **2004**, *125*, 265–278. <https://doi.org/10.1039/b303376g>.

Chapitre II

Démarche expérimentale : méthodes
de synthèse, techniques de
caractérisation, mise en œuvre en
catalyse

Chapitre II – Démarche expérimentale : méthodes de synthèse, techniques de caractérisation, mise en œuvre en catalyse

Introduction	63
I – Synthèse des nanoparticules NiFe par approche organométallique	64
I – 1 – Produits chimiques	64
I – 1 – 1 – Gaz	64
I – 1 – 2 – Solvants	64
I – 1 – 3 – Réactifs	65
I – 2 – Techniques opératoires	66
I – 2 – 1 – Préparation du matériel et des solvants	66
I – 2 – 2 – Protocole général de synthèse de NPs	67
I – 3 – Méthodes de synthèse	68
I – 3 – 1 – Précurseur $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$	68
I – 3 – 2 – Nanoparticules Ni, Fe, NiFe et leur dépôt sur silice	69
I – 3 – 2 – 1 – Synthèse de NPs monométalliques de Ni et de Fe	69
I – 3 – 2 – 2 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe en une étape	73
I – 3 – 2 – 3 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe en deux étapes	76
I – 3 – 2 – 4 – Dépôt des NPs de Ni et NiFe sur support de silice	80
II – Techniques de caractérisation	82
II – 1 – Etude de la morphologie des NPs	82
II – 1 – 1 – La microscopie électronique en transmission (MET)	82
II – 1 – 2 – La microscopie électronique à balayage (MEB)	85
II – 2 – Etude de la composition en métaux des NPs	87
II – 2 – 1 – La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)	87
II – 2 – 2 – Le spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) couplée à la microscopie électronique (STEM et MEB)	88
II – 3 – Etude des composés organiques présents dans les lots de NPs	89
II – 3 – 1 – Etude de surface – FT-IR	89
II – 3 – 2 – Analyse élémentaire globale – CHN	90

II – 3 – 3 – La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)	91
II – 4 – Etude de la structure cristalline des NPs	92
II – 4 – 1 – La diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	92
II – 4 – 2 – La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	93
II – 4 – 3 – Spectroscopie d’Absorption des Rayons X (XAS)	94
II – 4 – 4 – Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	99
II – 5 – Le magnétisme	100
II – 5 – 1 – La magnétométrie par SQUID	100
II – 5 – 2 – La spectrométrie Mössbauer (SM)	101
III – Modes opératoires pour les applications catalytiques	104
III – 1 – L’hydrogénation des sucres en polyols	104
III – 1 – 1 – Montages expérimentaux et protocoles	104
III – 1 – 1 – 1 – Catalyse à l’UCCS (Lille)	104
III – 1 – 1 – 2 – Protocole de recyclage à l’UCCS (Lille)	106
III – 1 – 1 – 3 – Catalyse à l’IC2MP (Poitiers)	106
III – 1 – 2 – Analyse des résultats de catalyse par HPLC	108
III – 1 – 3 – Mesure du taux de lixiviation par ICP-OES	110
III – 2 – Electro-oxydation de l’eau	110
III – 2 – 1 – Préparation des échantillons	110
III – 2 – 1 – 1 – Procédure d’échange de ligands en surface des NPs	110
III – 2 – 1 – 2 – Préparation de l’échantillon pour la catalyse	111
III – 2 – 2 – Tests d’électro-oxydation de l’eau	111
Conclusion	113
Bibliographie	114

Introduction

Ce Chapitre II a pour objectif de présenter la synthèse des nanoparticules (NPs) à base de NiFe qui sont au cœur de mon travail de thèse, selon la voie organométallique développée dans l'équipe, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer leurs caractéristiques.

La synthèse de NPs par la voie organométallique nécessite des précautions particulières compte-tenu de la haute réactivité des complexes organométalliques et/ou métal-organiques utilisés comme sources d'atomes métalliques, car ils peuvent s'oxyder en présence de traces d'oxygène et/ou facilement s'hydrolyser. C'est d'autant plus vrai pour les deux métaux ciblés, le nickel (Ni) et le fer (Fe), car ils sont très oxophiles (plus pour le Fe) et donc très sujets à l'oxydation, imposant de travailler en atmosphère inerte. Cette approche de synthèse permet néanmoins la formation de NPs dans des conditions assez douces de température et de pression.

Le large panel de techniques de caractérisation employé vise à pallier la complexité d'analyse des systèmes bimétalliques de taille nanométrique. La complémentarité de ces techniques a permis de déterminer les caractéristiques des NPs en termes de morphologie, structure, composition et propriétés magnétiques. Compte tenu de la sensibilité des matériaux synthétisés, les mesures sont réalisées en atmosphères inerte chaque fois que cela est possible.

Les protocoles des tests catalytiques avec les NPs NiFe seront présentés en fin de chapitre, pour les deux applications visées.

I – Synthèse des nanoparticules NiFe par approche organométallique

I – 1 – Produits chimiques

I – 1 – 1 – Gaz

Les gaz utilisés lors des synthèses chimiques sont le dihydrogène et l'argon de la société Air Liquide. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

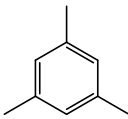
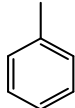
Le dihydrogène (REF. P0231S11S21001, pureté : $\geq 99,999\%$, $O_2 : \leq 2\text{ ppm}$, $H_2O : \leq 2\text{ ppm}$, $C_nH_m : \leq 0,5\text{ ppm}$, $CO : \leq 0,5\text{ ppm}$, $CO_2 : \leq 0,5\text{ ppm}$) est utilisé lors des synthèses de nanoparticules, directement à partir de la bouteille, à travers un manomètre dédié.

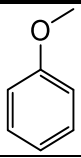
L'argon (REF. P0021L50S2A001, pureté : $\geq 99,999\%$, $O_2 : \leq 2\text{ ppm}$, $H_2O : \leq 2\text{ ppm}$, $C_nH_m : \leq 0,5\text{ ppm}$, $CO : \leq 1\text{ ppm}$, $CO_2 : \leq 1\text{ ppm}$) est utilisé pour les techniques de travail en atmosphère inerte sur paillasse (rampe à vide, tubes de schlenk, réacteurs Fisher-Porter, montages de distillation, etc.) et dans la boîte à gants (BàG). L'argon circulant dans la BàG est purifié par passage sur tamis moléculaire afin de piéger l'eau, ainsi que sur catalyseur (copeaux de cuivre) afin de piéger le dioxygène.

I – 1 – 2 – Solvants

Les solvants utilisés pour les synthèses chimiques, les phases de traitements et les applications en catalyse sont : le mésitylène, l'anisole, le toluène, le THF, le pentane, le dichlorométhane, l'éther diéthylique, l'eau milli-Q, l'isopropanol et le méthanol (Tab. 1).

Tab. 1 : solvants utilisés classés par type de purification appliquée au préalable à leur utilisation.

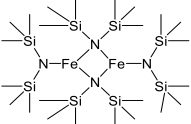
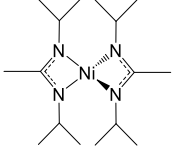
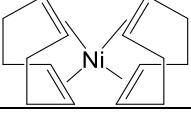
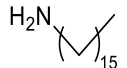
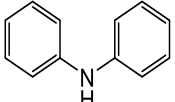
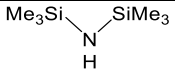
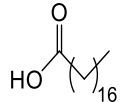
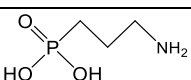
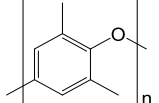
Mode de purification	Nom	Structure moléculaire	Formule brute	Paramètres	Fournisseur
Distillation sous argon sur sodium (Riedel-de Haën, 99 %) à une température $> 170^\circ\text{C}$ après un chauffage à reflux d'au moins 5 jours. Purificateur de solvant (MBraun SPS-800)	Mésitylène		C_9H_{12}	99 %	Acros Organics
	Toluène		C_7H_8	/	Carlo Erba
	Tétrahydrofurane (THF)		C_4H_8O	/	Carlo Erba
	Pentane		C_5H_{12}	99 %	Carlo Erba
	Dichlorométhane (DCM)		CH_2Cl_2	/	Carlo Erba
	Ether diéthylique		$C_4H_{10}O$	/	Carlo Erba

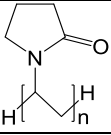
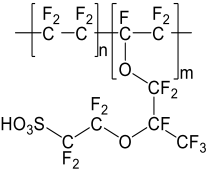
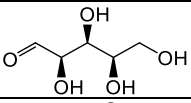
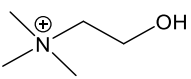
Purificateur d'eau ultra pure (Synergy ; Elga Medica EDI 15/30)	Eau Milli-Q		H ₂ O	Conductivité de 18,2 MΩ.cm, pH = 6,5-7	/
Traitement sur tamis moléculaire (4 Å, séché sous vide à 200°C), stocké en BâG après dégazage sous vide	Anisole		C ₇ H ₈ O	99 %	Alfa Aesar
Sans purification	Isopropanol		C ₃ H ₈ O	≥ 99%	Carlo Erba
	Méthanol	H ₃ C—OH	CH ₄ O	≥ 99%	Carlo Erba

I – 1 – 3 – Réactifs

Les réactifs utilisés sont présentés dans le Tableau 2, par catégories, selon : les précurseurs métalliques, les stabilisants (amines, acides et polymères), support inorganique et substrats de catalyse.

Tab. 2 : réactifs utilisés dans le projet de thèse classés en plusieurs catégories.

Catégories de réactif	Nom	Structure moléculaire	Formule brute	Paramètres	Fournisseur
Précurseurs métalliques (conservés en BâG dès réception et utilisés sans purification)	Bis-di(bis(triméthylsilyl)amido) Fe (II)		{Fe[N(Si(CH ₃) ₃) ₂] ₂ } ₂	/	Nanomeps
	Bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Ni (II)		Ni[N ₂ (iPr) ₂ CH ₃] ₂	/	Nanomeps
	Bis[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadiène] Ni(0) – (Ni(COD) ₂)		Ni(C ₈ H ₁₂) ₂	98 %	Strem Chemicals
Amines (conservées en BâG dès réception et utilisées sans purification)	Hexadécylamine (HDA)		C ₁₆ H ₃₅ N	98 %	Sigma-Aldrich
	Diphénylamine (DPA)		C ₁₂ H ₁₁ N	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
	Hexaméthylidisilazane (HMDS)		C ₆ H ₁₉ NSi ₂	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Acides	Acide stéarique (SA) - conservé en BâG après séchage sur P ₂ O ₅ (Sigma-Aldrich, > 98 %) sous vide à chaud pendant 12h		C ₁₈ H ₃₆ O ₂	≥ 99 %	Fluka
	Acide (3-aminopropyl) phosphonique (APA)		C ₃ H ₁₀ NO ₃ P	98 %	Sigma-Aldrich
Polymère (PPO et PVP → conservé)	Poly-(oxyde 2,6-diméthyl-1,4-phénylène) (PPO)		(C ₈ H ₈ O) _n	/	Aldrich Chemical Company

en BâG après séchage sur P ₂ O ₅ sous vide à 150°C pendant 12h)	Polyvinylpyrrolidone (PVP)		(C ₆ H ₉ NO) _n	/	Aldrich Chemical Company
	Nafion (en mélange avec éthanol et eau pour une proportion de 5 wt. % dans la solution)		(C ₂ F ₄) _n (C ₇ HF ₁₃ O ₅ S) _m	/	Sigma-Aldrich
Support inorganique	Dioxyde de silicium – conservé en BâG après séchage sur P ₂ O ₅ (Sigma-Aldrich, > 98 %) sous vide à 120°C pendant 72h	/	SiO ₂	Surface = 400 m ² /g – volume de pore = 1,4 cm ³ /g	Sipernat-50 - Degussa
Sucre	Xylose		C ₅ H ₁₀ O ₅	99% ≥ 99 %	Fisher Sigma-Aldrich
Autre	Chlorure de choline		C ₅ H ₁₄ ClNO	≥ 98 %	Sigma-Aldrich

I – 2 – Techniques opératoires

I – 2 – 1 – Préparation du matériel et des solvants

Avant toute synthèse, la verrerie a été lavée à l'eau savonneuse puis rincée à l'eau claire et aux solvants de lavage (acétone, éthanol, dichlorométhane), conservée en étuve à 110 °C pendant au moins une nuit, et enfin mise sous vide dynamique sur la rampe ou dans le SAS de la BâG, puis à l'atmosphère de la BâG avant utilisation (au moins 12h).

Après toute synthèse, la verrerie a été lavée aux solvants de lavage (précisé ci-dessus), à l'eau claire puis par une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl, ≈ 37 %, Fisher Chemical) pour éliminer les traces de métaux. A noter qu'un volume de cette solution diluée d'HCl est laissé dans le réacteur F-P au repos quelques jours afin de le nettoyer en profondeur.

Tous les solvants (après distillation ou non) utilisés pour les synthèses ont été dégazés au préalable sous vide dynamique après congélation (3 cycles). Avant introduction en boîte à gants, le taux d'eau a été déterminé avec un Coulomètre Karl Fisher (Metrohm, Fig. 1) et les solvants utilisés avaient un taux d'eau <5 ppm.



Fig. 1 : Coulomètre Karl Fisher de Metrohm

I – 2 – 2 – Protocole général de synthèse de NPs

Toutes les étapes de synthèse ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon, à l'aide d'une rampe à vide ou d'une BâG (Braun, <1 ppm H₂O, <1 mmol O₂). Tous les traitements post synthèse, la préparation d'échantillons pour analyse et la conservation des échantillons ont été réalisés en BâG (sauf mention contraire).

L'utilisation d'un réacteur de Fisher-Porter (F-P) permet de réaliser une synthèse de NPs sous pression de gaz (par exemple le dihydrogène) jusqu'à 6 bar. Sa fermeture est assurée par un dispositif de type robinet (appelé tête de Fisher-Porter), un joint en Teflon entre la tête et la bouteille assurant l'étanchéité du système. Cette configuration permet de s'abstenir de l'utilisation de graisse pouvant polluer le milieu réactionnel (Fig. 2a).

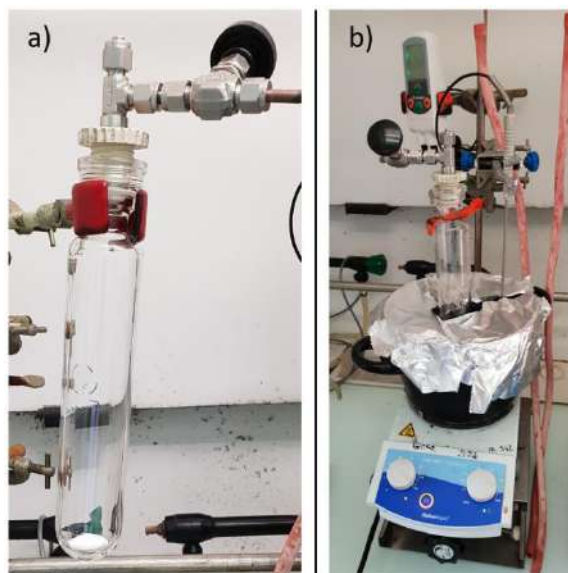


Fig. 2 : a) Réacteur ou bouteille de Fisher-Porter et b) montage de synthèse usuel.

Le remplissage du réacteur F-P est réalisé en BâG. Préalablement à l'introduction des réactifs dans la F-P, celle-ci est rincée 3 fois avec le solvant réactionnel. Pour toute synthèse impliquant le Fe, une petite quantité de précurseur de Fe est introduite à la spatule dans le réacteur suivi de l'addition d'un faible

volume de solvant. Ceci permet de s'assurer de la qualité de l'atmosphère dans la BâG et aussi de nettoyer en profondeur le verre de la F-P compte tenu de la forte réactivité de ce composé métallique avec toute trace d'eau résiduelle. Ce test est réalisé à 3 reprises, avec entre chaque test, 2 rinçages au solvant réactionnel. Pour les synthèses de NPs monométalliques de Ni, un test similaire avec le précurseur de Ni est réalisé dans un but identique.

Après introduction des réactifs dans le réacteur et sa fermeture, celui-ci est sorti de la BâG, connecté à la rampe à vide et maintenu sous un vide dynamique afin d'enlever l'argon qu'il contient, jusqu'à l'apparition de bulles liée à la diminution de la pression. Le réacteur est ensuite connecté à une bouteille de dihydrogène via un système d'introduction de gaz, lequel est préalablement purgé 3 fois par une alternance vide-pression d'H₂ avant ouverture du réacteur pour pressurisation à la pression souhaitée. Un flux dynamique d'H₂ est alors maintenu pendant 10 minutes afin de remplir le volume du réacteur, permettre la dissolution du gaz et stabiliser la pression. La F-P est ensuite déconnectée de la bouteille d'H₂ puis introduite dans le bain d'huile préalablement chauffé à la température voulue (Fig. 2b).

A noter que pour l'ensemble des synthèses, un temps de 30 min maximum a été respecté entre la fin de l'ajout des réactifs dans la F-P en BâG et le placement du réacteur pressurisé dans le bain d'huile.

Après la durée de réaction souhaitée, le réacteur est sorti du bain d'huile et ramené à température ambiante, puis l'excès d'H₂ est éliminé sous vide. Après entrée en BâG, un *aliquot* du milieu réactionnel est prélevé afin de préparer une grille pour analyse du brut de réaction par microscopie électronique. Puis s'ensuivent les traitements post synthèse, dépendants de chaque synthèse.

I – 3 – Méthodes de synthèse

I – 3 – 1 – Précurseur [Fe(NPh₂)₂]₂

Au cours de ce projet, nous avons souhaité tester un autre précurseur de Fe que le complexe usuel {Fe[N(Si(CH₃)₃)₂]₂}₂, à savoir le complexe bis(diphénylamido) Fe(II), [Fe(NPh₂)₂]₂, pour la synthèse de NPs à base de NiFe. Ce précurseur n'étant pas commercialisé, il a été nécessaire d'effectuer sa synthèse. Ceci a été réalisé en collaboration avec une doctorante de l'équipe, L. Haim, et rapporté dans un article publié en commun ¹. Il s'agit d'une réaction de métathèse entre le complexe {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ et la diphénylamine (DPA), conduite sous atmosphère inerte d'argon, en bouteille de F-P, comme décrit ci-dessous.

Au complexe {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (753,8 mg, 1 mmol) de couleur verte, est ajoutée une solution incolore de DPA (1693,2 mg, 10 mmol) dans le toluène (22 mL). La couleur du mélange change rapidement du vert au rouge foncé. La solution est laissée sous agitation pendant 6h à 110°C avant d'être évaporée sous vide à chaud (40°C), menant à un solide rouge sombre. Dans le but d'enlever le sous-produit issu de la réaction du complexe de Fe de départ, l'hexaméthylidisilazane (HMDS), le solide est ensuite chauffé sous vide à 180°C pendant 5 min. Le solide ainsi purifié est dissous dans 40 mL de toluène pour recristallisation à température ambiante. Après 4 jours, le surnageant est prélevé en BâG à la pipette Pasteur et les cristaux

rouge foncé obtenus sont lavés au pentane (3 x 20 mL), séchés et stockés en BâG au congélateur. Le complexe pur a été obtenu avec un rendement de 85%.

I – 3 – 2 – Nanoparticules Ni, Fe, NiFe et leur dépôt sur silice

Dans cette partie, la synthèse des NPs est exposée selon que l'on vise l'obtention de NPs mono- ou bimétalliques, et pour ce qui concerne les systèmes bimétalliques, une synthèse en une ou deux étapes. Toute synthèse de NPs comprend les étapes préalables de préparation du matériel et des solvants ainsi que la mise en œuvre des réactifs, puis la mise sous pression du réacteur, tels que décrit précédemment. Des tableaux récapitulent l'ensemble des synthèses réalisées. Y sont consignés la référence de chaque échantillon (qui restera identique pour la suite du manuscrit), les réactifs (A, précurseurs ; B, stabilisants) et le solvant introduits (avec les quantités correspondantes), et les paramètres réactionnels (température, durée de réaction, agitation, traitement post synthèse). A noter que les rendements pour la synthèse de NPs n'ont pas été calculés en raison de la difficulté pour quantifier les ligands présents sur les NPs, issus du(des) précurseur(s) métallique(s) (et du(des) ligand(s) supplémentaire(s)) utilisés.

I – 3 – 2 – 1 – Synthèse de NPs monométalliques de Ni et de Fe

Protocole générique (cf. Fig. 3) :

1. En BâG : si utilisation de stabilisant (B) : celui-ci est pesé et introduit dans la F-P avec une fraction du volume total de solvant. Si non, la synthèse démarre par l'étape 2 ;
2. En BâG : le précurseur métallique (A) est pesé et introduit dans la F-P avec le solvant (volume restant si stabilisant). La F-P contenant le milieu réactionnel est ensuite fermée puis sortie de la BâG ;
3. Le réacteur est pressurisé sous 3 bar d' H_2 ;
4. La F-P est plongée dans un bain d'huile initialement chauffé à la température souhaitée et l'agitation du milieu réactionnel activée ;
5. En fin de synthèse : la bouteille de F-P est sortie du bain d'huile et refroidie à température ambiante. L'excès de dihydrogène restant dans la bouteille est évacué sous vide avant transfert du réacteur en BâG. Avant tout traitement post synthèse, une grille de MET est préparée à partir du brut de synthèse (cf. Partie II – 1 – 1).

Le schéma présenté en Figure 3 illustre la synthèse générique de NPs monométalliques, que ce soit pour le Fe ou pour le Ni, et permet de situer les différents composés de départ ainsi que les paramètres expérimentaux indiqués dans le Tableau 3.

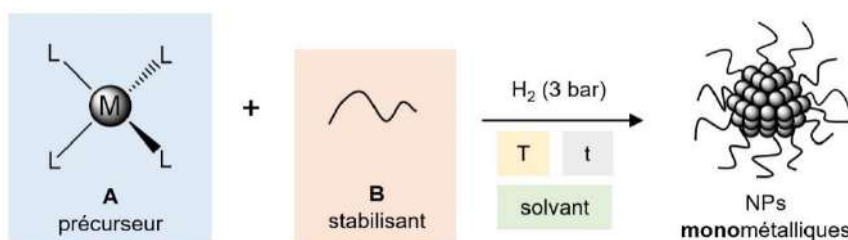


Fig. 3 : Schéma de synthèse générique de NPs monométalliques (Ni ou Fe ; T=température ; t=temps de réaction)

Tab. 3 : Tableau récapitulatif des réactifs (quantité en masse/volume, quantité molaire), solvant (volume), paramètres expérimentaux (température, durée) et traitements pour la synthèse de NPs monométalliques (Ni ou Fe).

Référence	A						B			Solvant		Température (T)	Durée (t)	Traitement
	Ni	Quantité (mg)	Quantité (mmol)	Fe	Quantité (mg)	Quantité (mmol)	Molécule	Quantité	Qté de mat. (mmol)	Molécule	Vol. (mL)			
FR_Ni1	Ni(COD) ₂	103,3	0,376				HDA	515,7 mg	2,136	Toluène	12,5	70°C	20h	Evaporation du toluène lavage au pentane (1 x 40 mL) séchage du solide sous vide m = 25,9 mg
FR_Ni2	Ni(COD) ₂	200	0,727				PVP	420 mg (10 wt. %)		THF	40	70°C	12h	Evaporation du THF → 2 mL de résidu lavage au 1 : 1 THF : pentane (x2) séchage du solide sous vide m = 450 mg
FR18	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	100,3	0,294							Anisole	10	TA	6h	Prélèvement du surnageant lavage au pentane (3 x 10 mL) séchage du solide sous vide m = 12,5 mg
FR19	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	102,0	0,300				HMDS	0,495 mL	2,39	Anisole	30	TA	6h	Prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 13,4 mg
FR_Ni3	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	407,1	1,193				HDA	289,0 mg	1,197	Anisole	40	70°C	24h	Evaporation de l'anisole lavage au pentane (1 x 10 mL) séchage du solide sous vide (pâte) m = 71,3 mg
FR_Fe				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	188,6	0,25				Anisole	10	150°C	48h	Evaporation de l'anisole = séchage du solide sous vide m = 22,9 mg
				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	188,3	0,25				Mésitylène	10	150°C	48h	Evaporation du mésitylène = séchage du solide sous vide m = mg

FR_Fe_HDA				$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	150,1	0,199				Anisole	8	150°C	48h	
				NPs de Fe			HDA	48,2 mg	0,2	Anisole	5	50°C	20h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane séchage du solide sous vide (directement en pilulier) = solide très visqueux m = 85,7 mg
FR8				$[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$	70,6	0,091				Anisole	8	100°C	5h	Prélèvement du surnageant Séchage du solide sous vide m = 10,2 mg

I – 3 – 2 – 2 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe en une étape

Protocole générique : le protocole décrit pour la formation des NPs monométalliques est suivi en prenant soin, lors de l'étape d'introduction des précurseurs, d'introduire en premier le précurseur de Nickel.

Le schéma présenté en Figure 4 illustre la synthèse générique en une étape de NPs bimétalliques NiFe, et permet de situer les différents composés de départ ainsi que les paramètres expérimentaux indiqués dans le Tableau 4.

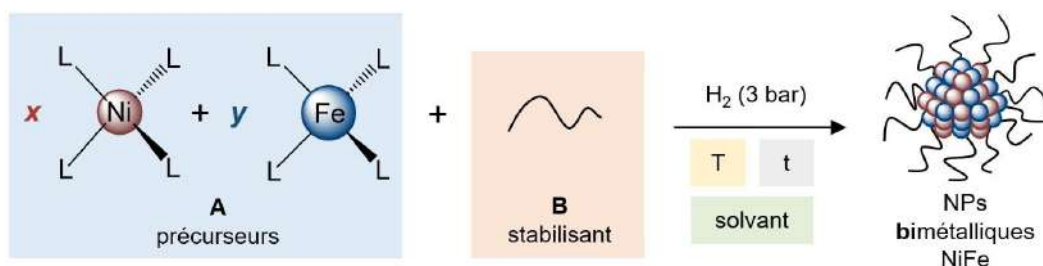


Fig. 4 : Schéma de synthèse générique de NPs bimétalliques NiFe en une étape (x et y = coefficients stœchiométriques ; T = température ; t = temps de réaction)

Tab. 4 : Tableau récapitulatif des réactifs (quantité en masse/volume, quantité molaire), solvant (volume), paramètres expérimentaux (température, durée) et traitements pour la synthèse en une étape de NPs bimétalliques NiFe. A noter que le précurseur métallique de Fe est un dimère, d'où la quantité de matière illustrée par $y/2$ (cf. Fig. 4).

Référence	A						B			Solvant		Température (T)	Durée (t)	Agitation	Traitement
	Ni	Quantité (mg)	Quantité (mmol) (x)	Fe	Quantité (mg)	Quantité (mmol) (y/2)	Molécule	Quantité (mg)	Quantité (mmol)	Molécule	Vol. (mL)				
FR1 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	103,2	0,375	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	141,7	0,188	HDA	90,7	0,376	Anisole	12,5	150°C	36h	OUI	Evaporation de l'anisole ajout de pentane repos au congélateur dans la BâG avec aimant lavage au pentane (3 x 6 mL) séchage du solide sous vide (pâteux) m = 59,8 mg
FR2 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	104,1	0,378	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	141,8	0,188	HDA	91,5	0,379	Anisole	12,5	150°C	72h		Repos au congélateur dans la BâG avec aimant prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 181,7 mg
							SA	107,5	0,378						
FR3 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	103,2	0,375	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	142,3	0,19	HDA	90,9	0,376	Mésitylène	12,5	150°C	36h		Prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 29,5 mg
FR4 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	103,1	0,375	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	141,8	0,188	HDA	90,6	0,375	Mésitylène	12,5	150°C	72h		Evaporation du mésitylène ajout de pentane repos congélateur de la BâG avec aimant lavage au pentane (3 x 7 mL) séchage du solide sous vide m = 90,6 mg
							SA	106,9	0,376						
FR5 Ni2Fe1	Ni(COD) ₂	207,0	0,753	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	141,7	0,188	HDA	90,9	0,376	Anisole	12,5	150°C	36h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane repos au congélateur dans la BâG avec aimant lavage au pentane (3 x 6 mL) séchage du solide sous vide (pâteux) m = 82,7 mg	
FR6 Ni1Fe9	Ni(COD) ₂	10,5	0,038	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	141,7	0,188				Anisole	12,5	150°C	72h	Evaporation de l'anisole et séchage du solide sous vide m = 20,3 mg	

FR7 Ni1Fe9	Ni(COD) ₂	10,3	0,037	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	141,5	0,188				Mésitylène	12,5	150°C	72h		Evaporation du mésitylène et séchage du solide sous vide m = 16,6 mg
FR9 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	105,5	0,384	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	150,8	0,192				Anisole	16	150°C	24h		Prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 42,4 mg
FR10 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	105,7	0,384	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	150,5	0,192				Mésitylène	16	150°C	24h		Prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 45,8 mg
FR11 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	51,0	0,185	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	70,4	0,09				Anisole	8	100°C	30min	NON	Evaporation de l'anisole = séchage du solide m = 52,8 mg
FR12 Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	51,0	0,185	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	70,4	0,09				Mésitylène	8	100°C	30min		Prélèvement d'un petit volume lavage au mésitylène (x1) séchage du solide sous vide m = 19,9 mg
FR13 Ni2Fe1	Ni(COD) ₂	140,8	0,512	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	100,8	0,129				Anisole	12	150°C	24h	OUI	Prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 40,6 mg
FR14 Ni2Fe1	Ni(COD) ₂	140,5	0,511	[Fe(NPh ₂) ₂] ₂	100,7	0,128				Mésitylène	12	150°C	24h		Prélèvement du surnageant séchage du solide sous vide m = 42,1 mg

I – 3 – 2 – 3 – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe en deux étapes

Protocole générique :

a – Synthèse de NPs de Fe (selon le travail de Lacroix et coll. ²⁾ (Fig. 5a):

1. En BâG, le précurseur de Fe (A), $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, est pesé et introduit dans la F-P avec le solvant. La F-P contenant le milieu réactionnel est ensuite fermée puis sortie de la BâG ;
2. Le réacteur est pressurisé sous 3 bar d' H_2 ;
3. La F-P est plongée dans un bain d'huile initialement chauffé à une température de 150°C et l'agitation du milieu réactionnel activée ;
4. En fin de synthèse (48h) : la F-P est sortie du bain d'huile et refroidie à température ambiante. L'excès de dihydrogène restant dans la bouteille est évacué sous vide avant transfert du réacteur en BâG. Avant de démarrer la deuxième étape de la synthèse de NPs bimétalliques NiFe, une grille de MET est préparée à partir du brut de synthèse (*cf.* Partie II – 1 – 1).

b – Synthèse de NPs bimétalliques NiFe à partir des NPs de Fe préparées à l'étape a. (Fig. 5b) :

AVEC stabilisant (B)	SANS stabilisant (B)
1. En BâG, le précurseur métallique de Ni (A) et le stabilisant (B) sont pesés et introduits dans la F-P (contenant la solution brute de NPs de Fe précédente (a)) selon l'ordre A puis B avec le solvant. La F-P contenant le milieu réactionnel est ensuite fermée puis sortie de la BâG ;	1. En BâG, le précurseur métallique de Ni (A) est pesé et introduit dans la F-P (contenant la solution brute de NPs de Fe précédente (a)) avec le solvant. La F-P contenant le milieu réactionnel est ensuite fermée et sortie de la BâG ;
2. Le réacteur est pressurisé sous 3 bar d'H_2 ; 3. La F-P est plongée dans un bain d'huile initialement chauffé à la température souhaitée et l'agitation du milieu réactionnel activée ; 4. En fin de synthèse : la bouteille de F-P est sortie du bain d'huile et refroidie à température ambiante. L'excès de dihydrogène restant dans la bouteille est évacué sous vide avant transfert du réacteur en BâG. Avant tout traitement post synthèse, une grille de MET est préparée à partir du brut de synthèse (<i>cf.</i> Partie II – 1 – 1).	

Le schéma présenté sur la Figure 5 illustre la synthèse générique en deux étapes de NPs bimétalliques NiFe et permet de situer les différents composés de départ ainsi que les paramètres expérimentaux indiqués dans le Tableau 5.

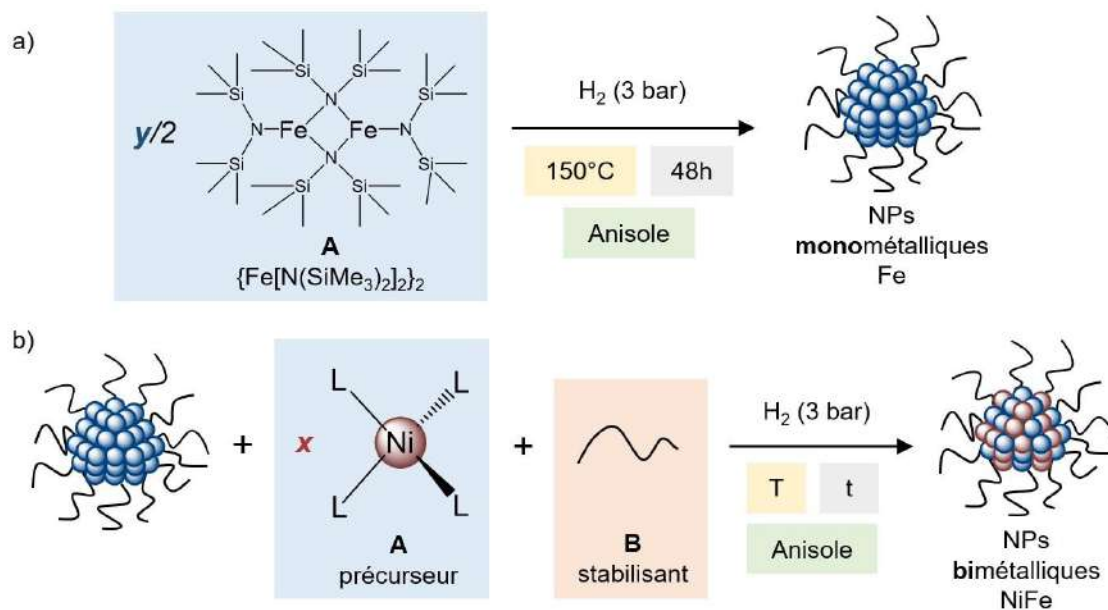


Fig. 5 : Schéma de synthèse générique de NPs bimétalliques NiFe en deux étapes : a) synthèse de NPs de Fe^2 et b) synthèse de NPs de NiFe à partir des NPs de Fe préparées à l'étape a (x et y = coefficients stœchiométriques ; T =température ; t =temps de réaction).

Tab. 5 : Tableau récapitulatif des réactifs (quantité en masse/volume, quantité molaire), solvant (volume), paramètres expérimentaux (température, durée) et traitements pour la synthèse en deux étapes de NPs bimétalliques NiFe. A noter que le précurseur métallique de Fe est un dimère, d'où la quantité de matière illustrée par $y/2$ (cf. Fig. 5).

Référence	Etapes		A						B			Solvant	Température (T)	Durée (t)	Traitement
		Ni	Quantité (mg)	Quantité (mmol) (x)	Fe	Quantité (mg)	Quantité (mmol) (y/2)	Molécule	Quantité (mg)	Quantité (mmol)	Molécule	Vol. (mL)			
FR15 Ni1Fe2	a				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	153	0,203					8	150°C	48h	
	b	Ni(COD) ₂	56,1	0,204	NPs de Fe			HDA	49,3	0,204	Anisole	5	50°C	20h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane séchage du solide sous vide (direct en pilulier) = très visqueux m = 66,3 mg
FR16 Ni1Fe4	a				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	151,1	0,201					8	150°C	48h	
	b	Ni(COD) ₂	28,2	0,103	NPs de Fe			HDA	49,1	0,203	Anisole	5	50°C	20h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane séchage du solide sous vide (directement en pilulier) = très visqueux m = 88,6 mg
FR17 Ni1Fe9	a				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	150,7	0,200					8	150°C	48h	
	b	Ni(COD) ₂	12,4	0,045	NPs de Fe			HDA	48,5	0,200	Anisole	5	50°C	20h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane séchage du solide sous vide (directement en pilulier) = très visqueux m = 85,2 mg
FR20 Ni1Fe4	a				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	150,7	0,200					8	150°C	48h	
	b	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	34,6	0,101	NPs de Fe			HDA	48,5	0,201	Anisole	5	50°C	20h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane séchage du solide sous vide (directement en pilulier) = très visqueux m = 102,2 mg

FR21 Ni1Fe4	a				{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	150	0,199				Anisole	8	150°C	48h	
	b	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	34,4	0,101	NPs de Fe							5	TA	6h	Evaporation de l'anisole ajout de pentane séchage du solide sous vide (directement en pilulier) = visqueux m = 27,2 mg

I – 3 – 2 – 4 – Dépôt des NPs de Ni et NiFe sur support de silice

Protocole générique :

1. La synthèse des NPs mono- ou bimétalliques a été menée selon les protocoles opératoires présentés dans les sections I – 3 – 2 – 1 (Fig. 6a) et I – 3 – 2 – 2 (Fig. 6b) ; à l'issue de la synthèse, la bouteille F-P a été entrée en BâG, et une grille de MET préparée à partir du brut de synthèse,
2. La silice est pesée et introduite dans la F-P avec du solvant (volume précisé dans le Tableau 6). La masse de silice est calculée afin d'obtenir une charge métallique de 10 wt. % sur le support.
3. La F-P contenant le milieu réactionnel est alors fermée et une agitation est appliquée pendant 24h à température ambiante (TA) dans la BâG ;
4. Après 24h, un aimant est positionné sous la bouteille de F-P et le milieu réactionnel maintenu au repos pendant quelques jours pour séparation magnétique. Le surnageant est ensuite prélevé à la pipette Pasteur ;
5. Le lavage du solide est réalisé soit en BâG (et donc en atmosphère inerte), soit à l'air (et donc en conditions oxydantes pour les métaux) à l'aide de la centrifugeuse (9000 rpm, 10°C, durée : 30 → 10 min). Un premier lavage est réalisé avec le solvant réactionnel puis s'ensuivent plusieurs lavages au pentane. Il en résulte un surnageant de moins en moins coloré à mesure des lavages ;
6. Le solide final obtenu dans la bouteille de F-P est séché sous vide à 50°C avant d'être récupéré pour stockage.

La Figure 6 illustre le dépôt de NPs mono- ou bimétalliques sur silice. Il permet de situer les différents composés de départ ainsi que les paramètres expérimentaux qui sont indiqués dans le Tableau 6.

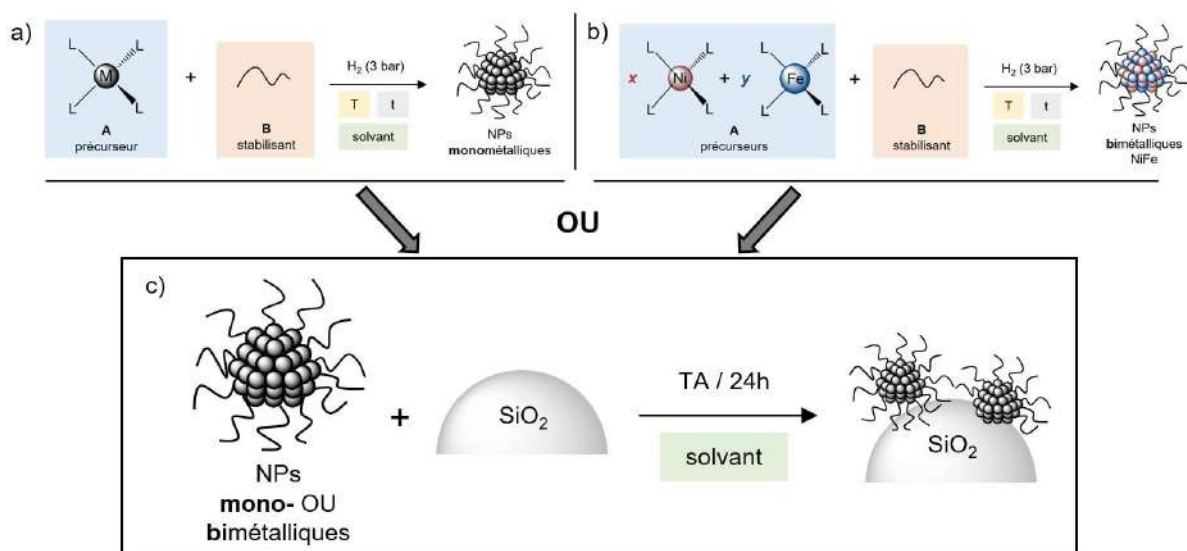


Fig. 6 : Schéma (c) du dépôt post-synthèse de NPs mono- ou bimétalliques sur silice : a) NPs monométalliques de Fe ou de Ni ; b) NPs bimétalliques NiFe synthétisées en une étape.

Tab. 6 : Tableau récapitulatif des réactifs (quantité masse/volume, quantité molaire), solvant (volume), paramètres expérimentaux (température, durée) et traitements pour la synthèse et le dépôt de NPs mono- ou bimétalliques NiFe. A noter que le précurseur métallique de Fe est un dimère, d'où la quantité de matière illustrée par $y/2$ (cf. Fig. 6).

Référence	A						B			Solvant		Température (T)	Durée (t)	Silice (SiO ₂)	Solvant	Traitement		
	Ni	Quantité (mg)	Quantité (mmol) (x)	Fe	Quantité (mg)	Quantité (mmol) (y/2)	Molécule	Quantité (mg)	Quantité (mmol)	Molécule	Vol. (mL)			Quantité (g)	Vol. ajouté (mL)	En BAG OU à l'air	Masse récupérée (g)	
FR1_S Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	309,8	1,126	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	424,3	0,563	HDA	271,9	1,126	Anisole	38	150°C	36h	1,30	52	En BAG	1,32 g	Lavage à l'anisole (x1)
FR1_S_OX Ni1Fe1	Ni(COD) ₂	309,5	1,125	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	424,2	0,563	HDA	272,2	1,127	Anisole	38	150°C	36h	1,29	54	A l'air	1,33 g	Lavage au pentane (x3)
FR5_S Ni2Fe1	Ni(COD) ₂	433,6	1,576	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	297,0	0,394	HDA	190,8	0,790	Anisole	27	150°C	36h	1,36	38	En BAG	1,42 g	Lavage à l'anisole (x1)
FR5_S_OX Ni2Fe1	Ni(COD) ₂	433,3	1,575	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	297,0	0,394	HDA	190,6	0,789	Anisole	27	150°C	36h	1,36	38	A l'air	1,53 g	Lavage au pentane (x3)
FR7_S Ni1Fe9	Ni(COD) ₂	62,9	0,229	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	851,5	1,130				Mésitylène	75	150°C	72h	1,40	30	En BAG	1,68 g	Lavage au mésitylène (x1)
FR7_S_OX Ni1Fe9	Ni(COD) ₂	75,3	0,274	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	969,3	1,287				Mésitylène	86	150°C	72h	1,60	34	A l'air	1,86 g	Lavage au pentane (x5)
FR_Ni1_S	Ni(COD) ₂	556,7	2,024				HDA	2783,7	11,529	Toluène	68	70°C	20h	1,19	52	En BAG	1,65 g	Lavage au toluène (x1)
FR_Ni1_S_OX	Ni(COD) ₂	117,4	0,427				HDA	586,3	2,428	Toluène	14	70°C	20h	0,25	11	A l'air	0,30 g	Lavage au pentane (x4)
FR_Ni3_S	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	814,3	2,387				HDA	576,6	2,388	Anisole	81	70°C	24h	1,40	19	En BAG	1,66 g	Lavage à l'anisole (x1)
FR_Ni3_S_OX	Ni[N ₂ (iPr) ₂ Me] ₂	814,0	2,386				HDA	576,9	2,389	Anisole	81	70°C	24h	1,40	19	A l'air	1,61 g	Lavage au pentane (x4)

II – Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation des NPs à base de métaux, supportées ou non, sont multiples. Celles qui ont été utilisées dans ce projet sont présentées dans cette partie. Elles ont permis l'étude des caractéristiques des NPs mono- et bimétalliques synthétisées, telles que la morphologie (MET, MEB, STEM) ; la composition en métaux (ICP-OES, EDX) et en composés organiques (FT-IR, CHN, CPG-SM, RMN) ; la structure (MEB, STEM, WAXS, XAS, XPS) et le magnétisme (SQUID, Mössbauer).

Ce projet a aussi nécessité le recours à la spectroscopie UV-vis, et à la DRX sur monocristaux pour caractériser certains précurseurs ou intermédiaires réactionnels. L'appareil UV-visible utilisé est un Perkin Elmer Lambda 950 (Fig. 7). Pour l'analyse DRX sur monocristaux réalisée par Laure Vendier, les données ont été collectées à basse température (103 K) sur un diffractomètre monocristal Bruker APEX II quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II), avec une source à rayons X à micro-foyer (radiation Mo-K α monochromatique, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et doté d'un équipement basse température azote liquide, Cryostream (Oxford Cryosystems). Les structures ont été résolues par des méthodes directes en utilisant le logiciel SHELXS³, et affinées au moyen de procédures des moindres carrés à l'aide du programme CRYSTALS⁴. Les facteurs de diffusion atomique ont été tirés des tables internationales de cristallographie aux rayons X. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement. Tous les atomes, hors atomes d'hydrogènes, ont été affinés de manière anisotrope. Le dessin des molécules a été réalisé avec le programme ORTEP3⁵.



Fig. 7 : Spectromètre UV-visible.

II – 1 – Etude de la morphologie des NPs

II – 1 – 1 – La microscopie électronique en transmission (MET)

Pourquoi ?

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser les zones riches en métaux des NPs, la couche de stabilisants organiques n'étant généralement peu ou pas visible (en fonction de leur concentration) du fait de la présence d'éléments plus légers que les métaux : la forme, la taille des NPs sont des caractéristiques qui peuvent être étudiées par cette technique. Lorsqu'un échantillon très mince déposé sur une grille de microscopie est soumis à un faisceau incident d'électrons rapides capables de le traverser,^{6,7} les électrons transmis (Fig. 8a) conduisent à une image de contraste. Le contraste obtenu est

lié à la différence de masse des éléments de l'échantillon, ainsi qu'à leur concentration, ayant un impact différent sur le faisceau d'électrons incidents. La formation de l'image peut être apparentée à celle obtenue en microscopie optique, selon des principes physiques proches.

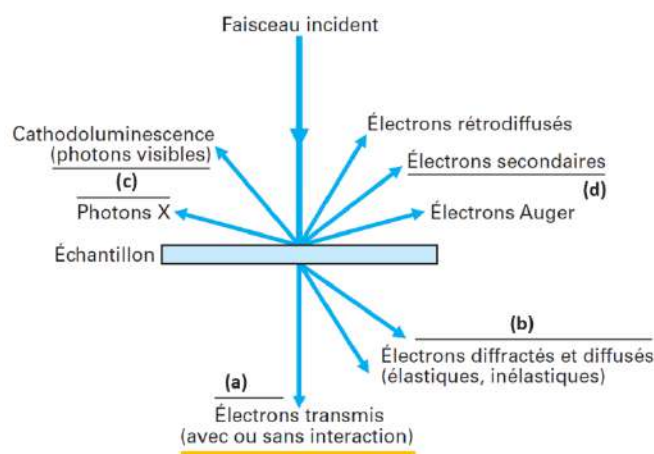


Fig. 8 : Schéma des signaux engendrés sous l'impact d'un faisceau d'électrons avec un échantillon mince : a) électrons transmis utilisés en MET et STEM, b) électrons diffractés et diffusés utilisés dans l'étude de la structure et dans le mode HAADF, respectivement, c) photons X ou cathodoluminescence utilisés dans le mode EDX, et d) électrons secondaires utilisés en MEB. ⁷

Les appareils utilisés ⁸

Les clichés MET ont été obtenus en utilisant les microscopes électroniques du Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing de Toulouse ⁸. Le microscope électronique utilisé pour les analyses MET en basse résolution est un MET JEOL JEM 1011 (Fig. 9a). Il est équipé d'un canon à filament de tungstène (source d'électrons), et présente une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 100 kV et une résolution pour l'imagerie de 0,45 nm. Après avoir suivi une formation avec Vincent Collière, j'ai pu moi-même analyser les échantillons en routine, afin de déterminer la forme, la dispersion et la taille des NPs obtenues en synthèse. Sur cet équipement, le contraste et le grandissement peuvent être trop limités pour une étude rigoureuse des NPs de faibles tailles.



Fig. 9 : Microscopes électroniques en transmission : a) MET JEOL JEM 1011 et b) MET JEOL JEM-ARM200F

Pour les analyses en haute résolution (ou HRTEM), deux microscopes ont été utilisés : 1) le MET JEOL JEM 2100F équipé d'une source à électrons FEG (Field Emission Gun) de type Schottky, et présentant une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 200 kV et une résolution pour l'imagerie de 0,23 nm ; 2) le MET JEOL JEM-ARM200F (Fig. 9b) équipé d'une source à électrons Cold FEG (dit « cathode froide »), avec une tension d'accélération réglable de 60 à 200 kV, et une résolution pour l'imagerie de 0,10-0,19 nm pour le mode MET et de 0,078 nm pour le mode STEM (présenté en Partie II – 2 – 2). Ce dernier utilise un mode STEM spécifique, à savoir STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy Hight Angle Annular Dark Field), profitant des électrons diffusés (Fig. 8b), et le contraste de l'image formée dépend du numéro atomique. Cela permet d'obtenir des images de contraste chimique à la résolution atomique.

Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon pour la microscopie électronique, consiste à réaliser un dépôt de NPs sur une grille en cuivre de 3,05 mm (400 Mesh ; Pelanne Instruments), recouverte d'un film de collodion et de carbone. Il s'agit de déposer une goutte de NPs dispersées dans un solvant volatil, choisi de façon à ce qu'il ne détruise ni l'échantillon, ni le support carbone de la grille (Fig. 10). Sauf cas exceptionnel mentionné dans le texte, les clichés de MET affichés dans ce manuscrit ont été réalisés sur des grilles faites à partir d'une solution de NPs dispersées dans le toluène. Pour minimiser les risques de pollution dans la colonne du microscope (qui est sous vide secondaire), les échantillons ainsi préparés sont soumis à un pompage sous vide secondaire afin de désorber l'excès de solvant et de ligands (12h à 10^{-4} mTorr).

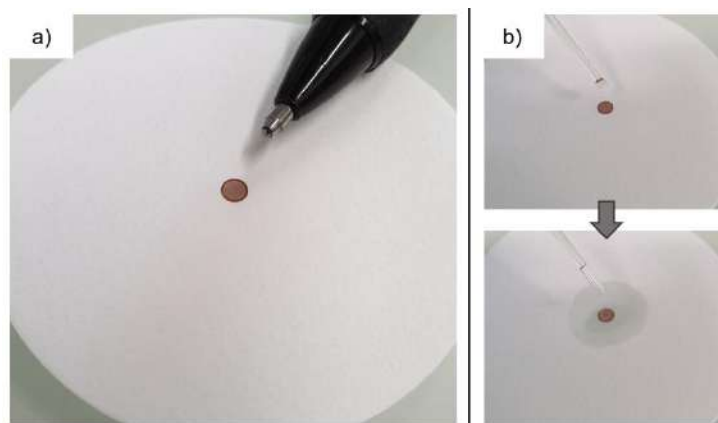


Fig. 10 : Clichés a) d'une grille de MET et b) du dépôt d'une goutte sur la grille de MET

Il est important de noter que la grille contenant l'échantillon à analyser est, avant son entrée dans le microscope électronique, en contact avec l'air ambiant, ce qui peut amener à une oxydation (au moins partielle) du matériau avant l'analyse. Par conséquent, les tailles moyennes mesurées à partir des clichés MET sont légèrement surestimées (l'incorporation de l'oxygène entraînant une légère expansion de la maille, donc de la NP).

Les images de MET ont été traitées via le logiciel ImageJ (open source) afin de mesurer la taille des NPs analysées. Un minimum de 200 NPs a été mesuré pour avoir une statistique suffisante. Les distributions en tailles et leur ajustement à l'aide de lois Gaussiennes ont été réalisées via le logiciel Origin.

II – 1 – 2 – La microscopie électronique à balayage (MEB)

Pourquoi ?

Avec un pouvoir de résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation de la topographie de la surface d'un échantillon massif via un balayage du faisceau des électrons émis sur l'échantillon. Contrairement à la STEM, en MEB la formation de l'image se fait par la détection des électrons secondaires (Fig. 8d) ⁹. Il est possible de coupler un microscope MEB à une sonde ionique de type FIB (Focused Ion Beam) apportant un faisceau d'ions (généralement du gallium Ga⁺). Ce faisceau peut être utilisé pour décaper la surface de l'échantillon (Fig. 11) ¹⁰ ce qui permet une étude plus en profondeur de l'échantillon massif ciblé.

Cette technique a été principalement utilisée pour les systèmes de NPs dont la redispersion en solution était compliquée, voire impossible. Grâce à une pulvérisation ionique locale via la sonde FIB, il a été possible d'abraser l'échantillon puis, avec le MEB, d'observer les NPs.

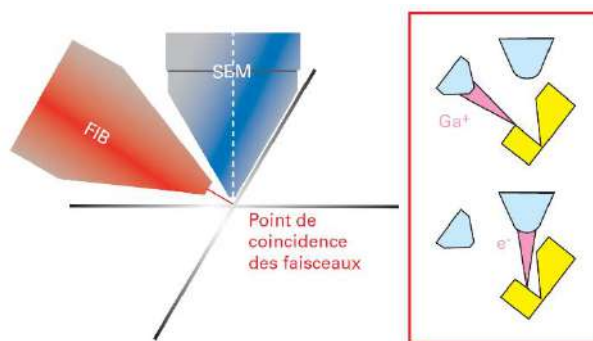


Fig. 11 : Point de focalisation commun des colonnes électronique et ionique dans les microscopes à double colonne¹⁰

Les appareils utilisés

Deux microscopes électroniques à balayage du Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing de Toulouse¹¹, ont été utilisés : 1) le MEB-FEG JEOL JSM 7800F Prime composé d'une tension d'accélération de 1 à 30 kV et d'une résolution de 0,8 nm (Fig. 12a) ; et 2) le MEB/FIB FEI HELIOS 600i équipé d'une colonne FIB (Fig. 12b). Les analyses ont été réalisées par Vincent Collière (MEB) et Claudie Josse (MEB/FIB).

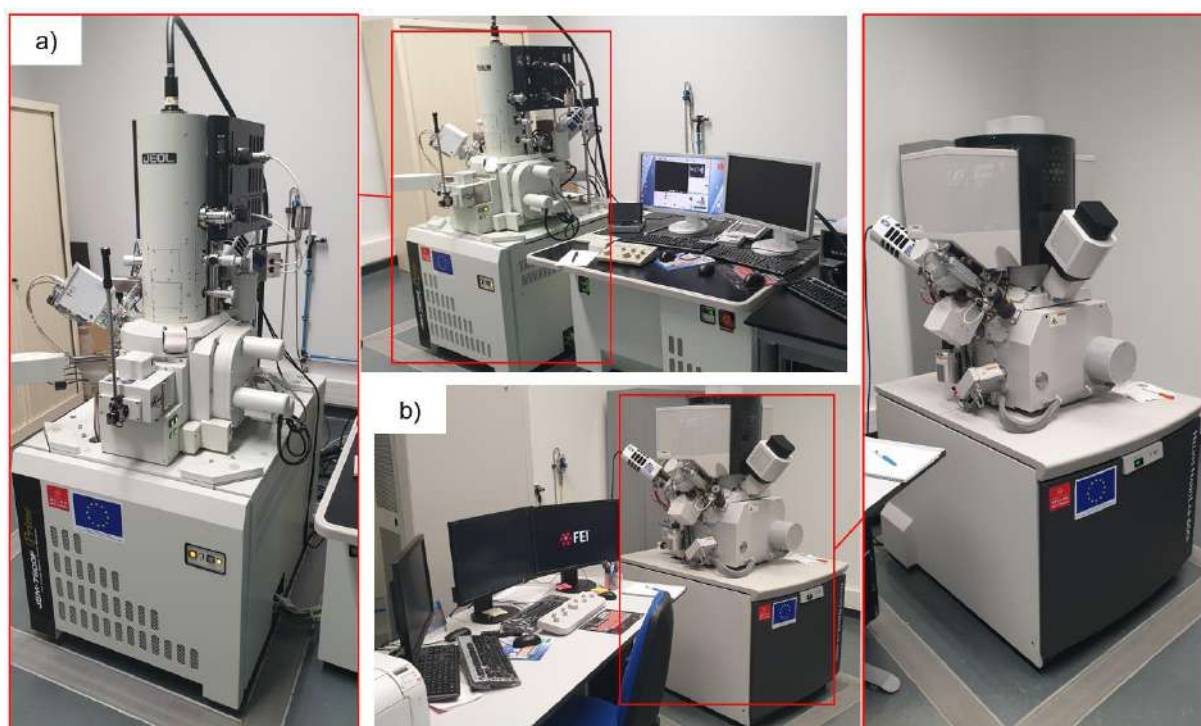


Fig. 12 : Microscope électronique à balayage : a) le MEB-FEG JEOL JSM 7800F Prime et b) MEB/FIB FEI HELIOS 600i.

Préparation de l'échantillon

Elle consiste à déposer une très faible masse d'échantillon solide sur un scotch carbone double-face préalablement fixé sur un plot en aluminium (Fig. 13). De même que la MET, l'introduction de l'échantillon dans le microscope pour l'analyse se fait à l'air, ce qui peut engendrer une oxydation des NPs.



Fig. 13 : Cliché d'une poudre noire collée sur du scotch carbone lui-même collé sur un plot en aluminium pour la mesure au MEB.

II – 2 – Etude de la composition en métaux des NPs

II – 2 – 1 – La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Pourquoi ?

L'analyse par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) a permis de déterminer la composition en métaux des échantillons. Dans notre cas il s'agissait de déterminer les proportions de Ni et de Fe, l'équipement du LCC ne permettant pas de doser le silicium. C'est une technique destructive. La solution contenant les éléments à quantifier après dissolution de l'échantillon est transformée en aérosol par un nébuliseur et injectée directement au cœur du plasma (ICP). A une température élevée, les espèces à analyser sont ionisées, excitées, détectées et quantifiées par un spectromètre d'émission optique (OES). Celui-ci mesure l'intensité du rayonnement émis à la longueur d'onde caractéristique des éléments ciblés ce qui permet par comparaison à des courbes d'étalonnage de remonter à la composition en métaux de l'échantillon ^{12,13}.

L'appareil utilisé

Les mesures ont été réalisées par Alain Moreau, responsable de la technique ICP-OES au LCC, sur un équipement Thermo Fisher Scientific – iCAP 6300 Duo (Fig. 14).



Fig. 14 : Le spectromètre utilisé (gauche) ainsi que le passeur d'échantillon (droite)

La préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon pour l'ICP-OES consiste à dissoudre une petite quantité du solide à analyser (1-10 mg) dans un tube en plastique de 50 mL avec une solution d'eau régale (5 mL - 1/4 d'acide nitrique HNO_3 (69,5 %, Carlo Erba), 3/4 d'acide chlorhydrique HCl (≈ 37 %, Fisher Chemical)). En cas de difficulté à obtenir une dissolution totale de l'échantillon, un chauffage du milieu réactionnel à 80°C pendant 1 nuit peut être appliqué. De l'eau milliQ est ensuite ajoutée dans le tube jusqu'à sa limite de contenance (50mL) avant d'effectuer l'analyse.

II – 2 – 2 – Le spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) couplée à la microscopie électronique (STEM et MEB)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) se présente à travers l'utilisation de deux microscopes électroniques au cours de mon projet. Tout d'abord, la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM – scanning transmission electron microscopy) accompagne généralement la MET qui a été présentée précédemment (en Partie II – 1 – 1)^{6,7}. L'image est formée par un balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon qui l'explore point par point. Ainsi, en parallèle de la formation d'une image des NPs, il est possible de récupérer l'émission des photons X ou cathodoluminescence grâce à un spectromètre EDX (Fig. 8c). Ceci permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon par zones et/ou des NPs individuelles qui le constituent lorsqu'elles sont suffisamment dispersées. En fonction de la taille des NPs, il est parfois possible de remonter à l'arrangement atomique (ou ordre chimique) au sein de celles-ci. De telles analyses ont été réalisées au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing⁸, sur le MET JEOL JEM-ARM200F (Fig. 9b), équipé du mode STEM et d'un spectromètre EDX. La préparation de l'échantillon se fait de la même manière que pour une analyse en MET.

Par l'intermédiaire du MEB cette fois (présenté précédemment dans la Partie II – 1 – 2), il est possible de déterminer la composition en métaux des NPs observées. Tout comme pour la microscopie STEM, en

parallèle de la formation d'une image des NPs, il est possible de récupérer l'émission des photons X ou cathodoluminescence grâce à un spectromètre EDX (Fig. 8c), afin d'en extraire la composition chimique des NPs ciblées. L'appareil utilisé pour cette analyse est le MEB-FEG JEOL JSM 7800F Prime (Fig. 12a) équipé d'un spectromètre EDS SDD. La préparation de l'échantillon se fait de la même manière que pour une analyse MEB classique.

II – 3 – Etude des composés organiques présents dans les lots de NPs

II – 3 – 1 – Etude de surface – FT-IR

Pourquoi ?

La spectroscopie infrarouge (IR) permet l'identification d'un composé organique par l'obtention d'un spectre IR qui affiche les bandes d'absorption aux fréquences de vibration spécifiques des liaisons des atomes présents dans ce composé. Cette technique d'analyse a été utilisée pour identifier les composés organiques ou du moins, leurs fonctions chimiques caractéristiques, présents dans les échantillons de NPs. Le sigle « FT » indique qu'une transformée de Fourier est appliquée sur les données brutes pour accéder au spectre réel qui reflète les vibrations émises en fonction de leur fréquence ainsi que leurs intensités ¹⁴. Plusieurs modes de mesure FT-IR sont possibles, en transmission ou en réflectance. Le mode par réflexion totale atténuée (ATR) a été utilisé dans ce travail, car il ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon et n'est pas destructif (Fig. 15) ¹⁵.



Fig. 15 : Montage de réflexion totale atténuée (ATR) : un prisme de fort indice de réfraction dans l'IR est au contact d'un échantillon.

Appareils utilisés

Les mesures infrarouges ont été réalisées au LCC, par moi-même, sous la direction de Jean-François Meunier pour quelques-unes (spectromètre hors BàG) ¹⁶. Deux spectromètres FT-IR (Infrarouge à transformée de Fourier) ont été utilisés : 1) un spectromètre Bruker Alpha FT-IR (Fig. 16a) situé en BàG qui a permis de faire des mesures en atmosphère inerte ; 2) un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Frontier hors BàG (Fig. 16b) pour les mesures d'échantillons non sensibles à l'air. Pour les deux appareils, les mesures ont été réalisées en mode ATR (la Réflectance Totale Atténuée), sur une plage d'analyse de 4000 à 400 cm^{-1} .

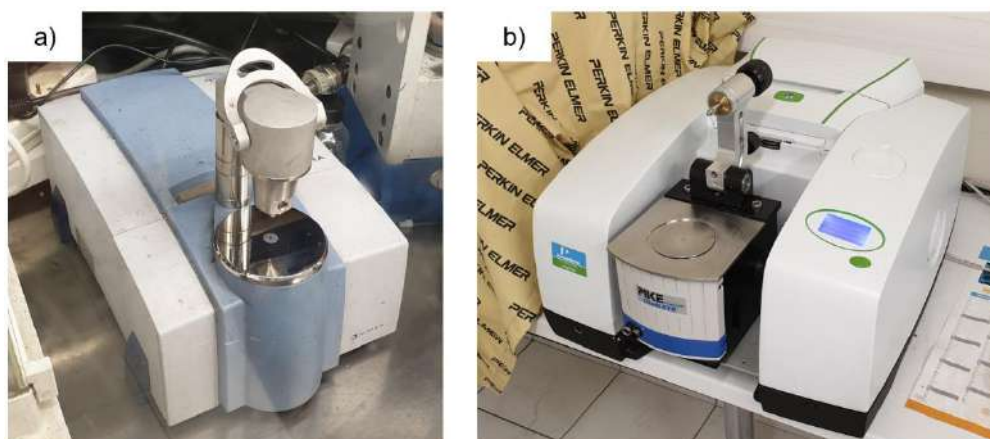


Fig. 16 : Appareils utilisés pour la mesure FT-IR : a) en atmosphère inerte et b) à l'air.

Mesure

L'analyse consiste à déposer et presser une petite quantité (une pointe de spatule) du solide à analyser sur le cristal du spectromètre infrarouge. Les modifications du faisceau infrarouge incident par réflexion interne au contact de l'échantillon déposé sur le cristal d'indice de réfraction élevé sont détectées, et l'ensemble des données conduit au spectre infrarouge de l'échantillon (Fig. 15) ¹⁵.

II – 3 – 2 – Analyse élémentaire globale – CHN

Pourquoi ?

L'analyse élémentaire CHN donne des informations sur la composition chimique d'un échantillon. Cette technique a été utilisée pour déterminer les quantités massiques de carbone, d'azote et d'hydrogène contenus dans les échantillons de NPs. Le dosage de carbone, hydrogène et azote est effectué par conductivité thermique, par piégeages successifs de ces éléments sous forme de gaz résultant de la destruction de l'échantillon à très haute température ($\approx 900^{\circ}\text{C}$) : le carbone (C) sous forme de CO_2 , l'hydrogène (H) sous forme de vapeur d'eau et l'azote (N) sous forme de diazote N_2 ¹⁷.

Appareil utilisé

Les analyses CHN ont été réalisées au LCC par Isabelle Borget sur un appareil Perkin Elmer 2400 série II ¹⁸ (Fig. 17).



Fig. 17 : Appareil utilisé pour l'analyse élémentaire

La préparation de l'échantillon

L'échantillon à analyser (environ 10 mg) est préparé en BâG. Il est introduit dans une ampoule en verre scellée. Sa manipulation pour l'analyse élémentaire CHN (pesée, introduction dans l'appareil) est réalisée sous flux d'argon. Les résultats rapportés dans ce manuscrit sont la moyenne de deux mesures indépendantes.

II – 3 – 3 – La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)

Pourquoi ?

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) a été utilisée pour identifier les composés organiques présents dans le milieu réactionnel à l'issue d'une synthèse de NPs ou dans les solvants de lavage post synthèse des NPs. Il s'agit d'une étude qualitative et non pas quantitative car aucun étalonnage n'a été réalisé.

La CPG est une technique de séparation de composés organiques dissous dans un solvant par migration différentielle dans une colonne contenant une phase solide fixe dont les fonctions chimiques sont spécifiquement choisies en fonction des molécules à étudier. Après injection du mélange à analyser, la migration dans la colonne a lieu après vaporisation suivant un programme de chauffage défini (températures initiale et finale, rampe de montée en température, plateaux éventuels), grâce à un gaz vecteur inerte qui entraîne les produits volatilisés le long de la colonne selon leurs affinités avec la phase solide qu'elle contient. Le chromatogramme obtenu affiche des signaux en fonction d'un temps de rétention, lequel est spécifique à chaque molécule et permet donc de les identifier par comparaison à des standards. Quant à l'intensité des pics elle permet de quantifier les composés à l'aide de courbes d'étalonnage¹⁹. La SM permet d'identifier les ions gazeux formés après ionisation du mélange de composés vaporisés, grâce à un analyseur qui effectue un tri en fonction de la valeur du rapport masse sur

charge (m/z). Le spectre de masse obtenu pour chaque composé séparé sur le chromatogramme affiche l'intensité en fonction du rapport m/z ²⁰.

Appareil utilisé

Les analyses ont été réalisées par moi-même à l'aide d'un passeur d'échantillon sous la direction de Vincent César et Isabelle Borget ²¹, sur un équipement Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, équipé, pour la partie CPG, d'une colonne Phenomenex Zebron ZB-5MSL (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm pour film) avec comme phase solide fixe un mélange de 5% phénylarylène – 95% diméthylpolysiloxane, fonctionnant sous hélium (REF. P0251L50S2A001, pureté ≥ 99,999 %, O₂ ≤ 2 ppm, H₂O ≤ 2 ppm, C_nH_m ≤ 0,5 ppm, CO ≤ 0,5 ppm, CO₂ ≤ 0,5 ppm) comme gaz vecteur et pour la partie SM, d'une ionisation par EI (Electron Impact) et d'un détecteur quadripôle avec pré-quads (Fig. 18). Le programme de chauffage : 35°C / 1 min – pente = 15°C/min – 250°C / 5 min – durée totale = 20,33 min.



Fig. 18 : Appareil utilisé pour l'analyse CPG-SM

La préparation de l'échantillon

Afin de rentrer dans la gamme de concentration tolérée pour la CPG-SM, une dilution des échantillons à analyser a été effectuée par addition de dichlorométhane de sorte à remplir un pilulier de 1,5 mL. Si la solution à analyser est opaque, une filtration sur SiO₂ est réalisée, avant la préparation du pilulier pour l'analyse.

II – 4 – Etude de la structure cristalline des NPs

II – 4 – 1 – La diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Appareil utilisé

Les mesures DRX sur poudre ont été réalisées au LCC par Laure Vendier sur l'appareil PANalytical X'Pert MPD Pro (Theta-Theta) avec une source au cuivre (radiations Ka1 et Ka2 avec respectivement λ égal à 1,54059 et 1,54442 Å).

La préparation de l'échantillon

L'échantillon pour la mesure est préparé selon la même procédure que pour l'analyse WAXS (Partie suivante : II – 4 – 2), par l'introduction du solide à analyser dans un capillaire en verre de type Lindemann, de diamètre 0,5 mm, scellé en BâG si l'échantillon est sensible à l'air (et à l'oxydation).

II – 4 – 2 – La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

Pourquoi ?

La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) a été une technique très importante tout au long de mon projet de thèse pour l'analyse structurale des nanomatériaux synthétisés. Lors de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, l'appareil de mesure collecte l'intensité du signal diffusé dans toutes les directions de l'espace. Dans le domaine des petits angles, cela permet une étude de la taille, de la forme et de l'organisation de la matière analysée. Aux grands angles, les distances sondées sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques ce qui permet d'analyser la structure du matériau. Un diagramme rapportant l'intensité i en fonction de l'angle 2θ est obtenu. Ces données brutes sont corrigées des contributions dues aux phénomènes d'absorption et polarisation de la lumière, de la contribution du capillaire et de toute matrice éventuelle (silice par exemple pour les NPs supportées), de l'air ou de l'argon, puis normalisées (diagramme $i_{\text{corr}} = f(2\theta)$). Dans l'hypothèse où les perturbations liées à des interactions entre particules est négligeable, il ne reste qu'à soustraire la contribution liée à la composition chimique des NPs pour accéder au signal inhérent à la structure des NPs ($I_{\text{corr.}} = f(2\theta)$). L'application d'une transformée de Fourier conduit à la fonction de distribution radiale des distances interatomiques présentes dans l'échantillon (RDF : radial distribution function). Cette fonction est caractéristique d'une structure, à une taille donnée. Par comparaison à des modèles ou données tabulées, le WAXS nous a ainsi permis d'obtenir des informations sur les distances interatomiques et la structure cristalline des NPs synthétisées et au-delà sur la taille des domaines cristallins et sur le caractère métallique ou oxydé du Fe et/ou du Ni présents dans les NPs.

Appareil utilisé

Les mesures WAXS ont été effectuées au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse par Pierre Lecante qui a développé cette technique particulièrement bien adaptée à l'étude de NPs de petites tailles (< 4 nm). Les échantillons sont irradiés avec une source au molybdène ($K\alpha = 0,071069$ nm). L'intensité diffusée a été enregistrée par un diffractomètre à deux axes dédiés, équipé d'un détecteur à semi-conducteurs à haute résolution en énergie permettant l'élimination de la fluorescence du Fe à l'étape de mesure par filtrage électronique. Le temps de collecte des données était généralement de 20 heures pour un ensemble de 457 mesures collectées à température ambiante dans la plage $0^\circ < \theta < 65^\circ$ pour des valeurs s équidistantes ($s = 4\pi(\sin(\theta/\lambda))$) (Fig. 19).

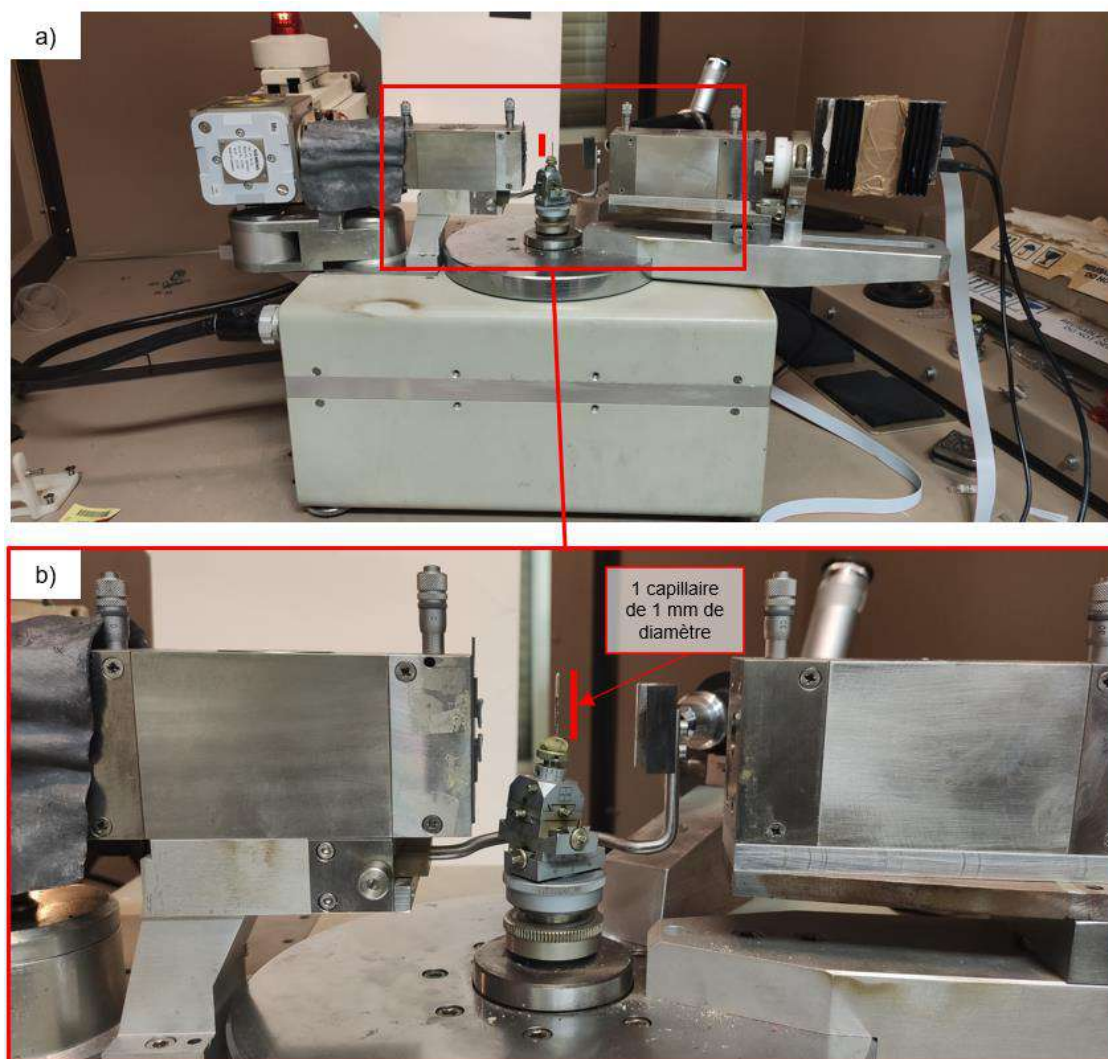


Fig. 19 : a) Appareil WAXS utilisé ; b) avec un capillaire de Lindemann de diamètre 1 mm installé à l'endroit de la mesure.

La préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon consiste à introduire le solide dans un capillaire en verre de type Lindemann, de diamètre allant de 0,5 à 2 mm (Fig. 19) en BâG, puis à sceller le capillaire. Le scellement se fait sous atmosphère d'argon pour les échantillons sensibles à l'oxydation ou sous air pour les échantillons non sensibles. Une hauteur de remplissage du capillaire d'environ 1-1,5 cm est préconisée pour obtenir un résultat optimal. Un capillaire de grand diamètre est à privilégier pour des petites NPs ou les échantillons contenant une faible proportion en métaux.

II – 4 – 3 – Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XAS)

Pourquoi ?

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a été utilisée afin d'examiner indépendamment l'environnement des atomes de Fe et de Ni, en termes de structure/géométrie et d'état électronique des métaux. La XAS permet de mesurer la variation de l'absorption en fonction de l'énergie E des rayons X émis par l'appareil. Le spectre XAS se décompose en deux régions, selon l'énergie des photons du rayon

X : la structure proche du seuil d'absorption de l'élément sondé (XANES = X-ray Absorption Near Edge Structure) contenant le pré-seuil et la montée du seuil et la structure fine étendue observée après le seuil (EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure). Ces deux régions sont réparties en fonction de l'énergie de seuil E_0 propre à chaque atome ciblé et correspondant à l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter pour arracher un électron de cœur de l'atome ciblé : au seuil K (1s), pour le Ni, E_0 est de 8333 eV et pour le Fe, elle est de 7112 eV. La région XANES apporte des informations sur l'environnement global de l'atome ciblé, elle renseigne sur l'énergie des orbitales moléculaires, la configuration électronique et la symétrie de l'environnement de l'atome. La région EXAFS quant à elle correspond à la partie plus éloignée de l'énergie du seuil E_0 , elle s'intéresse principalement aux caractéristiques liées aux atomes proches (c'est à dire voisins) de l'atome ciblé (nature, distance, nombre) ²². A noter pour la suite de la lecture que l'étude XAS a été faite seulement sur le seuil K du Fe et du Ni.

Appareil utilisé

Les analyses XAS ont été faites en collaboration avec Eric Marceau et sous la direction de Valérie Briois, au Synchrotron SOLEIL de Saint Aubain sur la ligne de lumière appelée ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) ²³ (Fig. 20). Les mesures ont été réalisées en mode transmission en utilisant le monochromateur Quick-EXAFS équipé d'un cristal appelé « channel cut » de Si (111) tel que décrit dans la publication de Fonda et coll. ²⁴. Le « channel cut » oscille avec une amplitude de $\pm 1,95^\circ$ autour de $14,6^\circ$ et avec une fréquence de 2 Hz, permettant un enregistrement simultané des spectres au seuil K du Ni (8333 eV) et du Fe (7112 eV) en 250 ms. Des chambres à ionisation (Ohyo Koken Kogyo Co. Ltd.) remplies d'un mélange 2 :1 de diazote et d'hélium ont été utilisées pour les mesures de l'intensité de photons avant et après l'échantillon. La taille du faisceau était de 1,2 x 0,5 mm. La normalisation des spectres a été réalisée en utilisant l'interface graphique Python dénommée « Normal_gui » développée à SOLEIL pour une manipulation rapide des données de Quick-XAS. Les proportions des différentes espèces de Ni et de Fe ont été déterminées par une analyse multivariée des courbes d'absorption mesurées (mesures *ex* et *in situ*). Cette analyse est basée sur une résolution alternée de la signature spectroscopique des composantes et de leur proportion pour reconstruire par minimisation par moindres carrés les spectres expérimentaux en accord avec la loi de Beer Lambert à laquelle la spectroscopie d'absorption X obéit. Cette méthode chimométrique est connue sous le nom de MCR-ALS ^{25,26}. L'extraction du signal EXAFS et la transformée de Fourier (TF) des spectres EXAFS ont été faites en utilisant le logiciel Athena ²⁷ avec une pondération en k^3 . Les ajustements EXAFS des distances, des nombres de coordination et des facteurs Debye-Waller ont été effectués avec l'interface Artemis. A noter qu'il n'y a pas eu de correction de phase sur la TF des spectres EXAFS, c'est pour cela qu'il faut bien distinguer les distances lues sur la TF et les distances interatomiques réelles qui, elles, sont issues de l'ajustement et correspondent à celles que l'on connaît des structures de références. De plus, les barres d'erreurs lors des calculs ont été déterminés pour les données liées aux ajustements, mais pas sur la chimométrie.

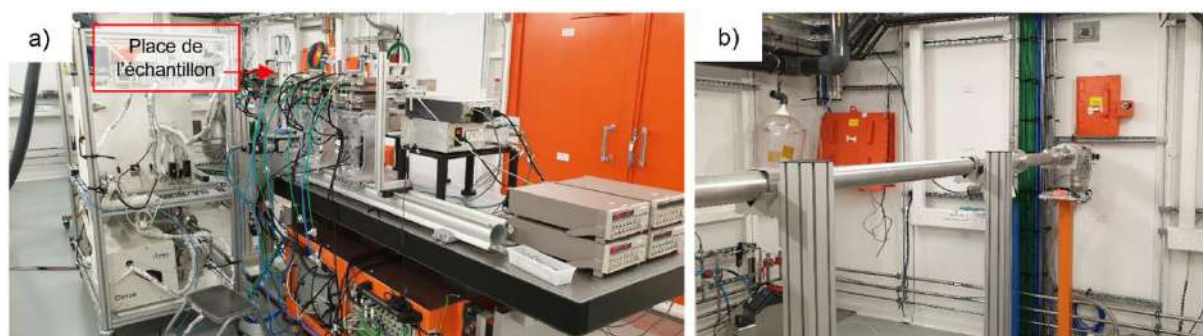


Fig. 20 : clichés a) de l'appareillage nécessaire à l'analyse de l'échantillon en XAS et b) de l'arrivée du faisceau de rayons X sur la ligne ROCK en provenance de l'anneau du Synchrotron SOLEIL (après mise en forme en taille et en énergie du faisceau dans une cabane optique).

La préparation des échantillons

Lors de la campagne XAS à SOLEIL, deux types de mesures ont été réalisés : des mesures *ex situ*, et *in situ*.

La mesure *ex situ* correspond à l'analyse d'une pastille (diamètre 5 mm et de surface 0,2 cm²), préparée au préalable et contenant l'échantillon de NPs de NiFe à analyser, mélangé avec du nitrure de bore (BN) lorsque la quantité nécessaire pour faire une pastille n'était pas suffisante. La quantité de NPs métalliques à incorporer dans une pastille est de l'ordre de 1-6 mg afin d'avoir suffisamment d'atomes métalliques à détecter mais pas trop, pour ne pas dépasser les limites de détection. Chaque pastille a été préparée en BâG, et enveloppée dans du scotch Kapton comme protection vis-à-vis de l'air jusqu'à la mesure. Pour l'analyse XAS chaque pastille a été positionnée sur un porte échantillon (plaque en inox) pouvant en recevoir 8 et la mesure a été réalisée selon la programmation de l'analyseur sur une pastille à la fois (Fig. 21).

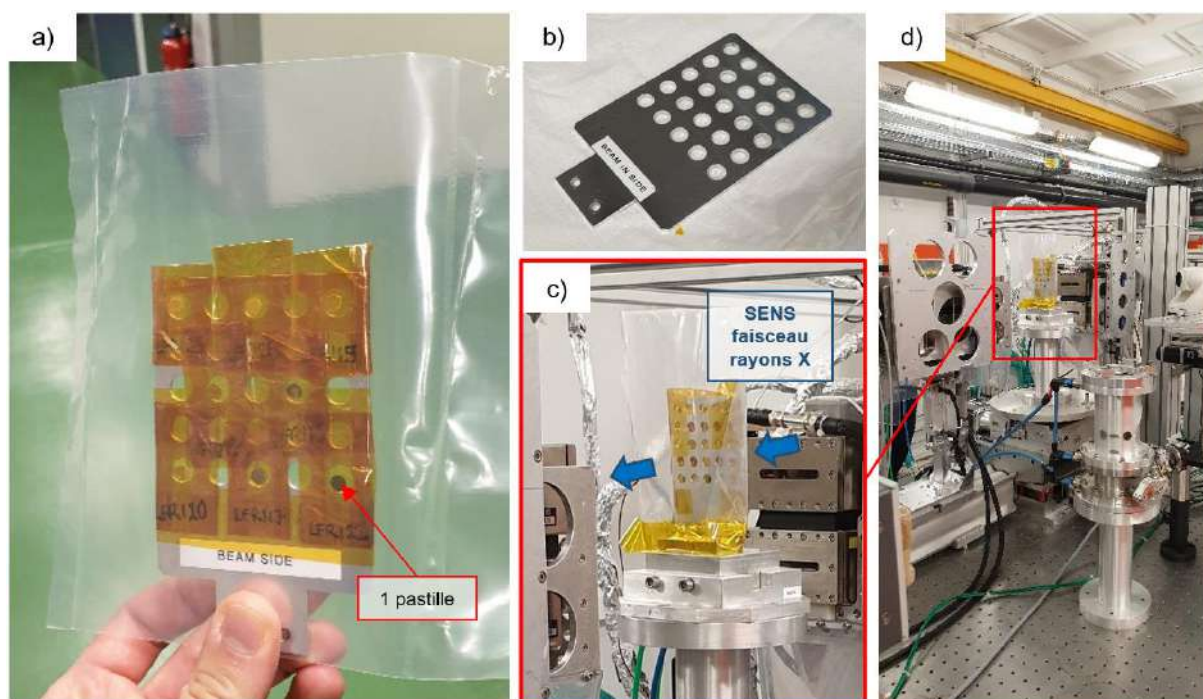


Fig. 21 : a) porte échantillon après positionnement de 8 pastilles chacune devant un trou afin de laisser passer le faisceau de rayons X, le tout scellé dans un sachet plastique pour limiter au maximum l'exposition à l'air des échantillons sensibles lors de leur transfert de la BâG à la ligne de mesure ; b) plaque en inox composée de 25 trous constituant le porte-échantillon et c-d) installation du porte-échantillon dans le sens du faisceau (les flèches bleues montrent le sens de celui-ci) pour l'analyse.

La mesure *in situ* correspond à une réduction programmée en température de l'échantillon. L'échantillon a été placé sous flux de H_2 dilué pour étudier sa réduction en fonction de la température, après positionnement dans une cellule dédiée²⁸ connectée au système d'alimentation de gaz installé sur la ligne de faisceau ROCK (Fig. 22 et 23). La cavité de la cellule porte échantillon (2 mm d'épaisseur et 0,4 cm² de surface) a été remplie avec l'échantillon à tester (15 mg) après mélange avec du nitrure de bore (BN, 15 mg). La réduction *in situ* a été effectuée en chauffant la cellule de TA à 520-530°C sous flux d'un mélange de gaz H_2 (5%) /He (50 mL/min) avec une rampe de température de 5°C/min suivie par un traitement isotherme.

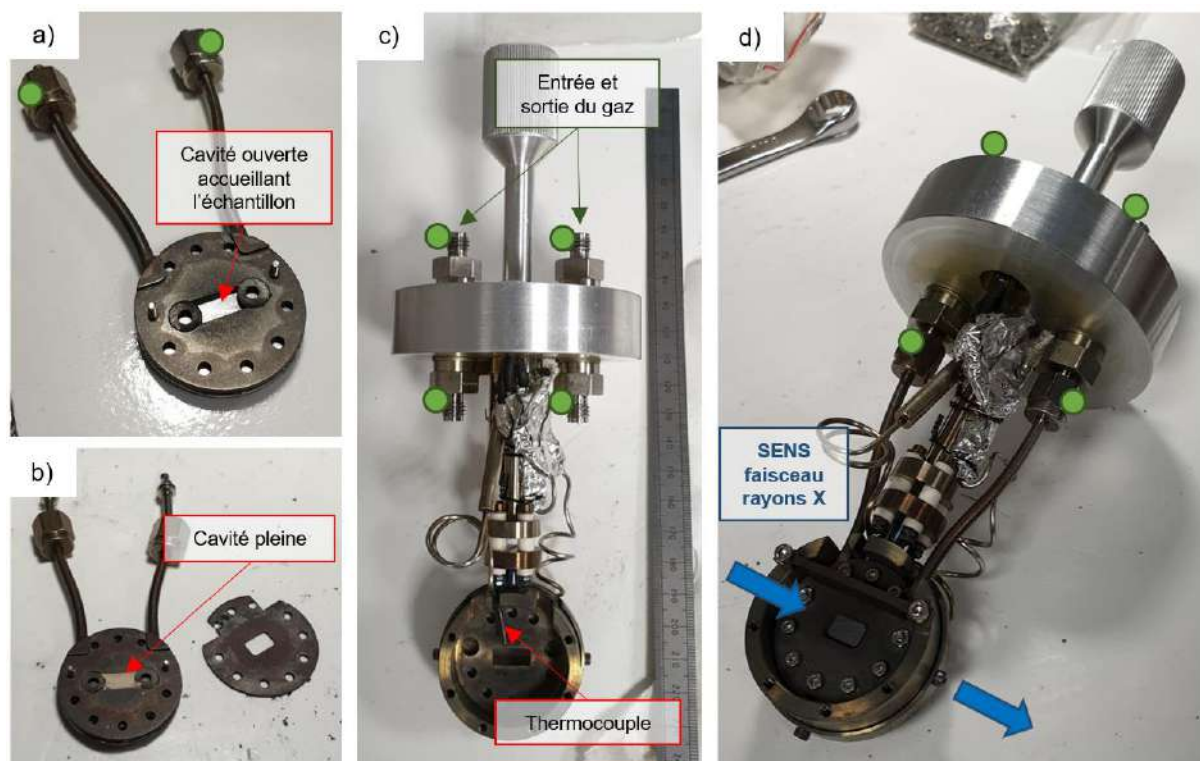


Fig. 22 : présentation de la cellule pour les mesures de réduction en température in situ : a) le porte échantillon en partie assemblé, montrant la cavité (épaisseur 2 mm et de surface 0,4 cm²) pour accueillir l'échantillon ; b) le porte échantillon rempli avec la poudre de l'échantillon à analyser ; c) bloc de chauffage vide, montrant l'arrivée et la sortie du gaz H_2 (cercle vert) et le thermocouple permettant le contrôle de la température dans le porte échantillon ; d) une fois fermé, le porte échantillon est assemblé au bloc de chauffage dans un sens bien précis (sens du faisceau de rayons X, flèches en bleu), permettant l'entrée du thermocouple dans celui-ci ainsi que la connexion aux entrées et sorties de gaz.

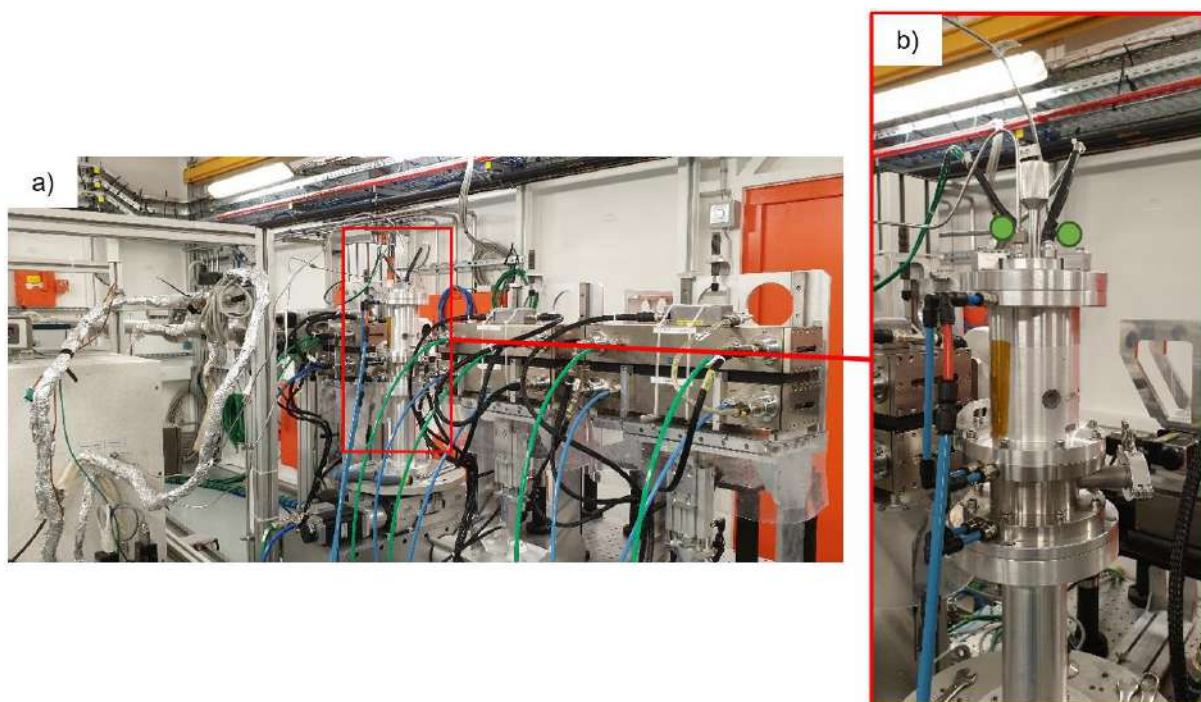


Fig. 23 : présentation de la cellule pour les mesures in situ (suite) : a) vision globale du positionnement de la cellule sur la ligne de mesure XAS avec un zoom b) montrant l'assemblage du bloc de chauffage avec la cellule dédiée à l'expérience, où les cercles verts montrent les entrées et sorties de gaz de la Figure 22.

II – 4 – 4 – Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Pourquoi ?

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) est une technique d'analyse en énergie des électrons émis par un échantillon irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder aux énergies de liaison des électrons de cœur et de valence et à des informations uniques sur la composition chimique et la structure électronique de l'échantillon étudié. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est spécifique de l'atome concerné, permettant son identification et son dosage pour tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La distribution en énergie des électrons de valence est une mine d'information sur la nature des liaisons chimiques et les structures électroniques. L'XPS occupe une place de choix en tant que technique d'analyse des surfaces, permettant l'analyse sélective de la surface de solides de grandes dimensions. Pour les solides de taille nanométrique, il s'agit plutôt d'une analyse macroscopique compte tenu de la profondeur sondée (*ca.* 5 nm), du même ordre de grandeur que (voire supérieure à) la taille des NPs.²⁹

L'énergie de liaison étant spécifique d'un élément chimique, cette technique est particulièrement intéressante dans l'étude de NPs bimétalliques, pour sonder leur composition chimique.

Appareil utilisé

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons par rayons X ont été réalisées au CIRIMAT-Toulouse par Jérôme Esvan, sur un appareil ThermoScientific K-Alpha muni d'une source monochromatisée Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). La taille du rayon X était de 400 μm . L'énergie Pass a été fixée à 30 eV avec un pas de 0,1 eV

pour les niveaux de cœur et de 160 eV pour les vues d'ensemble (pas de 1 eV). L'étalonnage de l'énergie du spectromètre a été effectué en utilisant des lignes de photoélectrons d'Au 4f_{7/2} (83,9 ± 0,1 eV) et d'Ag 3d_{5/2} (368,2 ± 0,1 eV). Les spectres XPS ont été enregistrés dans le mode direct N (Ec) et le signal de fond a été supprimé en utilisant la méthode de Shirley. Des spectres XPS haute résolution ont été enregistrés afin d'extraire les environnements chimiques des espèces étudiées.

La préparation de l'échantillon

Cette technique a été utilisée pour caractériser les NPs après dépôt sur les électrodes de FTO (fluorine-doped tin oxide) avant évaluation de leur activité électrocatalytique en OER. Les échantillons ont simplement été dégazés par pompage de la même façon que les grilles de microscopie, avant leur introduction dans la chambre de mesure.

II – 5 – Le magnétisme

II – 5 – 1 – La magnétométrie par SQUID

Pourquoi ?

La magnétométrie par SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) permet d'étudier les propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique d'un échantillon de nanoparticules soumis à un champ magnétique, en fonction de la température. Le cycle d'hystérésis obtenu, permet de déterminer la valeur de l'aimantation à saturation (M_{sat}) laquelle reflète le caractère magnétique de l'échantillon et notamment son état d'oxydation.

L'appareil utilisé

Les mesures magnétiques ont été réalisées au LCC par Jean-François Meunier et Lionel Rechignat,³⁰ sur un magnétomètre SQUID de type MPMS5 Quantum Design, équipé d'un cryo-aimant de 5T et d'un cryostat 2K-400K (Fig. 24).

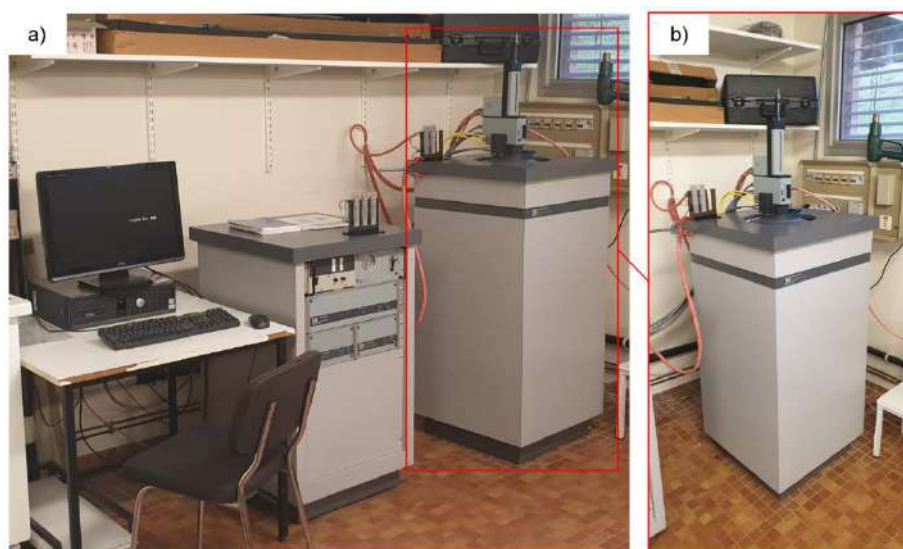


Fig. 24 : a) Dispositif de mesure magnétique avec b) le magnétomètre SQUID de type MPMS5 Quantum Design.

La préparation de l'échantillon

L'échantillon est préparé en BâG. Il s'agit de remplir une gélule de gélatine avec environ 3-5 mg de produit (Fig. 25). Une seconde gélule de diamètre inférieur et portant une pointe de graisse est placée à l'intérieur de celle contenant l'échantillon avant de fermer le tout bien hermétiquement par compression. L'objectif, est d'obtenir une gélule bien compacte dont le contenu sera maintenu sous atmosphère inerte. L'échantillon ainsi préparé est ensuite conservé en BâG, jusqu'à l'analyse. Il est à noter que les échantillons étudiés étant extrêmement sensibles, leur synthèse et la préparation de la gélule étaient réalisées en fonction du créneau de mesure.

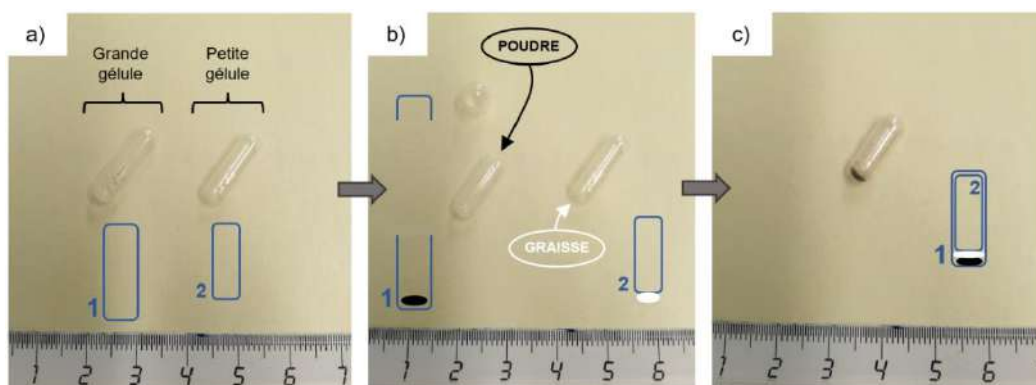


Fig. 25 : Préparation d'une gélule pour la mesure SQUID : a) deux gélules à disposition : une grande (1) et une petite (2) ; b) introduction de la poudre dans (1) et dépôt de la graisse sur (2) ; c) assemblage de (2) dans la (1) contenant la poudre à analyser.

II – 5 – 2 – La spectrométrie Mössbauer (SM)

Pourquoi ?

La méthode de spectroscopie Mössbauer (SM) est basée sur l'absorption de rayons gamma par les noyaux des atomes contenus dans un solide. Il n'est pas simple de disposer d'une source de rayonnement gamma de durée de vie suffisante pour que des analyses puissent être effectuées en quasi routine. Seuls deux éléments le permettent, l'étain et le fer, et encore pas de façon directe. C'est à travers la désintégration radioactive d'une source de ^{57}Co que l'isotope du fer ^{57}Fe est produit dans un état excité. Celui-ci revient à son état fondamental en émettant des photons γ qui atteindront l'échantillon solide à analyser (A) contenant le même isotope que l'émetteur ($S = \text{l'atome de Fe}$). Un détecteur (D) en fin de circuit mesure l'intensité de l'énergie du rayonnement transmise par l'échantillon. L'énergie du rayonnement gamma incident est modulée en fonction de la vitesse de l'oscillation (v) de la source, générant un effet dit Doppler. On peut donc tracer la variation du flux de photons transmis par l'échantillon ($N(v)$) en fonction de la vitesse (v en mm/s) relative de l'émetteur (S). A travers cette courbe d'absorption, plusieurs paramètres sont observés : le déplacement isomérique δ (mm/s), le couplage quadripolaire Δ (mm/s), la distribution de champ hyperfin B_{hf} (T), la largeur à mi-hauteur Γ et l'aire d'absorption relative pour chaque composant, caractéristiques de l'environnement des atomes étudiés ^{31,32} (Fig. 26).

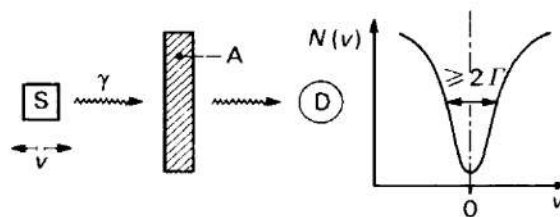


Fig. 26 : Principe expérimental de la SM par transmission ³¹

La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour obtenir des informations quant à l'état de valence des atomes de Fe contenus dans les NPs Fe et NiFe, les liaisons formées avec leurs voisins (Fe-Fe ou Fe-Ni), et leur localisation dans le réseau cristallin. A noter qu'avec les appareils utilisés pour cette étude, seul le Fe a pu être sondé, et c'est par l'intermédiaire de cet atome métallique que le Ni a pu être étudié, en tant qu'élément voisin.

L'appareil utilisé

Les analyses de spectrométrie Mössbauer ont été réalisées sur deux plateformes d'analyses. Une première correspondant à la Plateforme d'Analyses et de Caractérisation du Pôle Chimie Balard à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM) par Lorenzo Stievano et Moulay Sougrati ³³, sur un spectromètre WissEl équipé d'une source Co^{57}/Rh . Les spectres Mössbauer ont été mesurés à différentes températures de 5 à 300 K à l'aide d'un cryostat sous flux d'hélium en circuit fermé SHI-850 Series de Janis, et la calibration de l'échelle de vitesse a été réalisée à TA par une feuille de Fe- α haute pureté. La deuxième plateforme est située au LCC et les mesures ont été effectuées par Jean-François Meunier à l'aide d'un cryostat Janis, équipé d'une source de Co^{57} de 0,925 MBq et calibré par une feuille de Fe(0) ³² (Fig. 27). L'interprétation des données a été effectuée par l'ajustement des spectres obtenus grâce à la méthode des moindres carrés permettant de s'approprier des combinaisons des profils Lorentzien représentant des doublets quadrupôle ou des sextets magnétiques en utilisant le logiciel PC-Mos II ³⁴.

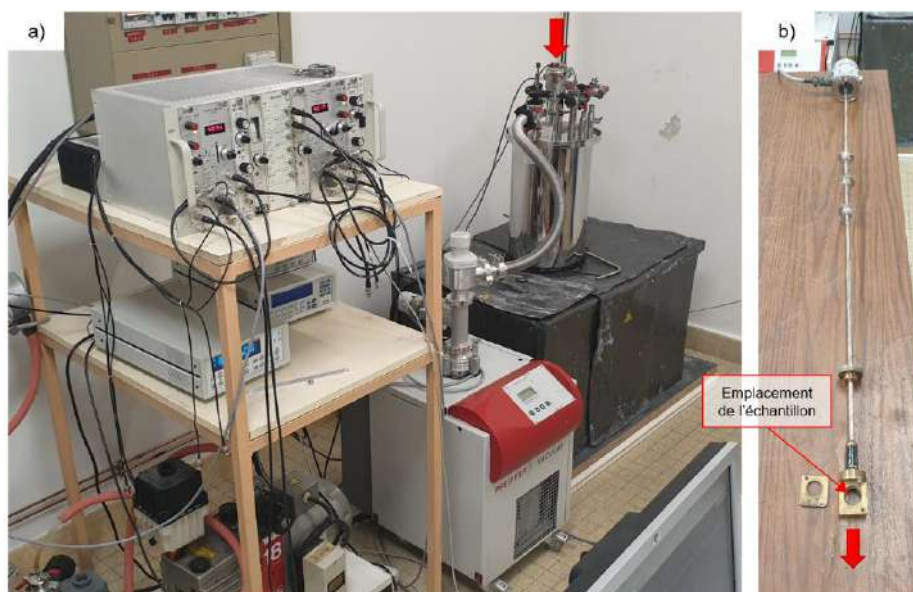


Fig. 27 : a) Appareillage utilisé pour la mesure Mössbauer au LCC avec b) la tige où se place l'échantillon pour la mesure, et son introduction dans le cryostat suivant le sens de la flèche rouge.

La préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon a été réalisée en BàG et adaptée selon que les mesures ont été faites à l'ICGM ou au LCC. A l'ICGM, l'échantillon a été préparé sous forme de pastille en déposant le solide au milieu d'un cercle (carton ou plomb), lui-même déposé sur un morceau de scotch kapton. Les bords du scotch sont rabattus sur le haut du cercle afin d'enfermer la pastille de solide à analyser au centre du cercle. Ce dispositif peut être répété afin d'en superposer plusieurs les unes sur les autres et ainsi introduire la quantité nécessaire à l'analyse. L'ensemble est ensuite scotché sur la tige de l'appareil par du scotch kapton avant introduction pour la mesure. Au LCC, l'échantillon est préparé en déposant le solide à l'intérieur d'un creuset en plastique (Fig. 28). Ce creuset est scellé par un couvercle en plastique comblé par de la graisse afin de le rendre étanche à l'atmosphère extérieure, puis déposé sur le porte-échantillon de la tige de l'appareil. Pour les mesures Mössbauer faites dans le cadre de ce travail, la quantité de Fe adoptée était de l'ordre de la dizaine de mg par cm².

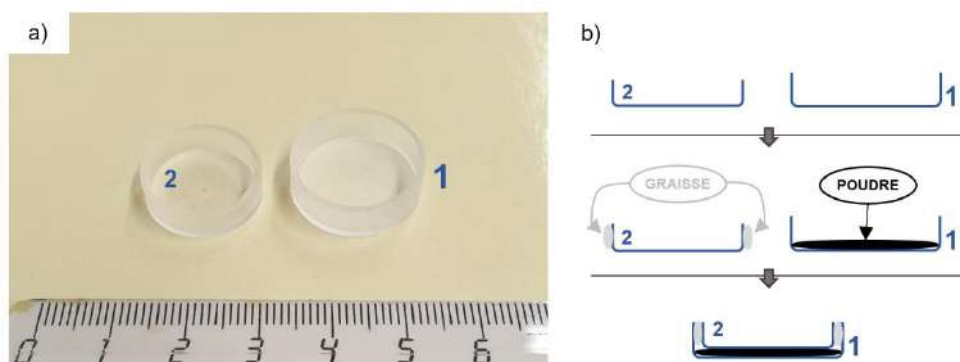


Fig. 28 : a) Creusets en plastique pour b) la préparation de l'échantillon pour la mesure Mössbauer au LCC.

III – Modes opératoires pour les applications catalytiques

III – 1 – L'hydrogénation des sucres en polyols

Mon projet de thèse s'inscrivant dans le projet ANR Noblefreecat dédié au développement de catalyseurs pour l'hydrogénation des sucres, les NPs bimétalliques NiFe développées au LCC ont été déposées sur silice pour être testées en tant que catalyseurs pour cette réaction (voir Partie I – 3 – 2 - 4). Ces études de catalyse ont été réalisées lors de séjours que j'ai effectués chez deux de nos partenaires.

Des tests catalytiques d'hydrogénation du xylose en xylitol ont été réalisés dans différentes conditions : (1) en milieu aqueux à l'UCCS de Lille en collaboration avec les Dr. Achraf Sadier, Dr E. Marceau et R. Wojcieszak ; (2) dans un solvant eutectique profond (DES) à l'IC2MP de Poitiers en collaboration avec le Dr. Naseeb Ullah et le Pr K. De Oliveira Vigier. Des NPs monométalliques de Fe, et Ni supportées sur silice ont également été testées pour comparaison.

Dans les parties suivantes sont présentés les montages expérimentaux utilisés et protocoles suivis pour ces études de catalyse.

III – 1 – 1 – Montages expérimentaux et protocoles

III – 1 – 1 – 1 – Catalyse à l'UCCS (Lille)

La réaction d'hydrogénation catalytique du xylose en xylitol en milieu aqueux telle qu'étudiée à l'UCCS-Lille est décrite Figure 29.

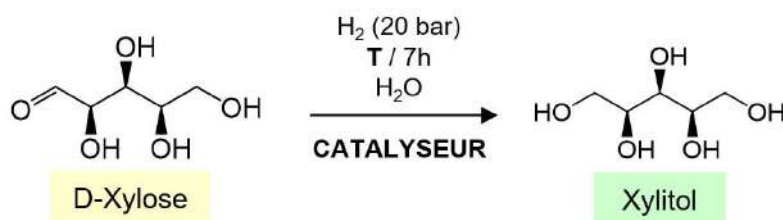


Fig. 29 : Hydrogénation du xylose en xylitol en présence d'un catalyseur (eau, 20 bar d'H₂, 80°C, 7h).

L'autoclave utilisé pour ces tests catalytiques est un réacteur Hastelloy Parr de volume maximal 30 mL (Fig. 30a-b).

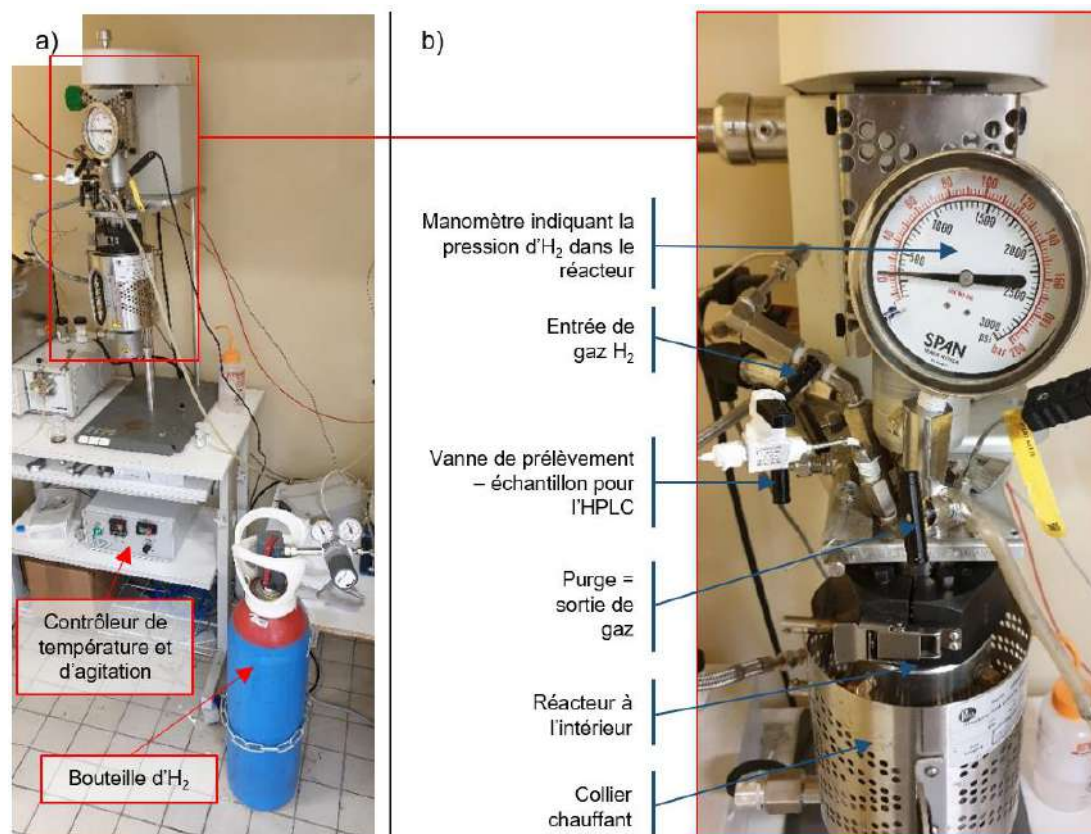


Fig. 30 : a) Ensemble autoclave – contrôleur de température et d'agitation – bouteille de dihydrogène H₂ ; b) description des différentes parties de l'autoclave Hastelloy Parr utilisé pour les tests catalytiques à l'UCCS-Lille.

Le protocole opératoire générique comprend plusieurs étapes :

1. Un volume de 24 mL de solution aqueuse de xylose est préparé (concentration moyenne en xylose de 0,13 mol/L) ;
2. Le catalyseur est pesé en BâG de telle sorte à atteindre un ratio $n_{\text{xylose}} / \Sigma n_{\text{M}} = 10,6$ (où M = Ni et/ou Fe) ;
3. Le catalyseur est ensuite sorti de la BâG et rapidement transféré dans l'autoclave suivi de la solution aqueuse de xylose.
4. Après fermeture de l'autoclave 3 purges de dihydrogène sont réalisées sous agitation avant pressurisation du réacteur (H₂, 20 bar). Puis le réacteur est chauffé à la température T souhaitée (80°C – 150°C) à l'aide d'un collier chauffant avant la mise en route de l'agitation du milieu réactionnel (600 rpm).
5. Des prélèvements d'*aliquots* sont réalisés régulièrement afin de suivre l'évolution de la catalyse au cours du temps par analyse HPLC (voir ci-après) ;
6. A la fin de la réaction (7h), la pression d'H₂ restante est libérée, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante, prélevé de l'autoclave à l'aide d'une pipette en plastique et transféré dans un tube à centrifuger, puis le catalyseur est récupéré par centrifugation (x1). Le surnageant de centrifugation est analysé par ICP afin de doser le(s) métal(aux) contenu(s) et de déterminer le taux de lixiviation éventuel.

III – 1 – 1 – 2 – Protocole de recyclage à l'UCCS (Lille)

Le protocole mis en œuvre afin d'étudier le recyclage des catalyseurs NiFe a consisté à ajouter dans le réacteur une nouvelle charge de substrat et ce jusqu'à trois cycles catalytiques consécutifs. Le rechargement du réacteur en xylose a impliqué son ouverture à l'air, après refroidissement et dépressurisation. Afin de conserver la concentration initiale en xylose, il aurait fallu ajuster la quantité de substrat ajouté en fonction de la conversion observée au cycle précédent. Cette donnée ayant été obtenue que tardivement, nous avons travaillé sur la base d'une estimation. C'est pourquoi, la concentration réelle en xylose dans les cycles 2 et 3 diffère de celle du 1^{er} cycle (0,13 mol/L), comme indiqué dans le tableau 5 du Chapitre V.

A noter que pour le cycle 2, le xylose a été solubilisé dans 5mL d'eau milli-Q pour compenser la perte de volume suite aux prélèvements réalisés pour le suivi de la catalyse lors du 1^{er} cycle. Ceci n'a pas été le cas en début de cycle 3, seule une masse de xylose a été ajoutée en raison d'un seul prélèvement au cours du cycle 2 et donc de la conservation d'un volume réactionnel suffisant.

III – 1 – 1 – 3 – Catalyse à l'IC2MP (Poitiers)

La réaction d'hydrogénation du xylose en xylitol en solvant eutectique profond (DES) telle qu'étudiée à l'IC2MP-Poitiers, implique la synthèse préalable du DES à partir du xylose et de chlorure de choline (Fig. 31a) juste avant la mise en œuvre de la catalyse (Fig. 31b). Le DES constitue à la fois le solvant de réaction et la source de substrat. Un co-solvant (H₂O, isopropanol ou méthanol) peut être ajouté pour augmenter la solubilité du catalyseur.

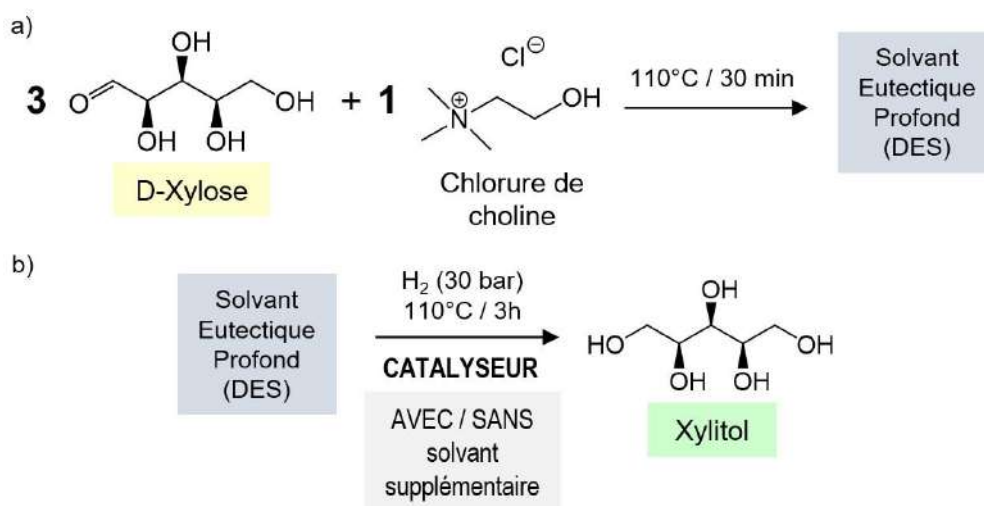


Fig. 31 : Hydrogénation du xylose en xylitol dans un DES : a) formation du DES à partir de xylose et chlorure de choline et b) conditions de réaction (30 bar H₂, 110°C, 3 h)

L'autoclave utilisé pour les tests catalytiques en solvant DES est un réacteur Parr Series 5500 HPLC Compact Reactor (Fig. 32a-b).

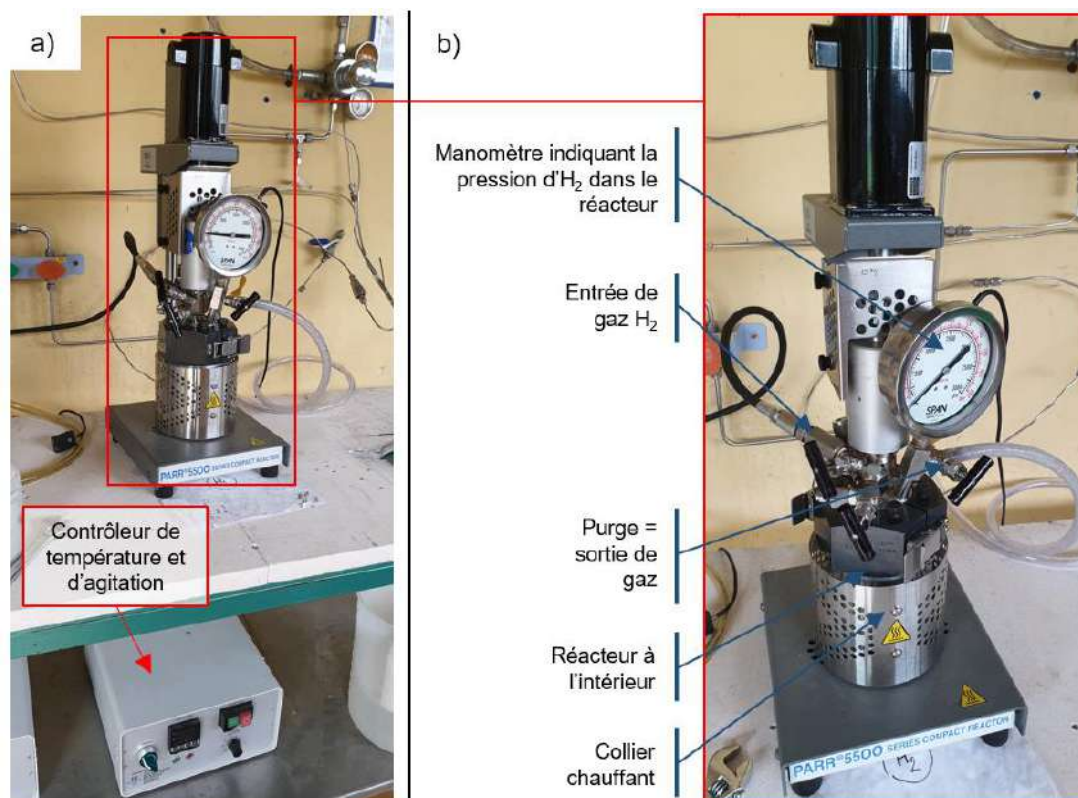


Fig. 32 : a) Ensemble autoclave – contrôleur de température et d'agitation ; b) description des différentes parties de l'autoclave Parr Series 5500 HPLC Compact Reactor utilisé pour les tests catalytiques en solvant DES à l'IC2MP-Poitiers.

Le protocole opératoire générique comprend deux étapes principales :

a – Synthèse du solvant eutectique profond (Fig. 31a) :

1. Le xylose (1,126 g, 7,5 mmol) et le chlorure de choline (349 mg, 2,5 mmol) sont introduits dans un flacon en Teflon fermé par un septum lui-même percé d'une aiguille (volume 1,5 mL). Ce flacon est ensuite plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température de 110°C (Fig. 33a) ;
2. Au bout de 30 min, le flacon est sorti du bain et refroidi à température ambiante en l'absence d'agitation magnétique (Fig. 33b), ce qui entraîne la solidification du milieu.

b – Test catalytique d'hydrogénation du xylose en xylitol (Fig. 31b) :

1. Le catalyseur est pesé selon les précautions qu'il nécessite (à l'intérieur ou à l'extérieur de la BâG) de façon à atteindre un ratio $n_{\text{xylose}} / \Sigma n_{\text{M}} = 53$ (où M = Ni et/ou Fe) et introduit dans le flacon en Teflon contenant le DES ;
2. Si besoin, un volume de 0,5 mL de co-solvant est ajouté dans le flacon en Teflon ;
3. Après retrait du septum, le flacon en Teflon est introduit dans l'autoclave (la taille du flacon est adaptée au volume du réacteur) et celui-ci est fermé. Trois purges de dihydrogène sont réalisées sous agitation avant pressurisation du réacteur avec 30 bar de dihydrogène, chauffage à la température de 110°C à l'aide d'un collier chauffant et enfin, mise en route de l'agitation du milieu réactionnel.

4. A la fin de la réaction (3h), la pression d'H₂ restante est libérée et le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Pour récupérer le catalyseur, un volume d'eau est ajouté au milieu réactionnel refroidi afin d'atteindre un volume total de 10 mL. Après passage au bain à ultrasons, un *aliquot* de la solution est prélevé à l'aide d'une seringue munie d'un filtre PTFE pour analyse par HPLC tandis que le reste est traité par centrifugation (après addition d'un mélange acétate d'éthyle/éthanol ; 3 fois) pour récupérer le catalyseur. Le filtrat issu de la centrifugation est analysé par ICP afin de doser le(s) métal(aux) contenu(s) et de déterminer le taux de lixiviation éventuel.

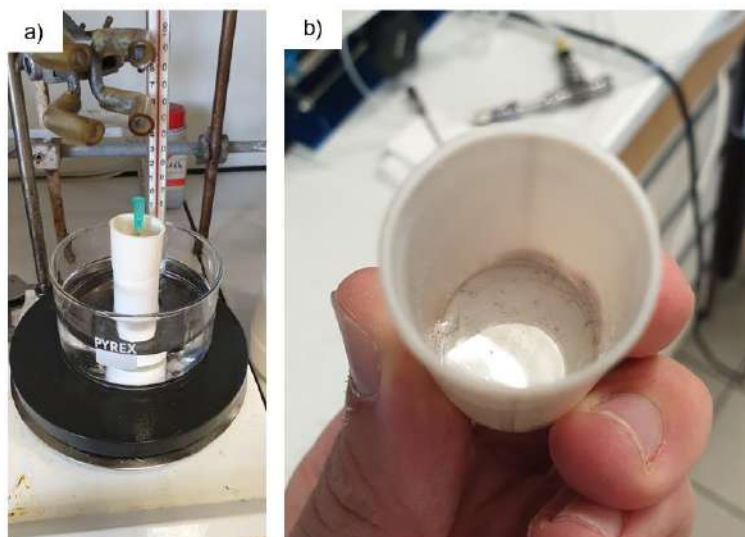


Fig. 33 : a) montage de synthèse du DES ; b) intérieur du flacon en Teflon montrant le DES obtenu à l'état solide (aspect transparent, visqueux car encore chaud).

III – 1 – 2 – Analyse des résultats de catalyse par HPLC

Pourquoi ?

Le suivi de l'hydrogénation catalytique du xylose en xylitol a été mené par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC), pour sa simplicité d'utilisation et sa disponibilité dans les laboratoires de recherche mais aussi en raison des températures d'ébullition élevées que présentent les sucres étudiés (xylose : $T_{eb} = 416\text{ }^{\circ}\text{C}$, et xylitol : $T_{eb} = 216^{\circ}\text{C}$) ce qui empêche leur analyse par CPG. L'HPLC est une technique de séparation de composés basée sur leur différence d'affinité entre une phase mobile liquide et une phase stationnaire présente dans la colonne, laquelle est adaptée aux molécules à analyser. Le chromatogramme obtenu rapporte l'intensité des pics en fonction du temps de rétention pour chaque composé séparé³⁵. Comme en CPG, le temps de rétention (pour un couple phase mobile et stationnaire donné) est spécifique d'un composé et la quantification se fait via une courbe d'étalonnage.

Appareil utilisé

A l'UCCS-Lille, l'appareil utilisé est un HPLC Waters 2410 RJ équipé avec des détecteurs RI et UV et une colonne Rezex ROA-Acide organique H⁺ (diamètre de 7,8 mm x 300 mm) à 25°C. L'acide sulfurique (H₂SO₄) dilué (5 mmol/L, 0,6 mL/min) a été utilisé comme phase mobile et chaque mesure a duré 20 min. Les

produits ont été identifiés par leur temps de rétention comparé à celui de molécules standards (commerciales) qui ont également été utilisées pour déterminer les facteurs de réponse. A l'IC2MP-Poitiers, l'appareil est un Shimadzu Prominence LC équipé d'un dégazeur DGU-20A3, d'une pompe LC-20AQ, d'un passeur d'échantillon thermostaté SIL-20AC (température maintenue à 15°C) et d'un four CTO-20AC maintenu à 40°C. La phase mobile est un mélange acétonitrile/eau – 80/20, d'un débit de 0,8 mL/min. La colonne est une Shodex KS-802. La durée de mesure de 30 min.

Calcul de la conversion du xylose, du rendement, de la sélectivité en produits et du bilan carbone de la réaction

Le calcul de la concentration molaire en substrat et produit au temps t s'est fait grâce à la création de courbes d'étalonnages pour le substrat et pour chacun des produits identifiés, à l'aide des aires des pics correspondants aux composés identifiés sur les chromatogrammes issus de l'HPLC. Les calculs de conversion, rendement, et sélectivité ont été effectués sur la base des concentrations déterminées par HPLC, en supposant qu'il n'y a aucune variation de volume au cours de la catalyse.

- La conversion du xylose au temps t a été calculée à partir de l'équation (1) :

$$Conversion_t^{xylose} (\%) = Conv_t^{xylose} = \frac{C_0^{xylose} - C_t^{xylose}}{C_0^{xylose}} \times 100 \quad (1)$$

Où C_0^{xylose} est la concentration molaire initiale en xylose et C_t^{xylose} est la concentration molaire en xylose au temps t .

- Le rendement d'un produit de catalyse au temps t a été calculé à partir de l'équation (2) :

$$Rendement_t^{produit} (\%) = Rdt_t^{produit} = \frac{C_t^{produit}}{C_0^{xylose}} \times 100 \quad (2)$$

Où $C_t^{produit}$ est la concentration molaire du produit au temps t et C_0^{xylose} est la concentration molaire initiale en xylose.

- La sélectivité en produit de catalyse au temps t a été calculée à partir de l'équation (3) :

$$Sélectivité_t^{produit} (\%) = \frac{Rdt_t^{produit}}{Conv_t^{xylose}} \times 100 \quad (3)$$

Où $Rdt_t^{produit}$ est le rendement du produit au temps t et $Conv_t^{xylose}$ est la conversion du xylose, au même temps t .

- Le bilan carbone au temps t a été calculé à partir de l'équation (4) :

$$Bilan Carbone (\%) = \frac{C_t^{xylose} + C_t^{produit(s)}}{C_0^{xylose}} \times 100 \quad (4)$$

Où C_t^{xylose} est la concentration molaire en xylose au temps t , $C_t^{produit}$ est la concentration molaire du (des) produit(s) identifié(s) au temps t , et C_0^{xylose} est la concentration molaire initiale en xylose.

III – 1 – 3 – Mesure du taux de lixiviation par ICP-OES

En catalyse, la technique ICP-OES permet d'évaluer le taux de lixiviation éventuelle des métaux en solution. L'analyse est effectuée sur le filtrat après filtration du surnageant obtenu après séparation du catalyseur par centrifugation. Des mesures ont été réalisées à l'UCCS-Lille sur un appareil Agilent 720-ES ICP-OES combiné avec un système de digestion automatique Vulcan 42S. L'erreur estimée pour la détermination de la lixiviation métallique dans les échantillons liquides est de 1-2 %. Pour ce qui concerne les tests catalytiques effectués à l'IC2MP-Poitiers, les analyses ont été faites au LCC dans les mêmes conditions qu'à l'UCCS-Lille, sur le même appareil que présenté en Partie II – 2 – 1.

III – 2 – Electro-oxydation de l'eau

Des tests catalytiques en électro-oxydation de l'eau (OER) ont été réalisés sur des NPs issues de mon travail de thèse par une doctorante de l'équipe, Thi Quyen N'Guyen, dont la thèse portait sur l'utilisation de nanomatériaux à base d'oxyde de Fe en tant que catalyseurs pour cette réaction. L'OER est l'étape limitante du processus de production de dihydrogène par électrolyse de l'eau. La préparation des échantillons pour les tests d'électrocatalyse et les conditions opératoires de ces tests sont décrites ci-après.

III – 2 – 1 – Préparation des échantillons

III – 2 – 1 – 1 – Procédure d'échange de ligands en surface des NPs

Avant les tests électrocatalytiques, un échange de ligands en surface des NPs a été nécessaire pour les systèmes dont la dispersion dans l'eau était impossible. Cet échange permet le transfert des NPs de la phase organique vers la phase aqueuse, en remplaçant les ligands hydrophobes initialement présents en surface des NPs par un ligand hydrophile, l'acide (3-aminopropyl) phosphonique (APA), selon une procédure publiée dans notre équipe de recherche ³⁶. Brièvement, une solution de APA dans l'eau a été ajoutée à une solution de NPs de NiFeOx dans le dichlorométhane (DCM). Le pH de la phase aqueuse a été ajusté à 8 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) (1M). Puis, le système biphasique a été agité mécaniquement pendant 7 j pour permettre l'ancrage du groupe phosphonique à la surface des NPs NiFeOx et favoriser leur transfert vers la phase aqueuse. La phase aqueuse initialement incolore devient noire lorsque le transfert est effectif, ce qui permet de facilement suivre la procédure d'échange de ligands (Fig. 34). Ensuite, les NPs ont été séparées magnétiquement et purifiées par un lavage intensif à l'aide de différents solvants : l'eau, l'éthanol et l'éther diéthylique, et pour finir, l'ensemble est séché à l'air.



Fig. 34 : Clichés avant et après la procédure d'échange de ligands.

III – 2 – 1 – 2 – Préparation de l'échantillon pour la catalyse

Les encres catalytiques ont été préparées en mélangeant sous ultrasons 3 mg de catalyseur, 1 mL d'un mélange de solvants EtOH/H₂O – 1/4 (v/v) et 1 µL de 5wt% de Nafion comme agent de liaison. Les catalyseurs 2Ni/1Fe oxide-APA, 1Ni/1Fe oxide-APA, 1Ni/9Fe oxide-HMDS, FeOx-HMDS, and NiOx-PVP ont été préparés par dépôt de 17 µL d'encre catalytique sur une électrode FTO (S = 0.196 cm², densité de chargement de 2.6 x 10⁻⁴ g/cm²) suivi d'un recuit à 100°C dans un four pendant 5h (Fig. 35).



Fig. 35 : Dépôt de l'échantillon sur FTO

III – 2 – 2 – Tests d'électro-oxydation de l'eau

Les mesures de voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) ont été faites à la vitesse de balayage de 5 mV/s à partir d'une tension de circuit ouvert de 1,7 V_{/ESH}.

Les mesures de voltampérométrie cyclique (CV) ont été réalisées à la vitesse de balayage de 5 mV/s entre 0,1 V et 1,7 V_{/ESH}.

La durabilité des catalyseurs OER a été testée par chronoampérométrie (CA) à une densité de courant de j = 10 mA/cm² pendant 16h.

Les expériences en LSV, CV et CA ont été réalisées en utilisant un potentiostat PG300 et une cellule d'électrochimie équipée de 3 électrodes (Fig. 36). L'électrode FTO modifiée par le catalyseur a constitué l'électrode de travail, une tige en Pt la contre-électrode, et une électrode au calomel saturée (ECS) Hg/Hg₂Cl₂/KCl 3M l'électrode de référence. Dans toutes les expériences, une solution de KOH 1M a été utilisée comme électrolyte. Afin d'éliminer le dioxygène de la solution, un bullage d'argon a été maintenu dans la solution d'électrolyte pendant 5 min avant de commencer les expériences. Le potentiel obtenu selon la référence de l'électrode au calomel saturée (ECS) a été converti selon l'électrode standard à hydrogène (ESH) en utilisant l'équation suivante (5) :

$$E_{ESH} = E_{ECS} + 0,059 \times pH + E_{ECS}^{\circ} \quad (5)$$

Où pH =14 (mesures en conditions alcalines ; KOH 1M). E[°]_{ECS} = 0,24 V pour l'électrode de référence. Le calcul des valeurs de surtension a été fait en soustrayant le potentiel théorique pour l'OER qui est de 1,23 V_{/ESH} par le potentiel mesuré _{/ESH}. Pour calculer la densité de courant (j, mA/cm²), l'intensité du courant a été normalisée en fonction de la surface géométrique de l'électrode FTO (S = 0,196 cm²).

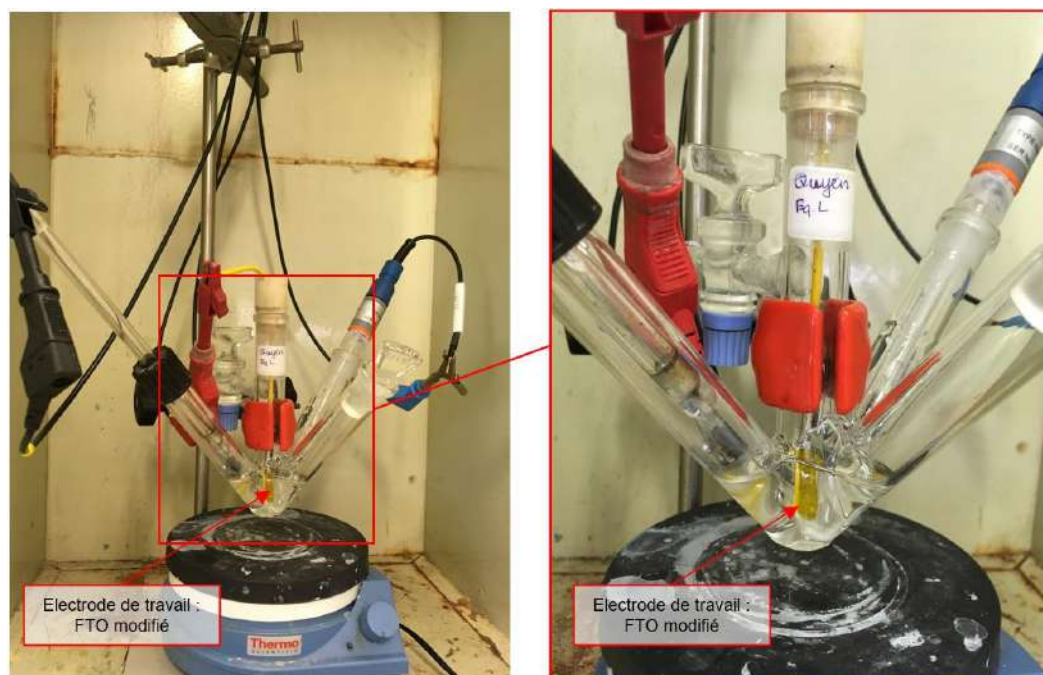


Fig. 36 : Montage expérimental utilisé pour l'électrocatalyse avec un zoom sur le milieu réactionnel à droite

Conclusion

Ce Chapitre II se veut être une aide pour la compréhension des chapitres suivants qui seront focalisés sur la présentation et la discussion des résultats obtenus au cours de mon travail de thèse. Y sont décrits les protocoles génériques de synthèse qui ont permis d'obtenir les NPs, mono- et bimétalliques, à base de Ni et de Fe, et les techniques de caractérisation utilisées pour définir leurs caractéristiques (dispersion, taille, morphologie, structure, composition, ordre chimique). La synthèse et la caractérisation de ces systèmes de NPs représentent une très grande partie de mon travail de thèse, et comme le montrera le Chapitre III à suivre, il a été important de recourir à une combinaison de techniques pour pouvoir décrire au mieux les NPs produites. Sont également rapportés dans ce Chapitre II les conditions et équipements utilisés pour l'évaluation de ces NPs en catalyse d'hydrogénation des sucres (Chapitre IV) et en électro-oxydation de l'eau (Chapitre V).

Bibliographie

- (1) Haim, L.; Robert, F.; Peres, L.; Lecante, P.; Philippot, K.; Poteau, R.; Respaud, M.; Amiens, C. Correlation between Surface Chemistry and Magnetism in Iron Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (15), 4471–4481. <https://doi.org/10.1039/D1NA00258A>.
- (2) Lacroix, L.-M.; Lachaize, S.; Falqui, A.; Blon, T.; Carrey, J.; Respaud, M.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Margeat, O.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Snoeck, E. Ultrasmall Iron Nanoparticles: Effect of Size Reduction on Anisotropy and Magnetization. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*(7), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2837625>.
- (3) Sheldrick, G. M. A Short History of *SHELX*. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2008**, *64*(1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- (4) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *CRYSTALS* Version 12: Software for Guided Crystal Structure Analysis. *J Appl Crystallogr* **2003**, *36* (6), 1487–1487. <https://doi.org/10.1107/S0021889803021800>.
- (5) Farrugia, L. J. Ortep-3 for Windows, Version 2.0.
- (6) Héripré, E.; Reiss, T. *Le microscope électronique à transmission*. Laboratoire MSSMAT, Mécanique des Sols, Structures et Matériaux UMR 8579. <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-met> (accessed 2021-12-07).
- (7) Karlík, M.; Jouffrey, B. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction. *Tech. Ing.* **2008**, 1–20.
- (8) *Microscopes Electroniques en Transmission (MET)*. Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing. <https://ccarcastaing.cnrs.fr/spip.php?rubrique10> (accessed 2021-12-07).
- (9) Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Tech. Ing.* **2013**, 1–24.
- (10) Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements. *Tech. Ing.* **2015**, 1–27. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p866>.
- (11) *Microscopes Electroniques à Balayages (MEB)*. Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing. <https://ccarcastaing.cnrs.fr/spip.php?rubrique10> (accessed 2021-12-07).
- (12) Frayret, J.; Mermet, J.-M.; Paucot, H. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique. *Tech. Ing.* **2012**, 1–27. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p2719>.
- (13) *Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)*. Eurofins - EAG Laboratories. <https://eag.com/fr/techniques/spectroscopy/inductively-coupled-plasma-icp-oes/> (accessed 2021-12-08).
- (14) Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Thermo Scientific*. 2013, pp 1–8.
- (15) Servant, L.; Le Bourdon, G.; Buffeteau, T. Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre. *Photoniques* **2011**, No. 53, 68–73. <https://doi.org/10.1051/photon/20115368>.
- (16) *Spectroscopies électronique et vibrationnelle*. LCC CNRS - Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241. <https://www.lcc-toulouse.fr/article216.html> (accessed 2021-12-08).

- (17) Bartos, H. Analyse élémentaire. *Tech. Ing.* **1983**, 1–35.
- (18) *Analyses Chimiques*. LCC CNRS - Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241. <https://www.lcc-toulouse.fr/article90.html> (accessed 2021-12-09).
- (19) Tranchant, J. Chromatographie en phase gazeuse. *Tech. Ing.* **1996**, 1–41.
- (20) Rondeau, D. Spectrométrie de masse organique - Principe, méthodes d'introduction et d'ionisation. *Tech. Ing.* **2017**, 1–29. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p2645>.
- (21) *Plateau technique GC-LC/MS*. LCC CNRS - Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241. <https://www.lcc-toulouse.fr/article212.html> (accessed 2021-12-09).
- (22) Cotte, M.; Pouyet, É.; Radepont, M.; Susini, J. Méthodes de spectroscopie d'absorption X pour l'analyse des matériaux du patrimoine. *Tech. Ing.* **2012**, 1–24. <https://doi.org/10.51257/a-v1-re214>.
- (23) Briois, V.; La Fontaine, C.; Belin, S.; Barthe, L.; Moreno, T.; Pinty, V.; Carcy, A.; Girardot, R.; Fonda, E. ROCK: The New Quick-EXAFS Beamline at SOLEIL. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, 712, 1–6. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012149>.
- (24) Fonda, E.; Rochet, A.; Ribbens, M.; Barthe, L.; Belin, S.; Briois, V. The SAMBA Quick-EXAFS Monochromator: XAS with Edge Jumping. *J. Synchrotron Rad.* **2012**, 19 (3), 417–424. <https://doi.org/10.1107/S0909049512009703>.
- (25) Hong, J.; Marceau, E.; Khodakov, A. Y.; Gaberová, L.; Griboval-Constant, A.; Girardon, J.-S.; Fontaine, C. L.; Briois, V. Speciation of Ruthenium as a Reduction Promoter of Silica-Supported Co Catalysts: A Time-Resolved in Situ XAS Investigation. *ACS Catal.* **2015**, 5 (2), 1273–1282. <https://doi.org/10.1021/cs501799p>.
- (26) Rochet, A.; Baubet, B.; Moizan, V.; Pichon, C.; Briois, V. Co-K and Mo-K Edges Quick-XAS Study of the Sulphidation Properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Catalysts. *CR. Chim.* **2016**, 19(10), 1337–1351. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.01.009>.
- (27) Ravel, B.; Newville, M. *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using *IFEFFIT*. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, 12 (4), 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- (28) La Fontaine, C.; Barthe, L.; Rochet, A.; Briois, V. X-Ray Absorption Spectroscopy and Heterogeneous Catalysis: Performances at the SOLEIL's SAMBA Beamline. *Catal. Today* **2013**, 205, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.032>.
- (29) Hollinger, G. Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS. *Tech. Ing.* **1986**, 1–21.
- (30) *Mesures magnétiques*. LCC CNRS - Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241. <https://www.lcc-toulouse.fr/article191.html> (accessed 2021-12-08).
- (31) Eymery, J.-P.; Teillet, J. Spectrométrie Mössbauer. *Tech. Ing.* **1994**, 1–27. <https://doi.org/10.51257/a-v1-p2600>.
- (32) *Spectroscopie Mössbauer - Usage et principe*. LCC CNRS - Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241. <https://www.lcc-toulouse.fr/article1193.html> (accessed 2021-12-08).

- (33) *Spectroscopie Mössbauer*. Réseau des rayons X et gamma - Université de Montpellier. <https://rrxg.edu.umontpellier.fr/spectroscopie-mossbauer/> (accessed 2021-12-09).
- (34) Grosse, G. *PC-Mos II*, 2e édition.; Technische Universität München, Munich, Germany, 1993.
- (35) Vacchina, V.; Potin-Gautier, M.; Seby, F. Couplage HPLC-ICP-MS et application à la spéciation. *Tech. Ing.* **2019**, 1–24. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p3872>.
- (36) Gharbi, K.; Salles, F.; Mathieu, P.; Amiens, C.; Collière, V.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Fontaine, L.; Montembault, V.; Smiri, L. S.; Ciuculescu-Pradines, D. Alkyl Phosphonic Acid-Based Ligands as Tools for Converting Hydrophobic Iron Nanoparticles into Water Soluble Iron–Iron Oxide Core–Shell Nanoparticles. *New Journal of Chemistry* **2017**, 41(20), 11898–11905. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02482G>.

Chapitre III

Etude structurale de NPs NiFe

Chapitre III – Etude structurale de NPs NiFe

Introduction	121
I – Synthèse en une étape à partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	122
I – 1 – NPs Ni1Fe1	122
I – 1 – 1 – Etude de reproductibilité de travaux antérieurs	122
I – 1 – 1 – 1 – L’hexadécylamine comme seul ligand ajouté	123
I – 1 – 1 – 2 – NPs préparées en présence d’un mélange de stabilisants : acide/amine	129
I – 1 – 2 – Effet du solvant : comparaison anisole/mésitylène	130
I – 1 – 2 – 1 – Synthèse avec la HDA dans le mésitylène	131
I – 1 – 2 – 2 – Cas du mélange acide/amine dans le mésitylène	133
I – 2 – Modification de la composition chimique	137
I – 2 – 1 – NPs Ni2Fe1	137
I – 2 – 2 – NPs Ni1Fe9	145
I – 2 – 2 – 1 – Synthèse dans l’anisole	145
I – 2 – 2 – 2 – Synthèse dans le mésitylène	147
II – Synthèse en une étape à partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$	154
II – 1 – Réactivité du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ vis-à-vis de H_2	154
II – 2 – Effet du solvant	155
II – 3 – Synthèse optimisée.....	161
III – Synthèse de NPs NiFe en deux étapes	167
III – 1 – A partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	169
III – 2 – A partir des précurseurs : $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$	172
III – 2 – 1 – Utilisation du complexe $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$ pour la synthèse de NPs de Ni	173
III – 2 – 2 – Synthèse de NPs NiFe en présence d’hexadécylamine.....	176
III – 2 – 3 – Synthèse de NPs NiFe en l’absence d’hexadécylamine	177
Conclusion	181
Bibliographie	182

Introduction

Comme présenté dans le Chapitre I, la synthèse de NPs à base de NiFe par l'approche organométallique représente une faible part de la littérature correspondante. En m'appuyant sur les travaux antérieurs de l'équipe sur la synthèse de NPs NiFe de composition 1/1 et présentant une surface enrichie en Fe ¹, mon objectif était d'explorer différentes conditions de synthèse afin d'étendre la gamme de compositions et de moduler l'ordre chimique au sein des NPs NiFe, tout en conservant une taille la plus faible possible pour maximiser leur réactivité de surface. Les protocoles de synthèse ayant été exposés au Chapitre II, ce Chapitre III consistera en l'étude détaillée des caractéristiques des NPs NiFe synthétisées. Ce Chapitre III est organisé en trois parties distinctes. Seront tout d'abord discutés les résultats obtenus pour des synthèses en une étape mettant en jeu deux couples différents de précurseurs. Viendront ensuite les résultats correspondant à des synthèses en deux étapes à partir de ces mêmes couples de précurseurs. Le but est de mettre en relation les conditions de synthèse (nature des précurseurs, ligands, solvants, stratégie de synthèse, etc.) et les caractéristiques structurales des NPs formées.

I – Synthèse en une étape à partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$

I – 1 – NPs Ni1Fe1

I – 1 – 1 – Etude de reproductibilité de travaux antérieurs

Pour débiter cette investigation, nous nous sommes inspirés des travaux antérieurs de l'équipe par Margeat et coll.¹, qui ont permis la synthèse de NPs NiFe de composition 1/1. Tout d'abord la synthèse de ces NPs Ni1Fe1 a été reproduite à partir des mêmes précurseurs, à savoir le complexe métal-organique bis(bistriméthylsilylamido) Fe (II), $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, et le complexe organométallique bis(cyclooctadiène) Ni(0), $\text{Ni}(\text{COD})_2$. La co-décomposition de ces précurseurs est réalisée à 150°C, sous 3 bar de dihydrogène, dans l'anisole. Pour la stabilisation des NPs, deux systèmes de stabilisants ont été utilisés et la durée de la réaction a été adaptée selon le système adopté : soit seulement en présence d'amine (hexadécylamine) (36h), soit en présence d'un mélange acide carboxylique (acide stéarique) / amine (hexadécylamine) (72h) comme indiqué Figure 1.

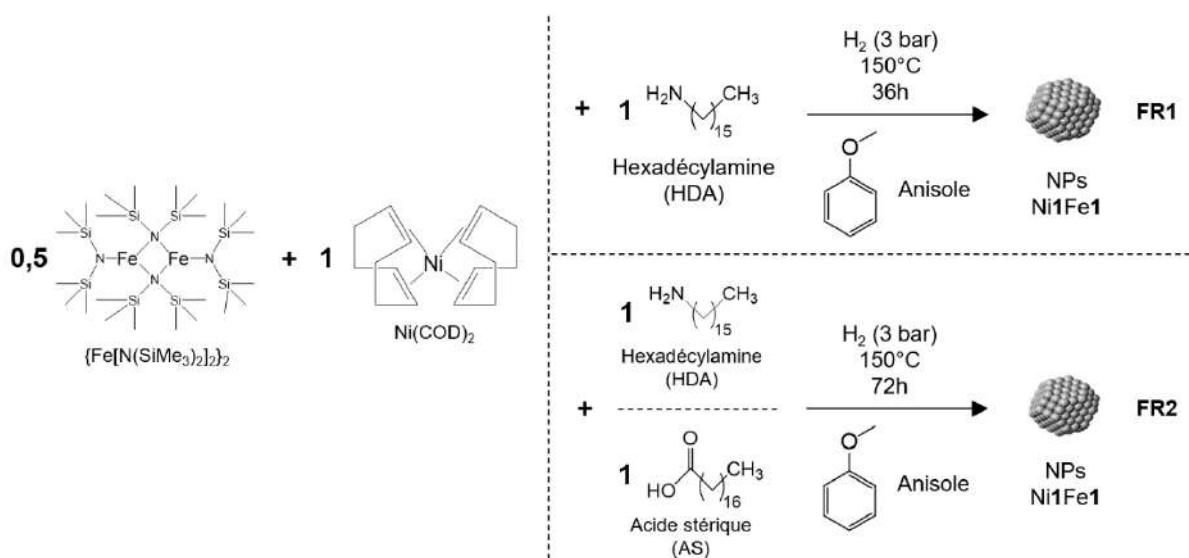


Fig. 1 : Synthèse de NPs Ni1Fe1 en présence d'hexadécylamine (HDA) ou d'un mélange acide stéarique (AS) / hexadécylamine (HDA) dans l'anisole ¹

L'emploi de ces paramètres expérimentaux (précurseurs, ligands, agent réducteur, température, durée, etc.) se justifiait par la volonté de synthétiser des NPs NiFe ayant des propriétés magnétiques proches de celles du massif métallique, et non altérées par les réactifs de synthèse ou sous-produits de réaction, ainsi que des caractéristiques (morphologie et état de surface) mieux contrôlées. L'utilisation des complexes $\text{Ni}(\text{COD})_2$ et $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ comme précurseurs de la réaction est alors une bonne alternative à celle de sels métalliques de Ni et de Fe, dont la réduction pour la formation de NPs implique une température élevée, ce qui produit des objets mal contrôlés et de grande taille ^{2,3}. C'est également une bonne alternative à l'utilisation des complexes carbonyles, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ou $\text{Ni}(\text{CO})_4$, connus pour conduire à des matériaux d'aimantation réduite en raison de la présence du CO à leur surface ^{4,5} ou de la formation de

carbures^{6,7}. D'autres ligands peuvent affecter le magnétisme lorsqu'ils se coordonnent à la surface des NPs tels que l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) qui diminue l'aimantation à saturation. En revanche, il a été montré que les ligands amines, acides carboxyliques et les matrices polymères n'ont pas d'effet notable^{6,8,9}. Quant aux précurseurs utilisés dans ce travail, les ligands libérés lors de leur réduction/décomposition peuvent ou non intervenir dans la stabilisation. Le cyclooctane, composé saturé libéré lors de l'hydrogénation du Ni(COD)₂, est inerte lors du processus de formation des NPs et facilement éliminé lors du séchage du matériau. En revanche, l'hexaméthylidisilazane (HMDS ; HN(SiMe₃)₂), l'amine issue de la réduction du précurseur de Fe, participe à la stabilisation des nano-objets, tout comme les ligands ajoutés au milieu réactionnel (l'hexadécylamine et l'acide stéarique)¹⁰. Quant à l'agent réducteur, le dihydrogène, il est souvent considéré comme une alternative intéressante au borohydrure de sodium (NaBH₄) car plus « propre »^{11,12}. En effet, il a été rapporté que NaBH₄ peut se dissocier à la surface des NPs en croissance et conduire à l'inclusion d'atomes de bore, ce qui altère également les propriétés magnétiques des NPs^{13,14}. De plus, l'utilisation du dihydrogène conduit à la présence d'hydrures à la surface des NPs^{15,16}, ce qui peut être un avantage pour des applications en réaction d'hydrogénation. Sachant que les variations d'aimantation sont un indicateur de l'état électronique de surface des NPs, une aimantation élevée suggère des atomes de surface sous-coordinés et donc potentiellement réactifs ce qui est prometteur pour des applications en catalyse^{17,18}. Les NPs stabilisées par l'hexadécylamine, ligand innocent face aux propriétés magnétiques, sont donc en première approche un bon point de départ pour notre étude. Outre ces différentes observations, le choix des paramètres expérimentaux pour la synthèse de NPs NiFe se justifie aussi par la formation de NPs de petite taille et de composition chimique bien définie, paramètres majeurs pour une étude de réactivité catalytique.

Les conditions de synthèse de Margeat et coll. ont donc constitué un point de départ pertinent pour l'étude de la réactivité de NPs NiFe visée pour mon projet de thèse. Dans l'article d'origine, le rôle du solvant n'est pas pris en compte. Or le solvant peut également avoir un rôle primordial dans la synthèse des NPs, puisqu'il peut interagir avec la surface des NPs et participer à leur stabilisation¹⁹⁻²¹. Par ailleurs, le solvant facilite la dispersion des réactifs et/ou NPs dans le milieu, améliorant l'interaction des composés au fur et à mesure de la croissance des NPs. C'est pourquoi, après une étude de reproductibilité des résultats antérieurs de l'équipe, l'impact du changement de solvant sur les paramètres de NPs Ni1Fe1 a été étudié.

I – 1 – 1 – 1 – L'hexadécylamine comme seul ligand ajouté

La réaction décrite par O. Margeat **dans l'anisole** (Fig. 1) a été reproduite avec succès. Les NPs ont été obtenues sous la forme d'un solide pâteux après précipitation et lavage au pentane (échantillon FR1).

Par microscopie électronique en transmission, on observe des NPs de taille moyenne $2,9 \pm 1,2$ nm, de forme sphérique et allongée, caractéristiques comparables aux incertitudes près à celles publiées (Fig. 2). Cette forme particulière des NPs peut être accentuée par les lavages au pentane effectués pour obtenir un solide avec un taux de matière organique suffisamment faible pour permettre les analyses, notamment en microscopie électronique, ou en WAXS. A noter que tous les clichés de microscopie ont été réalisés après exposition à l'air des grilles de mesure avant leur introduction dans la chambre du microscope.

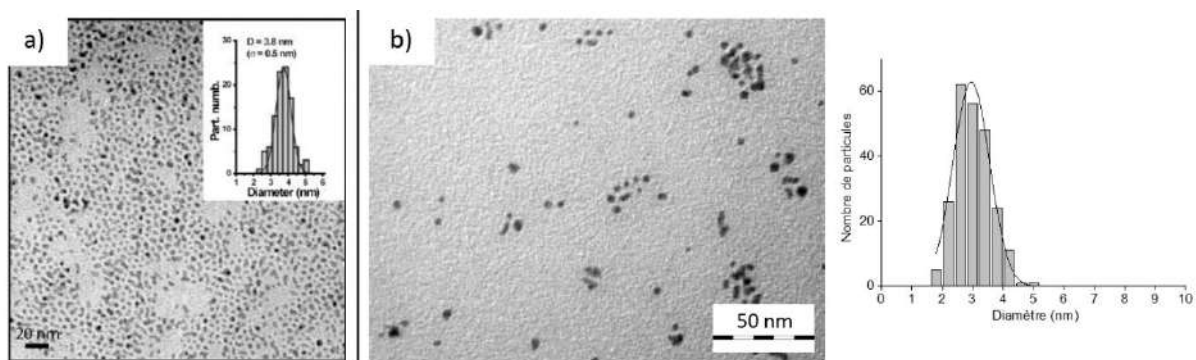


Fig. 2 : Clichés de MET et distribution en taille des NPs Ni1Fe1 / HDA : a) travaux de Margeat et coll. : $d = 3,8 \pm 0,5$ nm, après un seul lavage au pentane, b) ce travail : FR1, après trois lavages au pentane.

Une telle forme allongée a déjà été rencontrée pour des NPs de Ru, Pd et Pt synthétisées en présence d'hexadécylamine²²⁻²⁴. Ceci est expliqué par le fait que l'amine coordonnée en surface des particules par l'atome d'azote est en échange dynamique avec l'amine libre en solution, phénomène observé par RMN en solution. Cet échange dynamique résulte de la faible coordination et donc de la labilité du ligand amine, limitant par conséquent le contrôle de la forme des particules. La forme allongée des NPs finales pourrait résulter de la coordination sélective du ligand amine sur un seul type de facette de la maille cristalline des NPs métalliques en croissance²⁵.

Une analyse en MET haute résolution confirme la présence de particules cristallines, allongées et sphériques (Fig. 3). En mode STEM-HAADF (Fig. 3b), on peut distinguer un contraste différent entre le cœur et la surface des NPs, laissant supposer une ségrégation à l'intérieur des NPs.

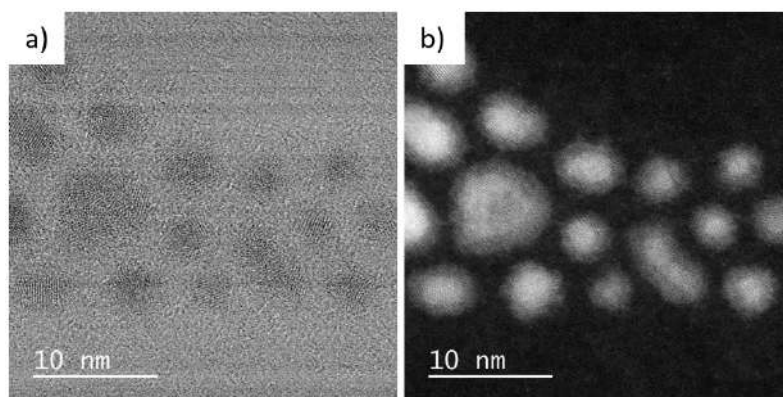


Fig. 3 : Clichés HRTEM de FR1 a) en mode MET et b) en mode STEM-HAADF.

Une analyse CPG-SM des surnageants de lavage a révélé la présence de HDA, montrant qu'une partie au moins de la quantité initiale est éliminée pendant le lavage au pentane des NPs. Si les lavages sont trop poussés, la quantité d'amine résiduelle peut ne pas suffire à prévenir l'agrégation des NPs entraînant la coalescence des NPs sphériques en objets allongés. Cette différence dans les traitements post-synthèse peut expliquer les variations de distribution en taille (et éventuellement de taille moyenne), d'un opérateur à l'autre ($3,8 \pm 0,5$ nm selon Margeat et coll. pour un lavage au pentane, $2,9 \pm 1,2$ nm dans ce travail pour trois lavages au pentane) (Fig. 2).

La composition chimique du système FR1 a été analysée par ICP-OES et EDX (couplée à l'étude STEM), permettant respectivement la détermination de la composition chimique globale de l'échantillon et une analyse locale des NPs. L'ICP-OES a indiqué un pourcentage massique total en NiFe de 49,1%, avec une composition atomique de $\text{Ni}_{0,52}\text{Fe}_{0,48}$, similaire au ratio Ni/Fe attendu. Comme le montre l'analyse de composition EDX pour différentes zones de clichés STEM-HAADF (Fig. 4), différents résultats sont observés d'une zone à l'autre. Toutefois, les deux éléments sont chaque fois présents et les valeurs moyennes obtenues sont proches du ratio atomique attendu et en accord avec les données d'ICP-OES. Ces résultats indiquent donc que la composition en métaux des NPs est bien contrôlée. Par ailleurs, les deux métaux coexistent au sein des NPs, ce qui est particulièrement visible sur le cliché zone 1.

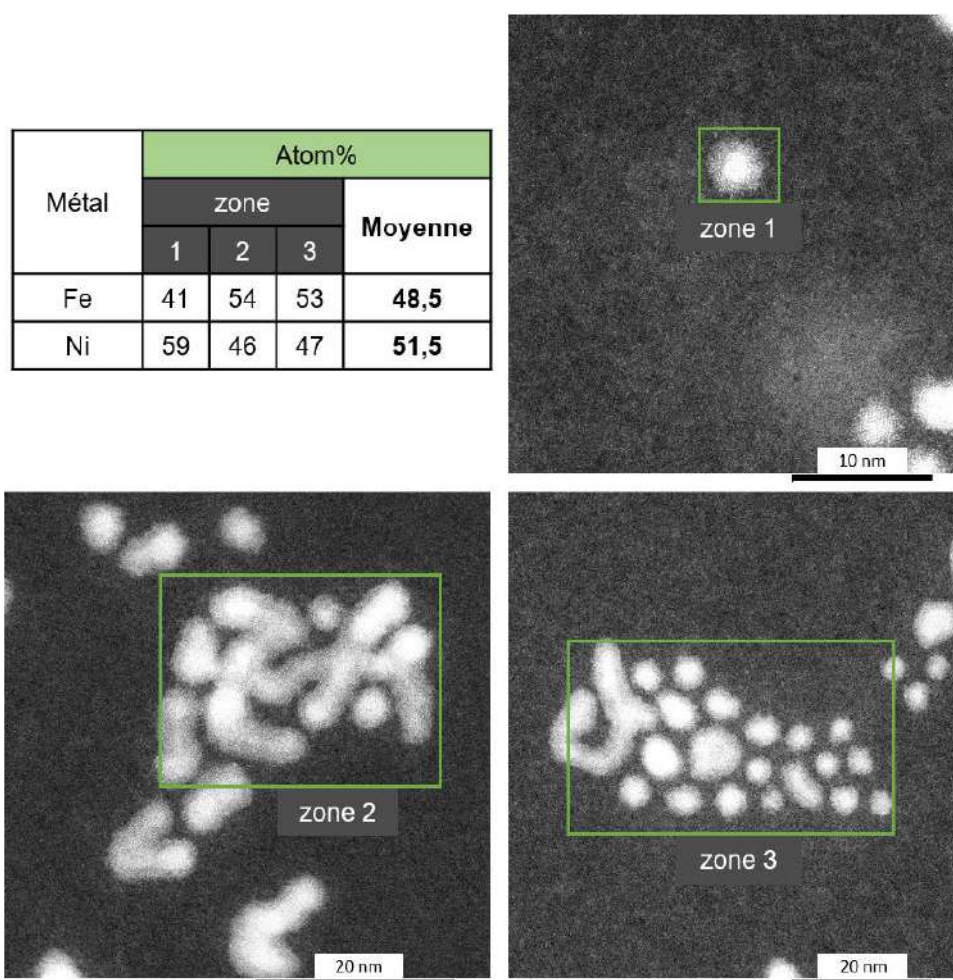


Fig. 4 : Clichés en mode STEM-HAADF et résultats d'analyse EDX réalisée sur les zones encadrées en vert.

La structure des NPs a été étudiée par WAXS à partir de la poudre isolée après lavage au pentane et compactée dans un capillaire scellé sous argon, pour une mesure en conditions inertes (Fig. 5).

Dans l'espace réciproque (Fig. 5a), par comparaison avec des références structurales connues pour les deux métaux engagés, Ni et Fe, on remarque des pics assez fins et des angles en accord avec ceux du Ni cfc et des pics larges caractéristiques du Fe dans un arrangement atomique polytétraédrique Mn- β (notamment épaulement bien marqué à 35°). La cristallisation du Fe dans cet arrangement polytétraédrique Mn- β ²⁶, rencontré pour la première fois pour des NPs de Co ²⁷⁻²⁹, est classiquement

observé lors de l'utilisation de ce précurseur de Fe, le $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, pour la synthèse de NPs de Fe de diamètre $< 5\text{ nm}$ ^{9,10}. A notre connaissance, cet arrangement n'a encore jamais été observé pour des NPs de Ni ou de NiFe, ce qui suggère qu'il y a ségrégation des deux métaux au sein des NPs (Fig. 4).

Dans l'espace réel (Fig. 5b), la comparaison aux fonctions de distribution radiales calculées pour le cluster modèle Fe polytétraédrique Mn- β (réalisé à l'aide de 101 atomes) et la référence Ni cfc (provenant d'un échantillon de référence de NPs de Ni de structure cfc présenté dans la Partie III – 2 – 1 de ce Chapitre III : FR_Ni3) confirme, aux distances courtes, la présence de la structure cfc. La signature attendue pour de très petits objets polytétraédriques n'est pas visible.

Ces résultats de WAXS en atmosphère inerte, indiquent donc la présence de NPs bimétalliques dont les atomes sont organisés différemment : Fe en arrangement polytétraédrique et Ni en arrangement cfc. La co-présence de ces deux structures est peut-être une première preuve de la formation de NPs NiFe ségréguées.

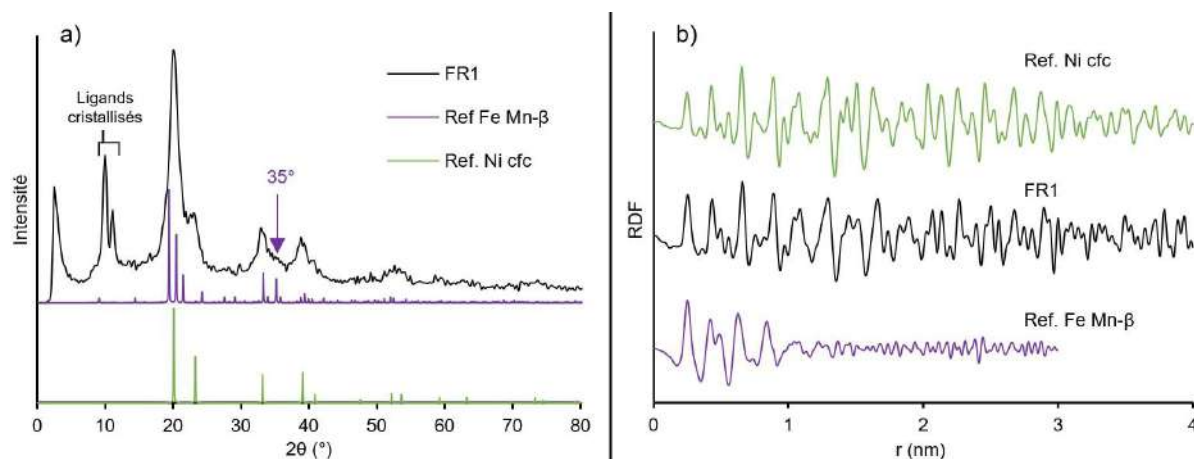


Fig. 5 : Analyse WAXS de FR1 : échantillon FR1 synthétisé en présence de la HDA avec a) l'espace réciproque, comparativement aux références Ni cfc (PDF-04-010-6148) et Fe Mn- β (ICSD - 163412) et b) l'espace réel, comparativement à la référence Ni cfc provenant d'un échantillon de NPs de Ni de structure cfc, et du cluster modèle Fe de type Mn- β (101 atomes)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a permis d'examiner indépendamment les environnements du Fe et du Ni. Les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil du Fe et du Ni sont affichés Figure 6a et 6b respectivement. A noter qu'un système de NPs de Fe pur, de structure Mn- β (confirmée par WAXS) a été utilisé comme référence dans l'analyse XAS. Ces NPs monométalliques de Fe sont présentées en Annexe 1 (FR_Fe). En outre, un spectre XANES de cet arrangement atomique est disponible dans un autre travail de Margeat et coll.¹⁷ concernant de petites NPs de Fe stabilisées dans le poly-(oxyde 2,6-diméthyl-1,4-phénylène) (PPO).

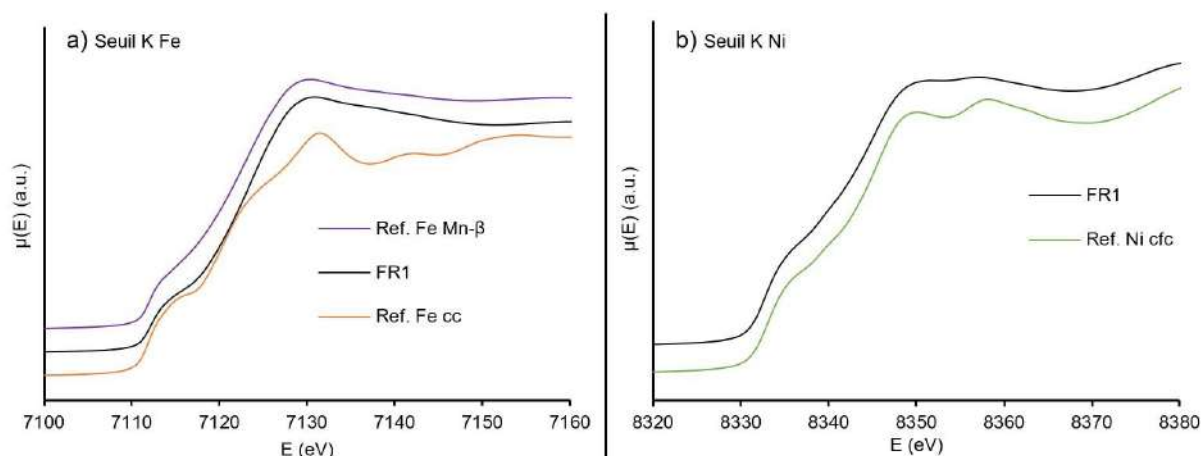


Fig. 6 : Spectres XANES des NPs FR1 a) au seuil du Fe comparativement aux spectres d'une feuille de Fe massif de structure cc et de NPs de Fe de structure type Mn-β et b) au seuil du Ni comparativement au spectre d'une feuille de Ni massif de structure cfc.

Au seuil du Fe, le spectre expérimental de FR1 est très proche, voire quasi identique à celui du spectre de référence pour le Fe en arrangement atomique polytétraédrique. Au seuil du Ni, le spectre est similaire à celui du Ni cfc de référence. La différence nette entre les deux seuils met en évidence une forte ségrégation du Ni et du Fe au sein des NPs.

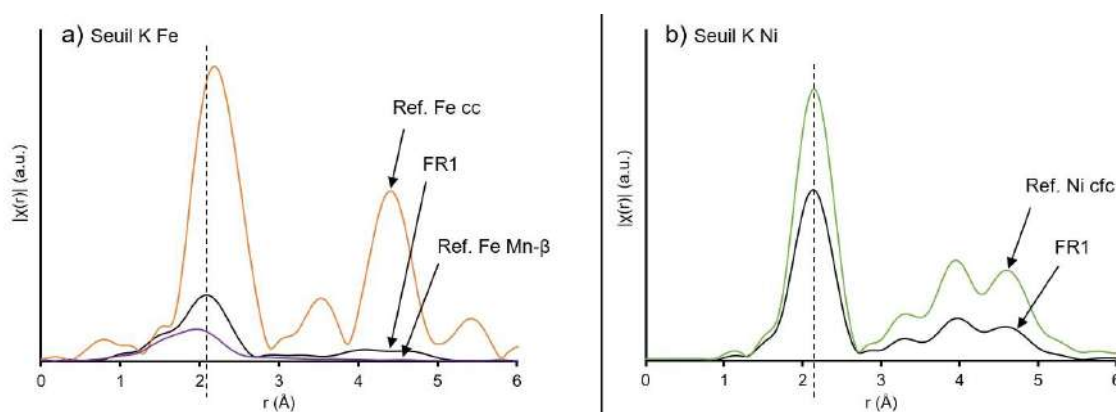


Fig. 7 : Module de la transformée de Fourier des données EXAFS a) au seuil du Fe comparativement aux spectres d'une feuille de Fe massif de structure cc et de NPs de Fe de structure type Mn-β et b) au seuil du Ni comparativement au spectre d'une feuille de Ni massif de structure cfc.

Une transformée de Fourier a été appliquée aux données EXAFS du système FR1 et à celles des feuilles de Ni cfc, Fe cc et des NPs de Fe de type Mn-β de référence (Fig. 7). Au seuil du Ni (Fig. 7b), une très forte similitude, voire quasi-superposition avec la référence Ni cfc est observée, alors qu'au seuil du Fe (Fig. 7a), l'amplitude observée et l'allure générale sont proches de celles obtenues pour la référence Fe Mn-β. La transformée de Fourier du système FR1 affiche un pic principal qui correspond à la distance métal-premier voisin. La valeur de cette distance est plus faible au seuil du Fe qu'au seuil du Ni (2,09 Å et 2,15 Å respectivement), confirmant la ségrégation des deux éléments au sein des NPs. Compte tenu de l'asymétrie de ce pic au seuil du Fe, cette valeur plus faible reflète probablement la coordination des atomes de Fe avec un élément plus petit, plus léger, tel que l'oxygène, ce qui est en accord avec la localisation du Fe en surface et un début d'oxydation de l'échantillon. Ce phénomène n'étant pas observé

au seuil du Ni, cela suggère que les atomes de Ni sont majoritairement localisés au cœur des NPs où ils sont protégés de l'oxydation. Une étude chimométrique des spectres XANES pour les deux métaux Ni et Fe (Tab. 1), met en évidence la présence de contributions oxyde au sein du système étudié, que ce soit pour le Fe ou pour le Ni, avec une quantité bien moindre pour le Ni, par rapport au Fe. De ces résultats on peut conclure que l'oxydation du Fe est plus importante que celle du Ni (26% contre 5%), ce qui est en faveur d'une plus grande exposition du Fe à l'environnement extérieur par rapport au Ni et donc, d'une plus forte présence du Fe à la surface des NPs et par conséquent du Ni au cœur.

Tab. 1 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR1 pour les métaux, Ni et Fe.

Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
Ni	Ni ⁰	95
	Ni ²⁺	5
Fe	Fe ⁰	74
	Fe ³⁺	26

Afin d'étayer cette hypothèse quant à la localisation préférentielle du Fe en surface par rapport au Ni, des ajustements des données EXAFS ont été calculés pour l'échantillon FR1 (Tab. 2). Un bon ajustement (valeur de χ^2 faible, valeurs d'incertitudes faibles, etc.) est obtenu au seuil du Ni en supposant la présence uniquement de voisins Ni autour de l'atome absorbeur. La coordinence est alors de 10 (proche de la valeur de 12 d'une structure cfc étendue), et la distance Ni-Ni est égale à 2,49 Å, valeur cohérente avec la distance métallique Ni-Ni (= 2,48 Å)³⁰. Au seuil du Fe, deux contributions sont nécessaires pour obtenir un ajustement acceptable : une couche de voisins Fe, et une couche de voisins oxygène. Malgré tout, une distance Fe-Fe assez courte (2,49 Å), intermédiaire aux distances métalliques Fe-Ni (2,50 Å) et Ni-Ni (2,48 Å)³⁰, est relevée. L'incertitude sur la valeur du facteur de Debye-Waller, σ^2 , étant forte, cet ajustement ne peut pas être pleinement validé, et montre la complexité de l'environnement des atomes de Fe. Toutefois, la présence d'une couche O au seuil du Fe confirme une certaine oxydation des NPs, mais aussi la localisation préférentielle du Fe à leur surface, position plus exposée à l'oxydation, tandis que le Ni est principalement enfoui au cœur des NPs et donc protégé de l'oxydation.

Tab. 2 : Paramètres structuraux déduits des ajustements des spectres EXAFS de FR1.

Atome absorbant	N, atome diffusant	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^3$ (Å ²)	R _F (%)	χ^2
Ni	10,0 Ni (0,6)	2,487 (0,004)	8,5 (0,6)	0,3	503
Fe	1,7 O (0,4)	1,92 (0,03)	9 (2)	0,9	4737
	4,2 Fe (0,7)	2,49 (0,02)	9 (2)		

En parenthèses : incertitude sur la mesure ; N : nombre de coordination ; R : distance entre l'atome absorbant et les voisins ; σ^2 : facteur Debye-Waller ; R_F : facteur de fiabilité (ou résidu) prenant en compte le pourcentage global d'informations non expliquées par l'ajustement ; χ^2 : khi-carré réduit, qui mesure l'erreur relative entre l'ajustement et les données expérimentales. Au seuil du Ni : $E_0 = 8340 \pm 2$ eV, $S_0^2 = 0.77$; et au seuil du Fe : $E_0 = 7120 \pm 4$ eV, $S_0^2 = 0.72$, avec S_0^2 : facteur de correction lié à la perturbation induite par les électrons secondaires sur l'atome absorbant = propre à chaque atome absorbant.

Ainsi, de ces résultats d'analyse complémentaires, on peut conclure que l'ordre chimique au sein du matériau FR1 composé de NPs Ni₁Fe₁ stabilisées par la HDA correspond à une ségrégation des deux métaux Ni et Fe avec une présence en surface plus forte pour le Fe que pour le Ni (Fig. 8). Ces résultats sont en totale conformité avec ceux rapportés par Margeat et coll.¹, confirmant la bonne reproductibilité de la synthèse et démontrant la maîtrise des conditions délicates de manipulation. La position préférentielle du Fe en surface peut s'expliquer par la différence entre les cinétiques de décomposition/réduction des précurseurs métalliques engagés : le Ni(COD)₂ se décompose en effet plus rapidement que le {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ à 150°C. La formation des NPs bimétalliques démarre donc par la formation de noyaux de Ni, suivie du dépôt d'atomes de Fe en surface. Une autre preuve de la bonne reproductibilité de la synthèse de ces NPs NiFe vient de la comparaison des mesures d'aimantation à saturation : la valeur du système FR1 reproduit est de $134 \pm 4 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ à 5K contre $136 \pm 4 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ à 2K pour Margeat et coll. (Fig. 26). Compte tenu du fait que les NPs sont dans un état magnétique bloqué dans chaque cas, et que l'aimantation à saturation varie peu en fonction de la température pour des températures inférieures 50K, on peut considérer les résultats comme parfaitement reproductibles.

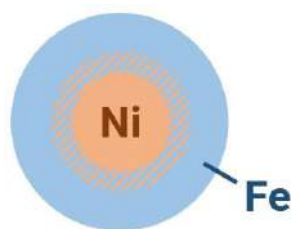


Fig. 8 : Schéma d'une nanoparticule issue des conclusions faites sur la référence FR1.

I – 1 – 1 – 2 – NPs préparées en présence d'un mélange de stabilisants : acide/amine

Dans l'étude dont s'inspire ce travail de thèse¹, il est également question d'un système de NPs Ni₁Fe₁ synthétisées en utilisant un mélange d'hexadécylamine et d'acide stéarique (AS) comme stabilisants. Comme le montre la Figure 1, la réaction dure cette fois 72h, toujours dans l'anisole à 150°C. La reproductibilité de ce protocole opératoire a aussi été testée (FR2).

Dans un premier temps, nous avons étudié la morphologie et la taille des NPs obtenues pour FR2 (Fig. 9). Deux populations de NPs sont observées : des petites ($1,8 \pm 0,2 \text{ nm}$) et des plus grosses ($3,4 \pm 0,3 \text{ nm}$), contrairement à la population homogène de taille moyenne $2,8 \pm 0,3 \text{ nm}$ décrite par Margeat et coll. la reproductibilité n'est donc pas atteinte.

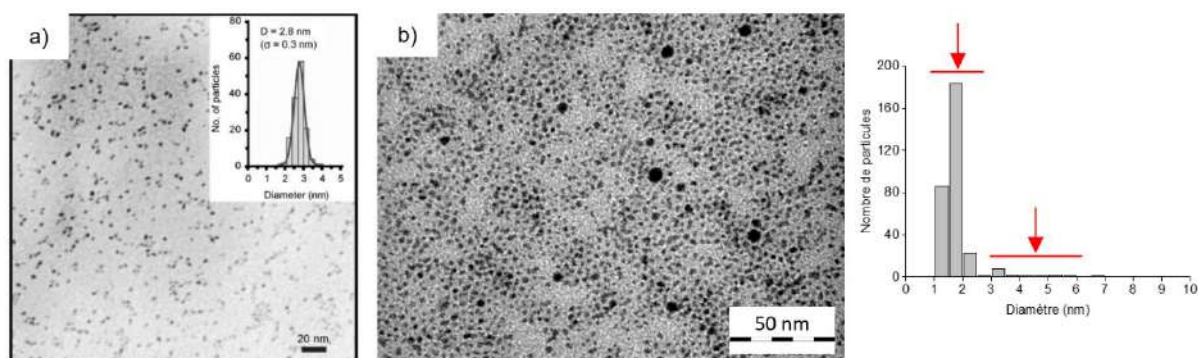


Fig. 9 : Clichés de MET des NPs Ni1Fe1 stabilisées par un mélange AS / HDA : a) données de Margeat et coll. : $d = 2,8 \pm 0,3 \text{ nm}$, b) FR2, les flèches rouges sur la distribution en taille indiquent les deux populations présentes.

Il est intéressant de noter qu'avant pressurisation sous dihydrogène, le milieu réactionnel n'est pas homogène (Fig. 10), conséquence probable de la moindre solubilité du stéarate d'hexadécylammonium formé par réaction entre l'acide et l'amine en comparaison de l'amine seule, et/ou de la formation de carboxylates de Fe intermédiaires (Fig. 12a). Cette hétérogénéité du milieu réactionnel pourrait être responsable de l'hétérogénéité de la population de NPs formées.

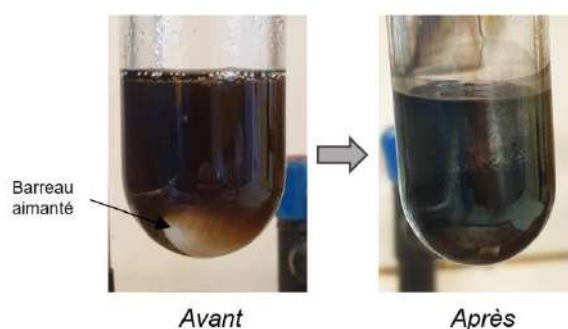


Fig. 10 : Clichés des milieux réactionnels avant pressurisation sous H_2 (à gauche) et en fin de réaction après retour à température ambiante (à droite) pour FR2.

La présence de deux populations de NPs pose la question de leurs compositions chimiques respectives, même si d'après l'analyse ICP-OES, la composition globale de l'échantillon est en accord avec le ratio 1/1 attendu. Pour répondre à cette question, des mesures sur NPs isolées en STEM-EDX auraient été nécessaires.

I – 1 – 2 – Effet du solvant : comparaison anisole/mésitylène

Deux solvants ont été étudiés : l'anisole, comme ci-dessus, et le mésitylène, moins polaire, couramment utilisé au laboratoire pour la synthèse de NPs de Fe^{10,18,31}. L'utilisation du mésitylène peut influencer sur la solubilité des précurseurs ou intermédiaires réactionnels, sur la dynamique de l'interaction ligand/NPs et sur la stabilisation de celles-ci. Sont discutés ci-après les résultats obtenus en utilisant seulement la HDA ou bien un mélange HDA/SA dans le mésitylène.

I – 1 – 2 – 1 – Synthèse avec la HDA dans le mésitylène

Mis à part la substitution de l'anisole par le mésitylène, les paramètres réactionnels décrits dans la Partie I – 1 – 1 – 1 (FR1) ont été conservés à l'identique. Ce nouveau système de NPs NiFe est nommé FR3 (Fig. 11).

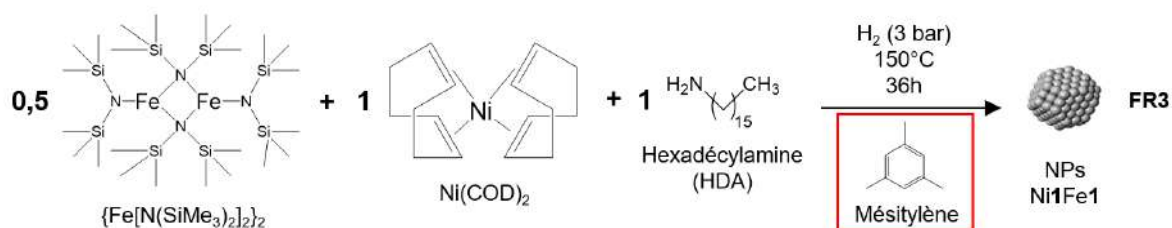


Fig. 11 : Synthèse de NPs NiFe dans le mésitylène en présence d'HDA (FR3).

En comparaison à la synthèse conduite dans l'anisole, des changements sont observés à différents niveaux. Sur la Figure 12 comparant les clichés des milieux réactionnels des systèmes FR1 (anisole) et FR3 (mésitylène), si la différence n'est pas flagrante au début de la synthèse (avant pressurisation sous H_2) elle le devient après les 36h de réaction : là où une solution noire homogène est observée pour FR1, signe de la présence de NPs stabilisées et bien dispersées dans le milieu, pour FR2, un solide en forte interaction magnétique avec le barreau aimanté utilisé pour l'agitation du milieu réactionnel est observé. Le surnageant est incolore suggérant la formation d'objets de grande taille et/ou une forte agrégation. Noter que diminuer le temps de réaction de 36h à 24h conduit au même résultat. Ceci peut expliquer l'obtention de particules de grande taille et/ou leur agrégation, et donc leur interaction forte avec le barreau aimanté. La redispersion de ce solide dans un solvant n'ayant pas été satisfaisante malgré les nombreux essais, aucune étude par MET n'a été menée. En ICP-OES, une proportion élevée en métaux (93%) a été déterminée, indiquant qu'une faible quantité de matière organique (ligands) est présente dans ce matériau.

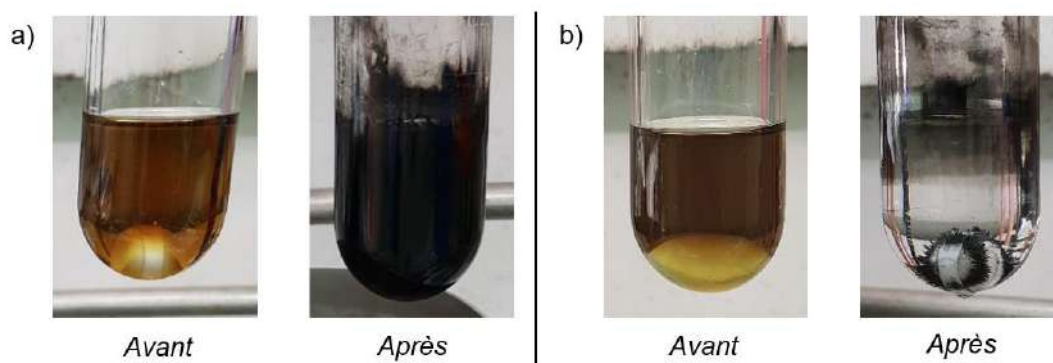


Fig. 12 : Clichés des milieux réactionnels avant pressurisation sous H_2 et en fin de réaction après retour à température ambiante ; a) pour FR1 et b) pour FR3.

Une analyse WAXS du système FR3 a été faite sur le solide après séchage. La Figure 13 permet une comparaison dans l'espace réciproque entre les systèmes de NPs FR1 et FR3 ainsi qu'avec les trois références : l'arrangement polytétraédrique du Fe de type Mn- β , la structure cfc du Ni et la structure cfc d'un alliage Ni_1Fe_1 . La Figure 13a montre pour FR3 des pics plus fins, un meilleur rapport signal sur bruit

et l'absence de signaux liés à la cristallisation des ligands (10°). Ceci confirme une plus faible proportion de matière organique dans le matériau et aussi une meilleure cristallisation de la phase métallique. Contrairement à ce qui a été observé pour FR1, la structure Mn- β n'est pas observée sur le diagramme WAXS (absence d'épaule vers 35°), facilitant la comparaison avec les modèles cfc du Ni et de l'alliage Ni1Fe1, et mettant en évidence que tous les deux s'alignent très bien avec les pics affichés (Fig. 13b). De cette comparaison, il ressort aussi que le premier pic à 20° C (encadré rouge) est légèrement décalé vers les petits angles par rapport à la référence Ni (flèche verte) indiquant une légère dilatation de la maille cfc, en accord avec une incorporation du Fe comme attendu pour la formation d'un alliage NiFe. En revanche, la comparaison avec un alliage NiFe de composition Ni1Fe1, montre un léger décalage cette fois vers les grands angles (flèche jaune) ce qui indique une légère contraction de la maille cfc. Sur la RDF (Fig. 14b), cette contraction est également observée, illustrée par un léger décalage cumulatif vers les petites distances (flèche jaune). Ceci pourrait dériver d'une proportion en Ni dans l'échantillon supérieure à celle attendue (50%at.). Etant donné que la composition atomique de FR3 déterminée par ICP-OES, $\text{Ni}_{0,52}\text{Fe}_{0,49}$, est, compte-tenu de l'erreur de mesure, proche du ratio Ni1Fe1 attendu, ces données WAXS suggèrent un enrichissement des cristallites en Ni et que le Fe ségrège, comme pour le système synthétisé dans l'anisole (FR1), mais sous forme amorphe cette fois. Néanmoins, au vu de la formation de cristallites d'alliage NiFe, et non de Ni pur, cette ségrégation est moins importante que pour le système FR1.

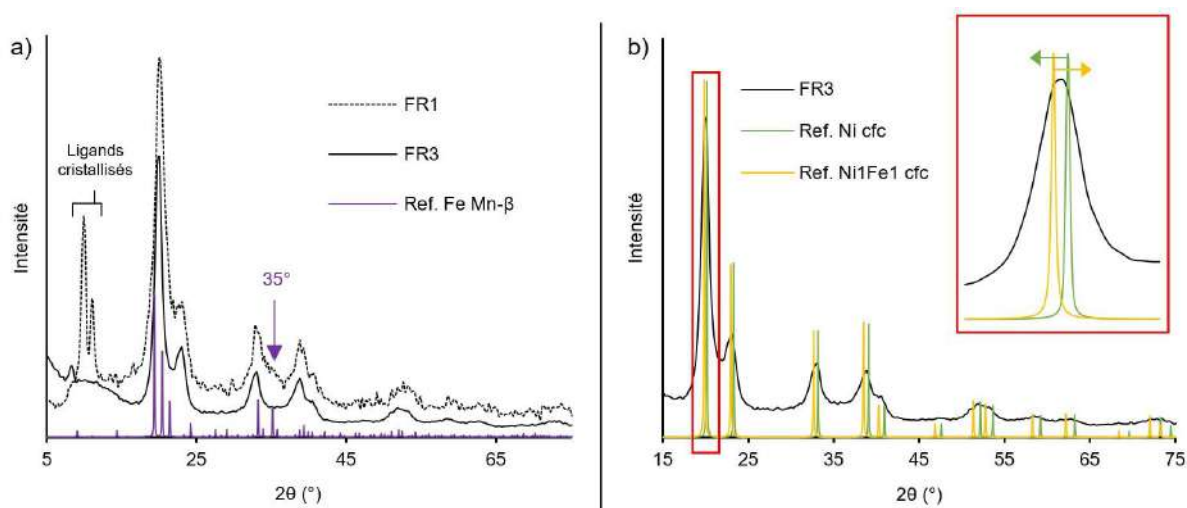


Fig. 13 : Analyse WAXS dans l'espace réciproque : a) comparaison entre FR1, FR3 et la référence Fe Mn- β ; b) comparaison entre FR2 et les références cfc Ni (PDF-04-010-6148) et alliage Ni1Fe1 (ICSD – 103556).

La longueur de cohérence, dimension du plus grand domaine cristallin observable dans le matériau (taille de cristallite, potentiellement égale ou inférieure à la taille réelle des NPs), n'a pas pu être déterminée par analyse de la RDF (Fig. 13a) car au-delà de la limite de l'appareil utilisé (4 nm). Toutefois ceci indique la présence de gros cristallites métalliques, d'alliage NiFe dont la teneur en Ni est vraisemblablement supérieur à 50% et dont la surface est constituée de Fe amorphe, lorsqu'on utilise du mésitylène comme solvant à la place de l'anisole (Fig. 15).

Du fait de la formation plus favorable d'un alliage NiFe dans le mésitylène, une question se pose quant au rôle de ce solvant sur la formation/croissance des NPs. Intervient-il sur la cinétique de décomposition des précurseurs (et donc sur la libération d'HMDS dans le milieu) ? Sur la stabilisation des espèces en

formation (compétition avec les autres molécules organiques en présence) ? Ce point sera abordé ultérieurement en Partie II.

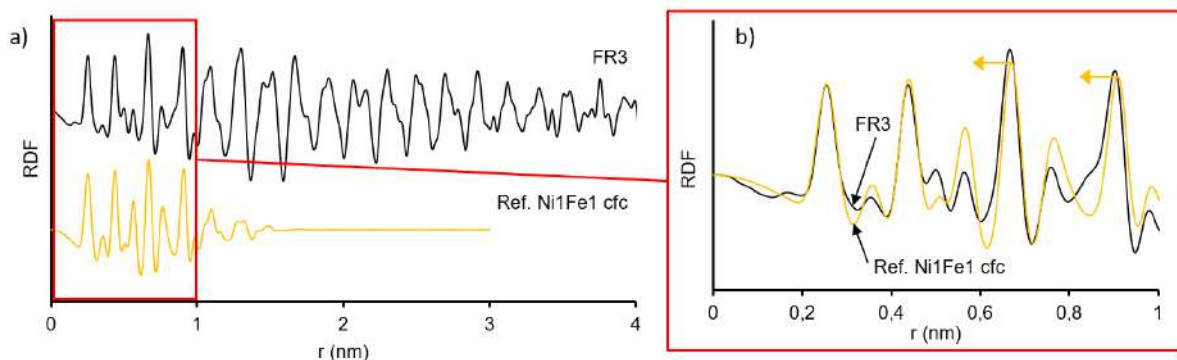


Fig. 14 : Analyse WAXS de FR3 dans l'espace réel en comparaison avec le cluster modèle Ni1Fe1 de structure cfc (328 atomes).



Fig. 15 : Schéma d'une nanoparticule issue des conclusions faites sur la référence FR3.

I – 1 – 2 – 2 – Cas du mélange acide/amine dans le mésitylène

La réaction décrite en Partie I – 1 – 1 – 2 (FR2) a également été conduite dans le mésitylène pour évaluer l'influence du solvant sur les caractéristiques des NPs (FR4), tous les autres paramètres réactionnels étant conservés identiques.

Le milieu réactionnel avant pressurisation sous dihydrogène n'est pas non plus homogène, comme attendu pour un solvant moins polaire où la solubilité des carboxylates intermédiaires est attendue moindre (Fig. 16).

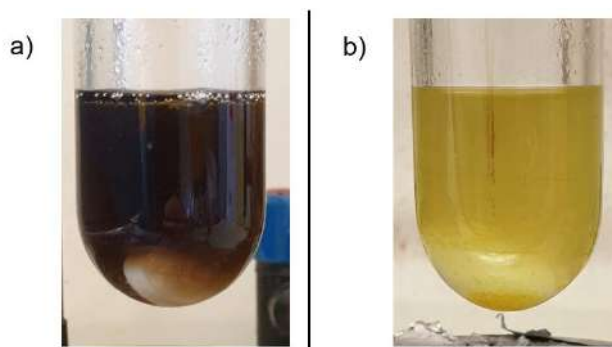


Fig. 16 : Clichés des milieux réactionnels avant pressurisation sous H_2 ; a) pour FR2 et b) pour FR4.

Comme le montre la Figure 17, après lavage au pentane du solide et redispersion dans le toluène on observe en MET pour FR4 deux populations de NPs (Fig. 17b) : des petites ($1,6 \pm 0,7$ nm) et des plus grosses

($4,7 \pm 0,5$ nm) dont les tailles, aux incertitudes près, sont identiques à celles obtenues dans l'anisole (FR2 ; Fig. 17a). La présence de très grosses NPs (10-20 nm) pour FR4 est également observée, ce qui pourrait provenir du lavage approfondi au pentane, lequel est susceptible d'entraîner une élimination plus importante de stabilisant et donc de provoquer de l'aggrégation. Toutefois, la présence de grosses particules dans FR2 ne peut pas être écartée (*cf.* traitement Tab. 4, Chapitre II).

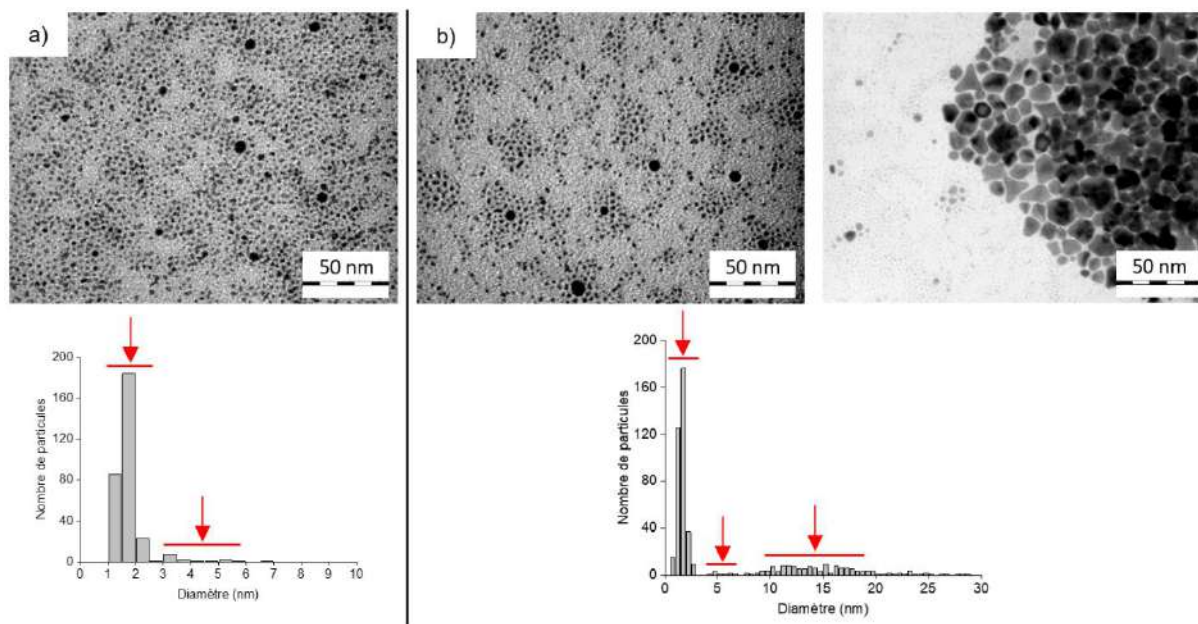


Fig. 17 : Clichés de MET des NPs Ni1Fe1 synthétisées en présence d'un mélange AS / HDA : a) dans l'anisole : FR2 et b) dans le mésitylène : FR4 ; les flèches rouges sur la distribution en taille montrent les différentes populations présentes.

D'après l'analyse ICP-OES, la composition de FR4 est $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$, soit bien différente du ratio de précurseurs introduits initialement. La Figure 18 montre des clichés de MET réalisés à partir du premier surnageant de lavage de FR4. On y observe la présence de petites NPs de taille $1,4 \pm 0,6$ nm. Cette petite taille (ressemblant fortement à celle des NPs monométalliques de Fe synthétisées selon des conditions similaires : $1,5 \pm 0,2$ nm) laisse penser qu'il ne s'agit pas de NPs de Ni, mais plutôt de NPs de Fe¹⁰. En effet les données de la littérature indiquent que la décomposition sous dihydrogène du complexe $\text{Ni}(\text{COD})_2$, en présence de stabilisants divers, conduit à des NPs de tailles bien supérieures à 2 nm^{32,33}. Une hypothèse probable est donc que les petites NPs sont riches en Fe tandis que les grosses NPs seraient riches en Ni.

La comparaison des résultats de MET obtenus pour FR2 et FR4 met en évidence l'obtention d'un système de NPs hétérogènes. Des mesures plus précises en STEM-EDX seraient nécessaires pour valider ou infirmer cette hypothèse.

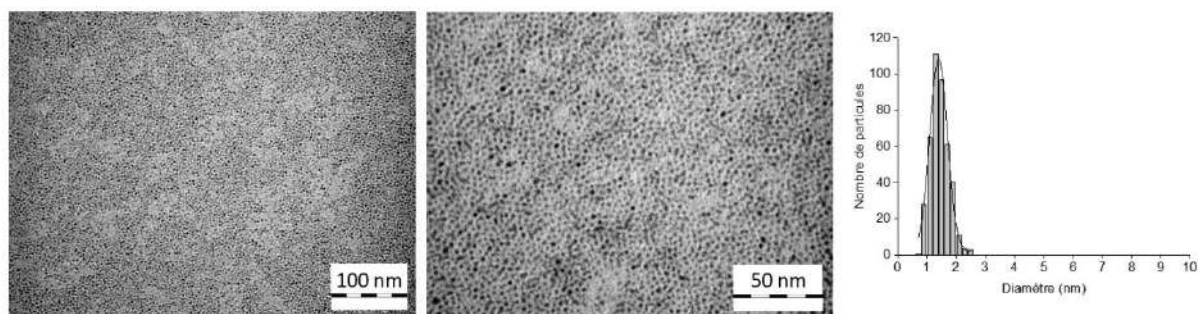


Fig. 18 : Clichés de MET du premier surnageant de lavage lors du traitement du système FR4, à deux grossissements, avec la distribution en taille et son ajustement

Les résultats identiques en termes de dispersion en taille pour FR2 et FR4 montrent que lorsqu'un ligand susceptible d'interagir fortement soit avec l'un des précurseurs, soit avec la surface des NPs, est utilisé (ici l'acide stéarique), le choix du solvant de réaction est moins déterminant. De plus, il est probable que des carboxylates de Fe et de Ni intermédiaires se forment dans le milieu réactionnel ^{31,32,34,35} et interagissent avec la surface des NPs pour les stabiliser. Il est vu dans la littérature que l'interaction avec les NPs en cours de formation ou en fin de synthèse est bien plus forte dans le cas de l'acide carboxylique (AS) que pour l'amine (HDA), ce qui gouverne la stabilisation des objets nanoparticulaires ^{31,32}.

Nous retiendrons de cette étude que si la répétabilité de synthèses de NPs par un même opérateur est généralement acquise, leur reproductibilité reste un défi même au sein d'un même laboratoire. Les paramètres gouvernants la nucléation et la croissance des NPs sont nombreux et certains difficiles à identifier. Toutefois nous avons pu montrer que le système de NPs de composition Ni1Fe1 stabilisé par la HDA était robuste. Sa reproduction confirme bien la ségrégation préférentielle du Fe en surface dans les conditions utilisées et la formation d'objets présentant un cœur de structure cfc fortement enrichi en Ni et une coquille amorphe à forte teneur en Fe. Ceci est à mettre en regard avec d'autres résultats de la littérature sur la composition de NPs Ni1Fe1 ^{36,37} tels que ceux de Wei et coll. ³⁸ et Alruqi et coll. ³⁹ qui rapportent plutôt dans leurs travaux la formation d'alliage NiFe de structure cubique face centrée (cfc) pour des NPs de tailles plus importantes (supérieures à 25 nm) synthétisées par réduction simultanée de sels métalliques en micelles inverses, ou ceux de Dumestre et coll. ⁶ : pour des NPs également préparées en présence de HDA, et dans l'anisole mais par décomposition thermique des précurseurs organométalliques Ni(COD)₂ et Fe(CO)₅ à 150°C, pendant 3h un mélange de NPs de structure cubique centré (cc)/cubique face centrée (cfc) est observé en accord avec le diagramme de phase de l'alliage NiFe. Ainsi, l'arrangement ségrégué observé dans notre cas résulterait du choix des composés de départ, qui imposent certaines conditions de synthèse, et à leur mode de fonctionnement en solution (cinétique de décomposition/réduction, stabilisation).

D'autre part nous avons montré un effet de solvant original : le mésitylène a un effet différent de l'anisole sur l'ordre chimique des NPs NiFe en présence de HDA seule comme stabilisant. En effet, même si le Fe reste davantage localisé en surface, la formation d'un alliage NiFe s'est avérée plus favorable dans le mésitylène alors qu'une structure fortement ségréguée est privilégiée dans l'anisole. Même si le rôle exact du solvant reste à éclaircir (à savoir s'il intervient sur la cinétique de décomposition des précurseurs et/ou sur la stabilisation des espèces en formation), cette différence est intéressante en termes de contrôle de

l'ordre chimique par le choix du solvant. A l'opposé, des résultats similaires ont été obtenus pour les deux solvants lors de l'utilisation d'un mélange amine/acide carboxylique comme stabilisants. L'acide carboxylique étant un ligand fortement coordonnant que ce soit sur l'élément isolé (précurseurs) ou sur une surface (NPs en formation), il est probablement le paramètre qui régit la décomposition des précurseurs et/ou la croissance des NPs, et au final il influe sur le contrôle de taille et l'ordre chimique. Il est donc à retenir qu'en présence d'un ligand stabilisant fortement coordonnant, dans les conditions de synthèse testées, le choix du solvant est moins déterminant.

Ces résultats montrent clairement qu'il est possible d'accéder par voie chimique à des objets hors équilibre puisque des objets de taille et d'environnement (ligands de surface) similaires mais d'ordre chimique différent sont obtenus en jouant simplement sur les paramètres réactionnels.

I – 2 – Modification de la composition chimique

Outre l'obtention de systèmes NiFe équimolaires, la synthèse de NPs riches en Ni et riches en Fe était aussi visée, afin de mettre en relation composition chimique et activité catalytique. De nombreux tests ont été effectués pour essayer de disposer de systèmes de NPs NiFe de compositions différentes, mais bon nombre d'entre eux ont conduit à des systèmes mal définis. Seuls les deux systèmes les plus reproductibles seront présentés ici. Il s'agit de NPs de composition Ni₂Fe₁ et Ni₁Fe₉.

I – 2 – 1 – NPs Ni₂Fe₁

L'étude menée sur la composition Ni₁Fe₁ a montré que les résultats les plus reproductibles étaient obtenus dans l'anisole en présence de HDA. Les mêmes conditions de synthèse et de traitement ont donc été transposées à la formation de NPs de composition Ni₂Fe₁, en conservant le même ratio HDA/Fe mais en adaptant le ratio entre les deux précurseurs (Fig. 19). Ce système se nommera FR5 et son étude se fera par comparaison avec le système FR1, de composition Ni₁Fe₁.

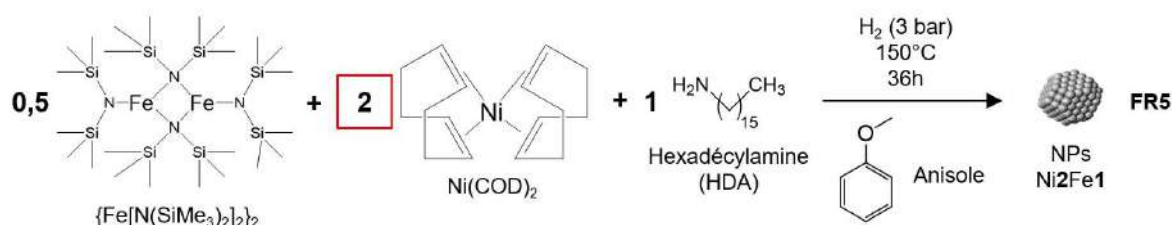


Fig. 19 : Synthèse des NPs Ni₂Fe₁ en présence d'hexadécylamine (HDA) dans l'anisole (FR5).

Les deux systèmes FR5 et FR1 présentent des NPs de tailles ($3,7 \pm 0,9$ nm pour FR5 et $2,9 \pm 1,2$ nm pour FR1) et morphologies (NPs allongées) voisines. Compte-tenu des incertitudes sur les mesures (Fig. 20). L'analyse macroscopique par ICP-OES, indique une composition Ni_{0,69}Fe_{0,31} pour FR5, proche de celle attendue.

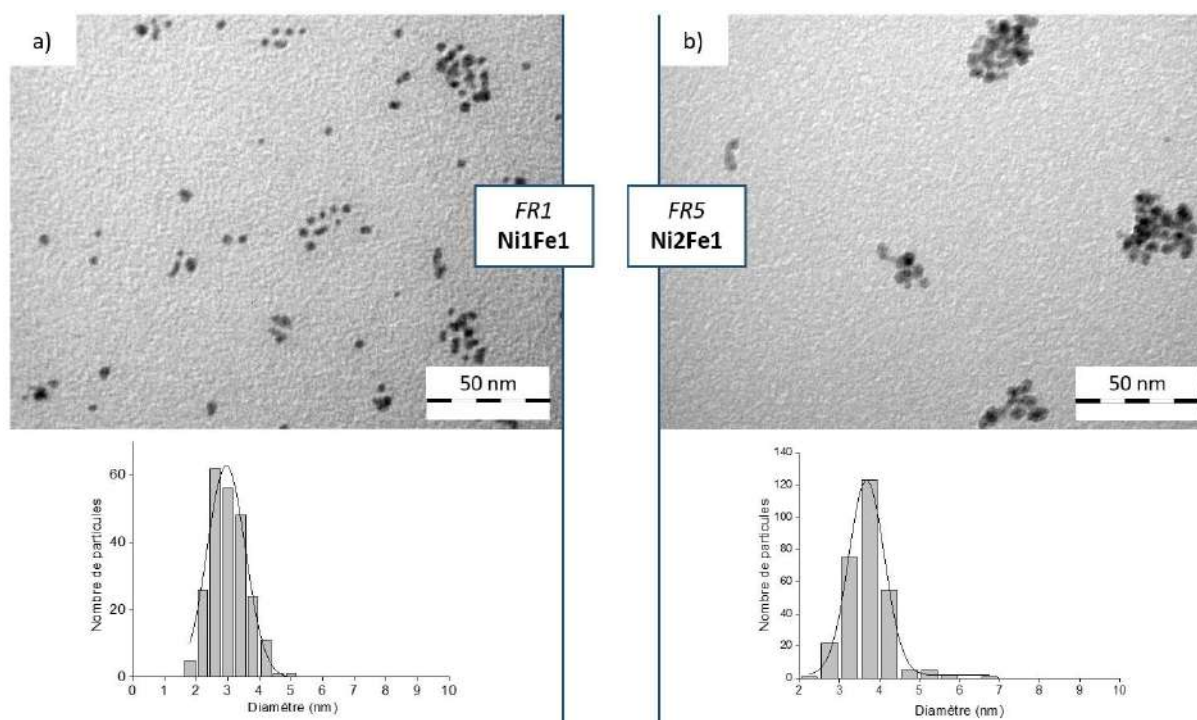


Fig. 20 : Clichés MET au même grandissement pour les systèmes : a) FR1 et b) FR5.

Des images de FR5 obtenues par MET à haute résolution sont présentées Figure 21. En mode STEM-HAADF, l'analyse EDX en ligne (Fig. 21c) met en évidence le caractère bimétallique des NPs et montre un excès de Ni par rapport au Fe sur chacune des NPs analysées. De plus, les pourcentages atomiques mesurés pour les zones 1 et 2 (Fig. 21d) (et la moyenne calculée dans le tableau), indiquent un ratio Ni/Fe proche de 2/1 et très proche de celui obtenu par ICP-OES. Il est en revanche délicat de conclure quant à la localisation de chacun des éléments au sein des NPs, d'autant plus que les grilles sont exposées à l'air avant introduction dans la chambre du microscope.

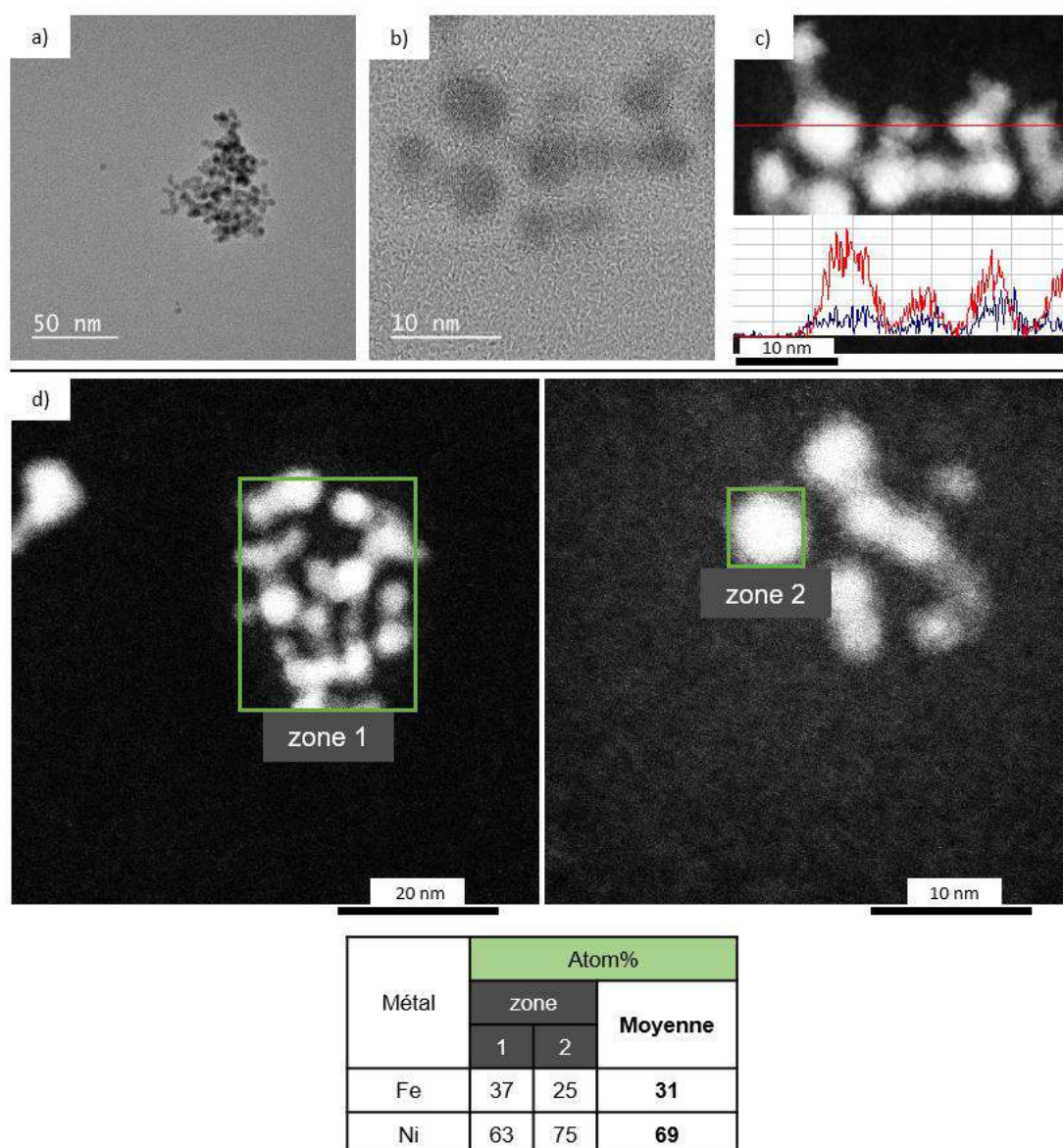


Fig. 21 : a-b) Clichés de MET à haute résolution ; c) STEM-HAADF et analyse de la composition en métaux le long de la ligne rouge, Ni (rouge) et Fe (bleu) ; d) STEM-HAADF et analyse EDX de la composition en Ni et Fe sur les deux zones ciblées (1 et 2) et données correspondantes dans le tableau

Afin de sonder l'arrangement du Ni et du Fe dans les NPs tout en évitant tout biais lié à l'oxydation partielle de l'échantillon induisant la diffusion éventuelle de l'élément le plus oxophile (Fe) vers la surface, le système FR5 a été étudié sous atmosphère inerte. Deux techniques d'analyse ont été utilisées : le WAXS et le XAS, permettant l'étude de la structure, de l'environnement et de l'état électronique des deux éléments présents.

Sont tout d'abord comparées, les données WAXS de FR5 dans l'espace réciproque à celles de références issues de tables : Ni cfc et arrangement polytétraédrique Fe Mn- β , et dans l'espace réel, à celles du cluster modèle Fe Mn- β et du Ni de structure cfc, mais aussi de NPs de Ni synthétisées dans les mêmes conditions (FR_Ni1 ; cf. Annexe 1) et FR1 (NPs de Ni1Fe1). Dans l'espace réciproque (Fig. 22a), la contribution Fe Mn- β au diagramme de FR5 apparaît moins importante que pour FR1 (rectangle rouge et lignes violettes), en accord avec une teneur en Fe plus faible. Dans l'espace réel (Fig. 22b), il est difficile d'identifier une

contribution Fe Mn- β . A noter, la contribution Ni cfc augmente à mesure que la proportion en Ni augmente dans les systèmes : FR1 $\rightarrow$ FR5 $\rightarrow$ FR_Ni1) (flèches rouges).

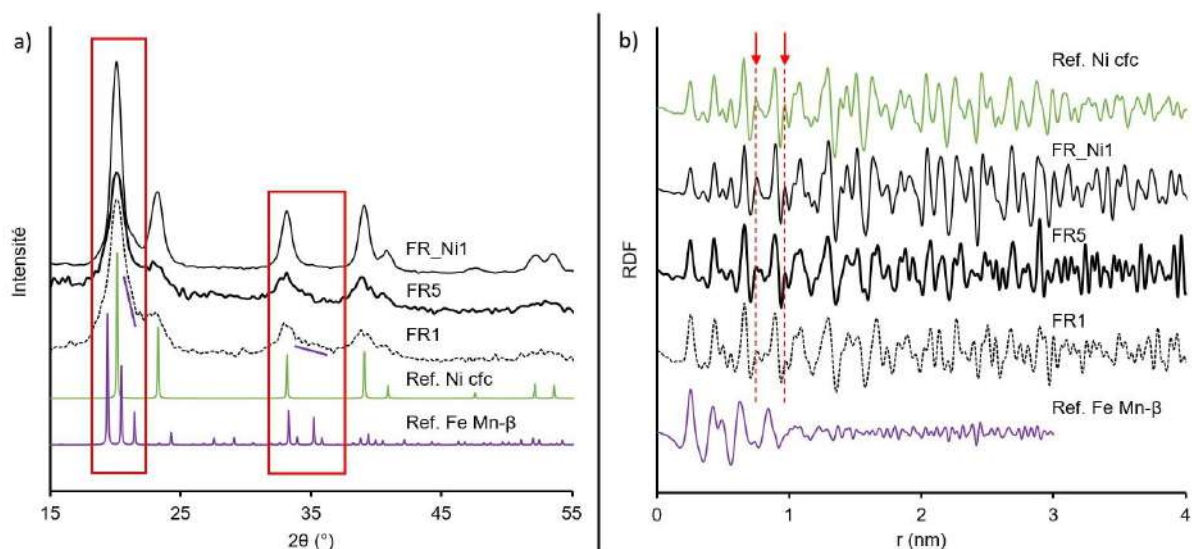


Fig. 22 : Analyse WAXS de FR5 par comparaison avec les systèmes FR_Ni1 (NPs Ni – ligne fine) et FR1 (NPs NiFe1 – ligne pointillé) et dans : a) l'espace réciproque avec les modèles Ni cfc (PDF-04-010-6148 – vert) et Fe Mn- β (ICSD – 163412 – violet) et dans b) l'espace réel avec une référence Ni NPs cfc (vert) et un cluster modèle Fe Mn- β (violet).

Une étude XAS a permis de sonder l'environnement de chaque élément. Les données XANES au seuil du Fe et du Ni ont été comparées à celles des systèmes FR1 et FR_Ni1 et celles de références structurales Fe cc, Fe Mn- β , Ni cfc (Fig. 23). Au seuil du Ni, le spectre de FR5 est quasi-identique à celui du Ni cfc, comme observé pour FR1 et FR_Ni1. Mais au seuil du Fe, l'allure du spectre XANES est intermédiaire à celle du Fe Mn- β et celle du Ni cfc, laissant penser que la ségrégation entre les éléments Fe et Ni est moins marquée que dans le cas de FR1. Ces résultats suggèrent une diffusion partielle du Fe dans un cœur de Ni.

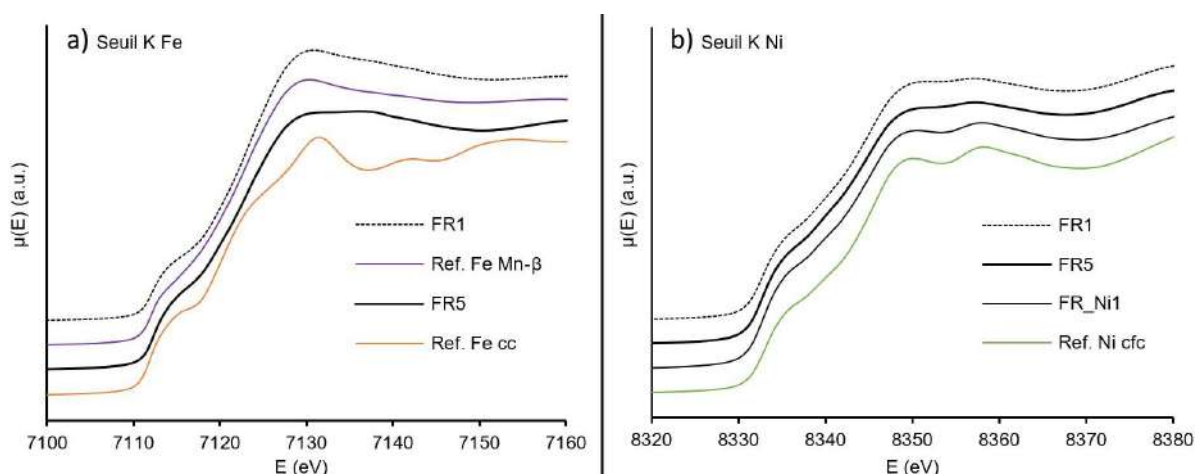


Fig. 23 : Spectre XANES a) au seuil du Fe pour FR5, FR1 et FR_Ni1, et les références Fe cc massif et Fe Mn- β cluster et b) au seuil du Ni pour FR5, FR1 et FR_Ni1, et la référence Ni cfc massif

De par le profil et l'amplitude obtenus, la transformée de Fourier des données EXAFS indique une très forte similitude avec celle du Ni cfc comparativement à celle de la référence Fe Mn- β (Fig. 24). Cette

ressemblance très forte quel que soit le seuil étudié (Fe ou Ni) est notable de par la position du pic principal de chacune des courbes, relié à la première distance métal-métal (trait en pointillé), avec un léger décalage au seuil du Fe. A ce stade plusieurs hypothèses sont envisageables : soit les NPs ont une structure d'alliage NiFe cfc, soit le Fe est contraint d'adopter la structure cfc (au moins partiellement car l'arrangement polytétraédrique a été mis en évidence par WAXS sur cet échantillon).

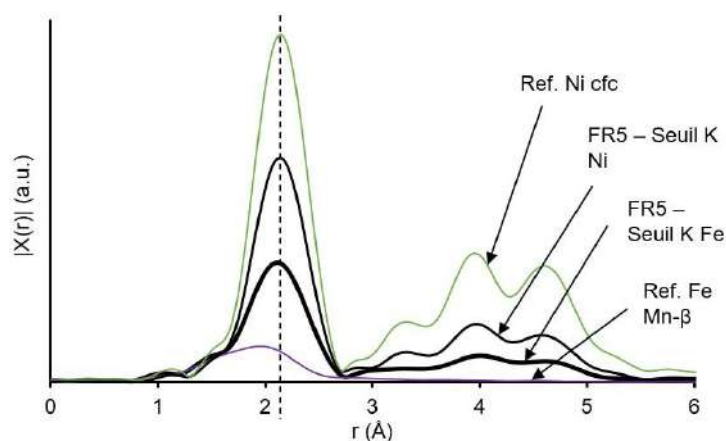


Fig. 24 : Transformée de Fourier des données EXAFS du système FR5 au seuil du Fe et du Ni, comparativement aux références Ni cfc et Fe Mn-β.

L'étude chimométrique à partir des données XANES a permis de quantifier les proportions en éléments Fe et Ni réduits et oxydés (Tab. 3). Les résultats montrent une oxydation du matériau FR5 plus faible que pour FR1 (Tab. 1), mais adoptant la même tendance sur l'ordre chimique que ce dernier.

Tab. 3 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR5 pour le Ni et le Fe.

Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
Ni	Ni ⁰	97
	Ni ²⁺	3
Fe	Fe ⁰	88
	Fe ³⁺	12

Comme fait précédemment pour FR1, les données EXAFS de FR5 ont été ajustées pour étudier l'environnement proche des éléments et vérifier l'oxydation préférentielle du Fe (Tab. 4). Au seuil du Ni, le meilleur ajustement (facteurs de fiabilité R_F , de X^2 , et incertitudes acceptables) a été obtenu en considérant uniquement des voisins Ni, avec une distance Ni-Ni intermédiaire à celles des distances métalliques Ni-Ni (2,48 Å) et Ni-Fe (2,50 Å)³⁰, et un nombre de coordination ≈ 10 . Un ajustement en accord avec un alliage NiFe a aussi été effectué en considérant un mélange de voisins Ni et Fe. Cet ajustement a conduit à des nombres de coordination Fe et Ni avec de fortes incertitudes (2 ± 2 Fe et 7 ± 4 Ni), et une distance Ni-Fe très longue ($2,56 \pm 0,02$ Å), loin de la distance attendue (Ni-Fe : 2,50 Å)³⁰, données nettement moins acceptables que celles obtenues avec uniquement des voisins Ni (Tab. 4). Au seuil du Fe, des liaisons Fe-O et Fe-Ni doivent être prises en compte pour que l'ajustement soit acceptable. La longueur de la liaison Fe-Ni (2,49 Å) est en bon accord avec celle attendue pour une telle liaison (2,50 Å).

Cependant, comme pour FR1, l'incertitude élevée sur le facteur de Debye-Waller σ^2 et la valeur élevée du χ^2 montrent une nouvelle fois que l'environnement des atomes de Fe est multiple et qu'il ne peut pas être décrit correctement par un ajustement avec deux couches, O et Ni. Néanmoins, ceci confirme la présence d'oxygène autour du Fe. Aux seuils du Ni et du Fe, les ajustements réalisés confirment l'oxydation préférentielle du Fe, ce qui est en faveur de sa localisation en surface des NPs. Dans FR5, les NPs semblent donc constituées d'une surface enrichie en Fe dans un arrangement polytétraédrique, et d'un cœur cfc riche en Ni ; la diffusion du Fe à l'interface avec le cœur cfc est sans doute responsable de la signature cfc observée au seuil du Fe (l'amplitude associée à un arrangement polytétraédrique est en général très faible, et peut finalement ne pas être détectée).

Tab. 4 : Paramètres structuraux issus des données EXAFS de FR5.

Atome absorbant	N, atome diffusant	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^3$ (Å ²)	R _F (%)	χ^2
Ni	9,7 Ni (0,6)	2,489 (0,004)	8,0 (0,5)	0,3	434
	1,0 O (0,3)	1,91 (0,03)	10 (1)		
Fe	7,0 Ni (0,8)	2,49 (0,008)	10 (1)	0,4	1303

En parenthèses : incertitude sur la mesure ; N : nombre de coordination ; R : distance entre l'atome absorbant et les voisins ; σ^2 : facteur Debye-Waller ; R_F : facteur de fiabilité (ou résidu) prenant en compte le pourcentage global d'informations non expliquées par l'ajustement ; χ^2 : khi-carré réduit, qui mesure l'erreur relative entre l'ajustement et les données expérimentales. Au seuil du Ni : $E_0 = 8340 \pm 2$ eV, $S_0^2 = 0.77$; et au seuil du Fe : $E_0 = 7120 \pm 4$ eV, $S_0^2 = 0.72$, avec S_0^2 : facteur de correction lié à la perturbation induite par les électrons secondaires sur l'atome absorbant = propre à chaque atome absorbant.

En conclusion de ces études WAXS et XAS, le système FR5 apparaît différent de FR1 de par une ségrégation moins franche entre les éléments Ni et Fe. Si la surface des NPs est enrichie en Fe, ce qui protège le Ni au cœur, un alliage NiFe semble aussi présent, possiblement entre le cœur et la surface. Comme dans le cas de FR1, la décomposition plus rapide du précurseur de Ni par rapport à celle du précurseur de Fe peut être à l'origine de cet ordre chimique. Cependant la formation de cet alliage est difficile à expliquer, même s'il apparaît pour un échantillon riche en Ni, et respectant le diagramme de phase de l'alliage NiFe massif ⁴⁰.

La spectroscopie Mössbauer est une autre technique qui permet de sonder l'environnement du Fe dans FR5. Compte tenu de la petite taille des NPs, le spectre Mössbauer a été enregistré à 4K (Fig. 25). Un sextet typique d'un état bloqué de la matière est observé. L'ajustement de ce spectre permet de déterminer les paramètres caractéristiques des NPs Ni₂Fe₁ (Tab. 5). Ainsi, les valeurs de champ magnétique hyperfin et de déplacement isomérique sont en accord avec ceux mesurés pour des alliages métalliques NiFe ⁴¹. Ces résultats confirment bien la diffusion du Fe dans le Ni pour former un alliage à l'interface.

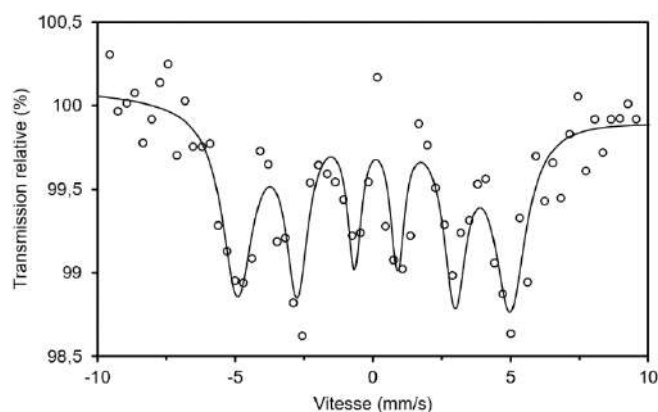


Fig. 25 : Spectre Mössbauer du système Ni2Fe1 FR5 enregistré à 4K. Cercles : points expérimentaux ; ligne continue : spectre calculé à partir des paramètres présentés Tableau 5.

Tab. 5 : Paramètres issus de l'ajustement du spectre Mössbauer de FR5.

Composant	B_{hf} (T)	Δ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Sextet	30,7 (3)	-0,08 (5)	0,18 (3)	1,4 (1) – 0,5 (1)	100

Entre parenthèse : incertitude sur la mesure ; B_{hf} : distribution de champ hyperfin ; Δ : couplage quadripolaire ; δ : déplacement isomérique ; Γ : fonction Lorentzienne : pour l'ajustement de la largeur des signaux.

Pour compléter l'étude du magnétisme, le cycle d'hystérésis a été mesuré à 5K (Fig. 26) et l'aimantation à saturation (M_s) a été calculée : elle est de $90,9 \pm 3 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ pour les NPs Ni2Fe1 (FR5), valeur intermédiaire entre celles des aimantations des NPs de Ni1Fe1 (FR1, $M_s = 137 \pm 4 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$) et des NPs monométalliques de Ni (FR_Ni1, $M_s = 51,6 \pm 2 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$). Ceci est en accord avec une valeur tabulée d'aimantation à saturation plus élevée pour le Fe ($M_s = 217,6 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$) que pour le Ni ($M_s = 55,1 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{Ni}}$). En effet, d'après la courbe Slater-Pauling affichant l'évolution de l'aimantation d'un alliage NiFe en fonction du nombre d'électrons par atome, les valeurs tabulées pour les systèmes Ni2Fe1 et Ni1Fe1 suivent la même tendance que les valeurs de notre étude, même si ces dernières sont moins élevées que celles attendues ($126 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ pour Ni2Fe1 et $165 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{NiFe}}$ pour Ni1Fe1 d'après le diagramme)⁴², probablement en lien avec l'oxydation partielle de l'échantillon. L'élargissement de la zone autour de 0 T (rectangle rouge) montre un cycle ouvert pour tous les systèmes, ce qui montre que les NPs sont dans un état bloqué et non superparamagnétique à 5K.

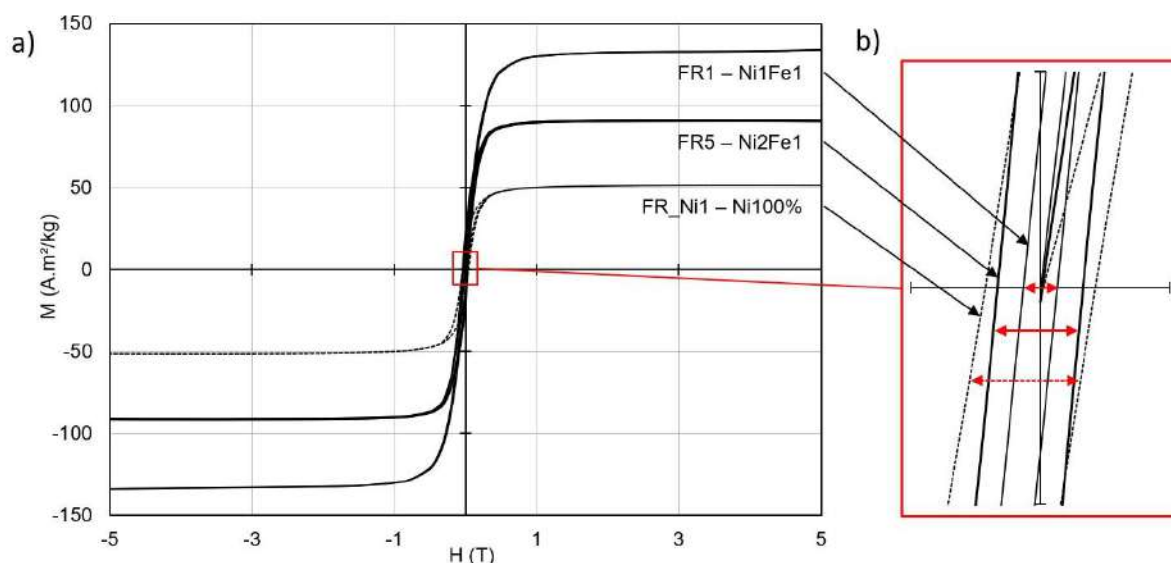


Fig. 26 : a) Cycle d'hystérésis à 5K des systèmes FR1, FR5 et FR_Ni1, b) élargissement de la zone autour de OT (rectangle rouge).

Nous constatons donc un comportement différent au sein des NPs selon le ratio Ni/Fe adopté. En effet, pour le système de NPs Ni₂Fe₁ (FR5), la ségrégation métallique est moins marquée et semble être dirigée par l'oxydation du matériau. La formation de l'alliage par l'augmentation de la quantité de Ni indique soit une décomposition/réduction simultanée des deux précurseurs à un moment donné de la synthèse, soit une diffusion du Fe dans la maille du Ni (Fig. 27). Un arrangement similaire est identifié dans la littérature, pour des NPs de Ni_{0,70}Fe_{0,30} synthétisées également à partir de $\{Fe(N(SiMe_3)_2)_2\}_2$ mais avec un précurseur de Ni différent, Ni[N₂(iPr)₂Me]₂, et en présence d'acide palmitique⁴³. Ce ligand oxygéné devrait pourtant favoriser la ségrégation du Fe en surface. La confrontation de ces résultats pointe donc clairement vers un effet de composition.

Afin de compléter la série de NPs NiFe, et en particulier accéder à des compositions plus riches en Fe, de nombreux essais ont été menés en appliquant le protocole de synthèse précédent. Au vu des résultats non satisfaisants qui ont été obtenus (NPs mal définies), nous avons considéré le protocole de synthèse auparavant éprouvé pour la synthèse de NPs de Fe^{10,18}. Ce protocole présente l'avantage de minimiser la quantité de ligands dans le matériau final, un paramètre important pour les applications de catalyse visées.

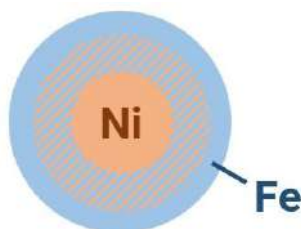


Fig. 27 : Schéma d'une nanoparticule issue des conclusions faites sur la référence FR5.

I – 2 – 2 – NPs Ni1Fe9

Quel que soit le solvant utilisé (anisole ou mésitylène), il a été montré que l'hexaméthylidisilazane (HDMS) et/ou ses dérivés résultant de l'hydrogénation du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ permettent la stabilisation de NPs de Fe sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un autre ligand (travaux de Lacroix et coll. ¹⁰ et Haim et coll. ¹⁸, dans le mésitylène et l'anisole, respectivement).

La synthèse de ces NPs monométalliques de Fe a tout d'abord été reproduite avec succès, aussi bien dans l'anisole que le mésitylène comme détaillé en Annexe 1. Les NPs formées présentent un arrangement atomique de type polytétraédrique propre à la phase Mn- β (données WAXS). Ensuite, nous avons suivi ce protocole en ajoutant du précurseur de Ni au milieu réactionnel. Différentes proportions Ni/Fe ont été testées afin d'accéder à des NPs NiFe riches en Fe. Si la composition Ni1Fe9 peut sembler surprenante car très riche en Fe, elle s'est avérée fonctionner parfaitement bien à partir des précurseurs $\text{Ni}(\text{COD})_2$, et $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, sans ajout de ligand au milieu réactionnel (population homogène de NPs de très petites tailles, dispersables, et bonne répétabilité). Les caractéristiques des matériaux FR6 et FR7, préparés respectivement dans l'anisole et le mésitylène, sont décrites ci-après.

I – 2 – 2 – 1 – Synthèse dans l'anisole

L'anisole ayant permis d'obtenir des NPs NiFe bien contrôlées pour les compositions 1/1 et 1/2 (FR1 et FR5 ; Parties I – 1 – 1 – 1 et I – 2 – 1, respectivement), nous avons donc commencé par utiliser ce solvant (Fig. 28 ; FR6).

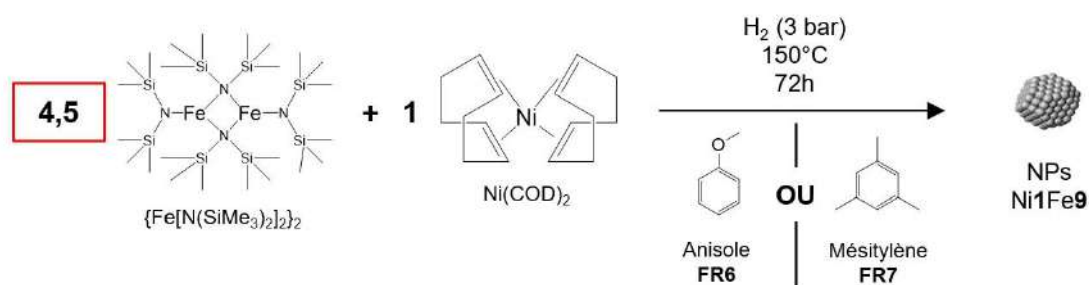


Fig. 28 : Synthèse de NPs Ni1Fe9 dans l'anisole (FR6) et dans le mésitylène (FR7) sans l'ajout de stabilisants.

Les clichés de MET (Fig. 29) obtenus à partir de la dispersion dans le toluène de la poudre récupérée après un séchage de la suspension colloïdale brute montrent une majorité de très petites NPs ($1,4 \pm 0,4$ nm) avec quelques NPs plus grosses (3-4 nm) (flèches rouges).

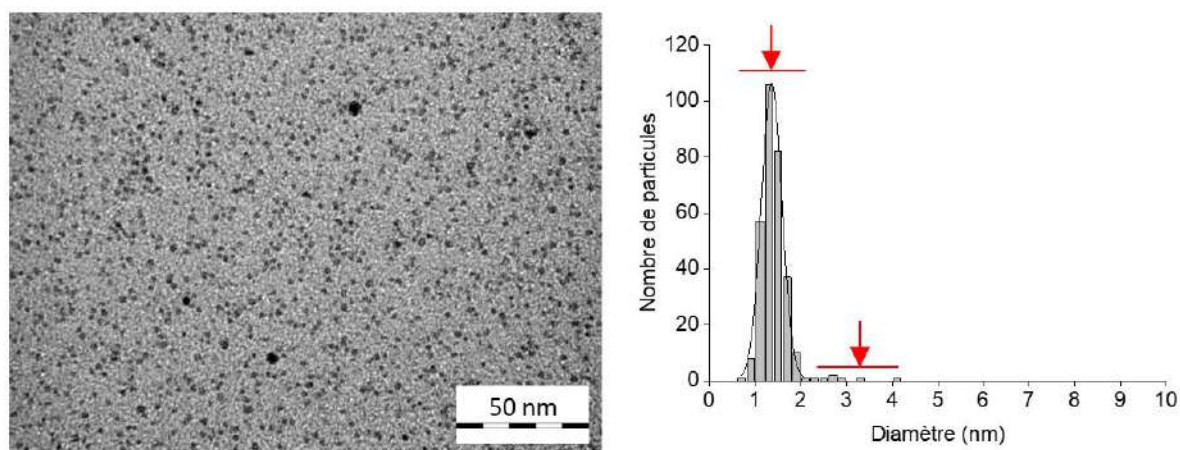


Fig. 29 : Clichés MET du système FR6 en fin de synthèse et distribution en taille des NPs.

En WAXS, un arrangement atomique polytétraédrique est observé (Fig. 30). Dans l'espace réel (RDF), la longueur de cohérence des cristallites est de 1,5 – 1,6 nm, une valeur cohérente avec la taille des NPs mesurée à partir des images MET compte-tenu de la barre d'erreur. Ceci permet de conclure à une faible proportion de NPs de plus grandes tailles dans le matériau (les grosses NPs ayant une forte contribution en WAXS, la longueur de cohérence mesurée est un bon indicateur de leur quantité). De plus, les distances métal-métal extraites à partir du premier pic principal des RDF sont identiques (0,26 nm = 2,60 Å) pour les systèmes FR6 et FR_Fe, FR_Fe correspondant au système de NPs monométalliques de Fe synthétisées dans les mêmes conditions de synthèse. Cette valeur suggère donc que les petites NPs présentes dans FR6 sont constituées seulement de Fe. Pour ce qui concerne les grosses particules, plus faibles en proportion, elles sont donc a priori très riches en Ni, voire probablement composées seulement de Ni sachant que ce métal ne représente que 10 at. % de la composition totale en métaux introduite dans FR6. La composition macroscopique de l'échantillon déterminée par ICP-OES est de $\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,92}$ ce qui est proche du ratio initial Ni/Fe.

La synthèse de NPs Ni_1Fe_9 dans l'anisole ayant conduit à une population de NPs hétérogène, nous avons donc considéré de la réaliser dans le mésitylène.

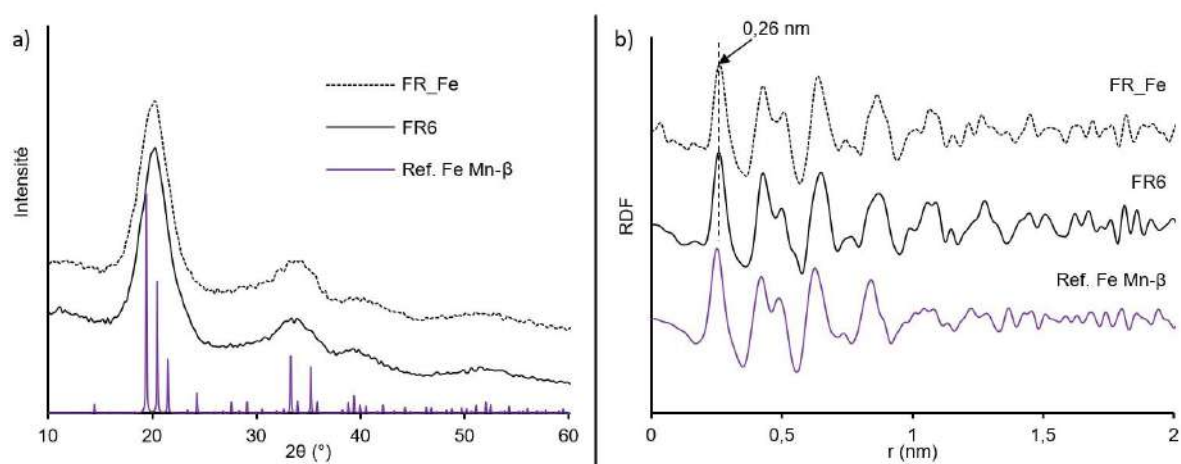


Fig. 30 : Analyse WAXS de FR6 et FR_Fe et comparaison à la référence Fe Mn-β (ICSD - 163412) dans l'espace réciproque (a) et au cluster modèle Fe Mn-β (101 atomes) dans l'espace réel (b).

I – 2 – 2 – 2 – Synthèse dans le mésitylène

La synthèse de NPs Ni₁Fe₉ a été réalisée dans le mésitylène, à 150°C et en l'absence de ligand additionnel, selon le schéma réactionnel décrit Figure 28 (FR7). L'analyse MET a mis en évidence la présence d'une seule population de NPs, sphériques et de taille moyenne $1,4 \pm 0,4$ nm (Fig. 31).

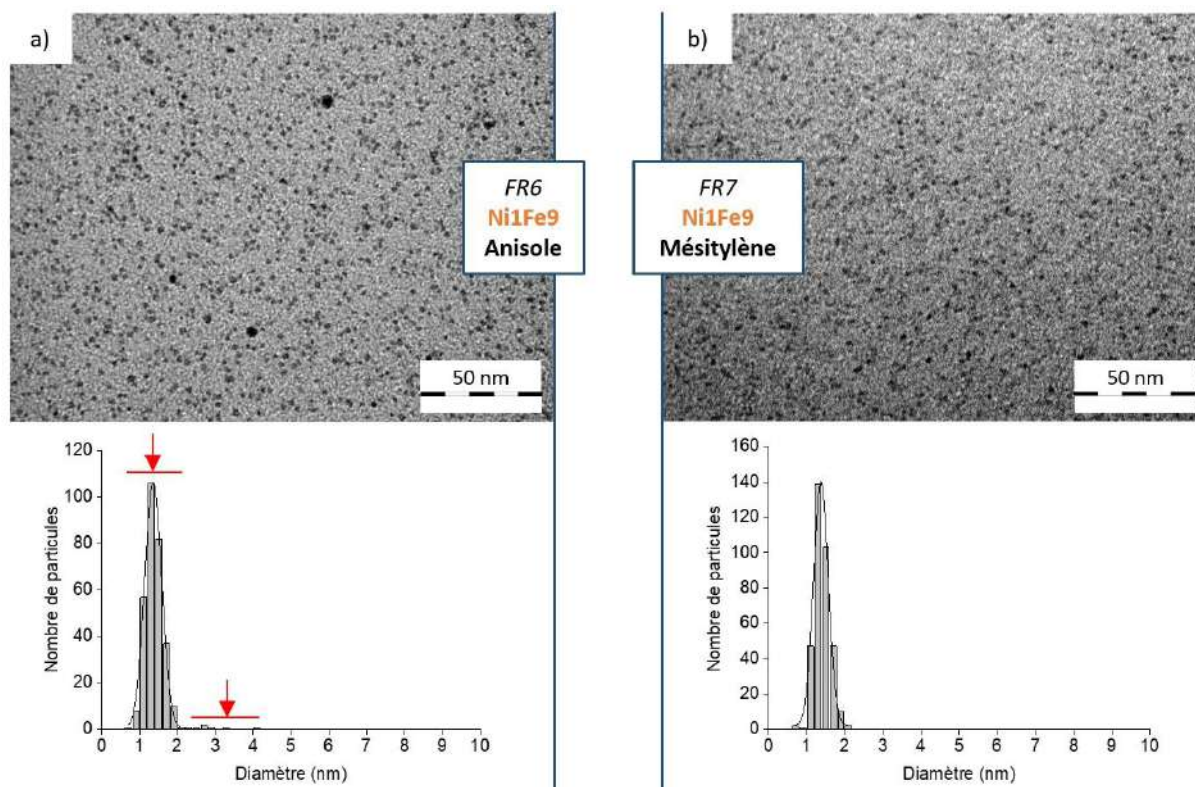


Fig. 31 : Clichés MET des NPs Ni₁Fe₉ synthétisées en l'absence de ligand additionnel dans a) l'anisole (FR6) et b) le mésitylène (FR7).

L'étude EDX menée sur des grilles MET préparées à partir : (i) d'une suspension concentrée de NPs (Fig. 32a, zone 1) pour analyser seulement les NPs et non le film de carbone de la grille de microscopie et accéder à des données statistiques de composition, et (ii) d'une suspension diluée en NPs (Fig. 32b, zone 2) pour cibler une NP isolée sur la grille de microscopie, a révélé une composition atomique en métaux de Ni_{0,07}Fe_{0,93} et Ni_{0,08}Fe_{0,92}, respectivement. La composition déterminée par ICP-OES étant par ailleurs de Ni_{0,08}Fe_{0,92}, ces informations concordantes indiquent que l'échantillon est homogène. La teneur totale en métaux (de 57,2 wt%) met en évidence une proportion importante d'organique. Sachant que la synthèse du matériau FR6 a été réalisée sans addition de ligand stabilisant et que le matériau analysé par ICP-OES n'a pas été purifié, la fraction organique provient des ligands libérés lors de la décomposition/réduction des précurseurs métalliques, dont l'HMDS, amine connue pour son rôle stabilisant¹⁸.

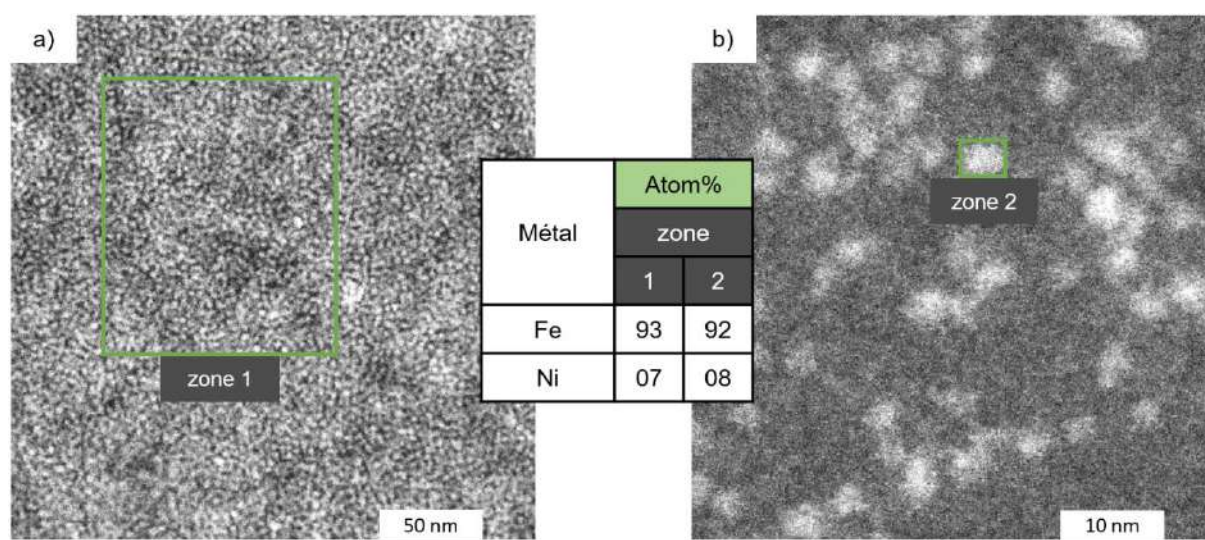


Fig. 32 : Clichés de MET en haute résolution de FR7 et étude EDX (cadres verts) sur a) une grille concentrée en NPs ; et b) une grille diluée en NPs

L'analyse structurale par WAXS des NPs Ni₁Fe₉ synthétisées dans le mésitylène (FR7) a été comparée à celle du système FR6 préparé dans l'anisole et de la contribution Fe Mn- β , dans les espaces réciproque (référence issue de table pour Fe Mn- β) et réel (cluster modèle pour Fe Mn- β) (Fig. 33). La contribution liée à l'arrangement polytétraédrique du Fe est forte et unique, comme observé pour FR6. La longueur de cohérence extraite des données de l'espace réel de l'analyse WAXS (Fig. 33b), est de 1,2 - 1,3 nm, valeur en accord avec la taille moyenne déterminée par MET ($1,4 \pm 0,4$ nm).

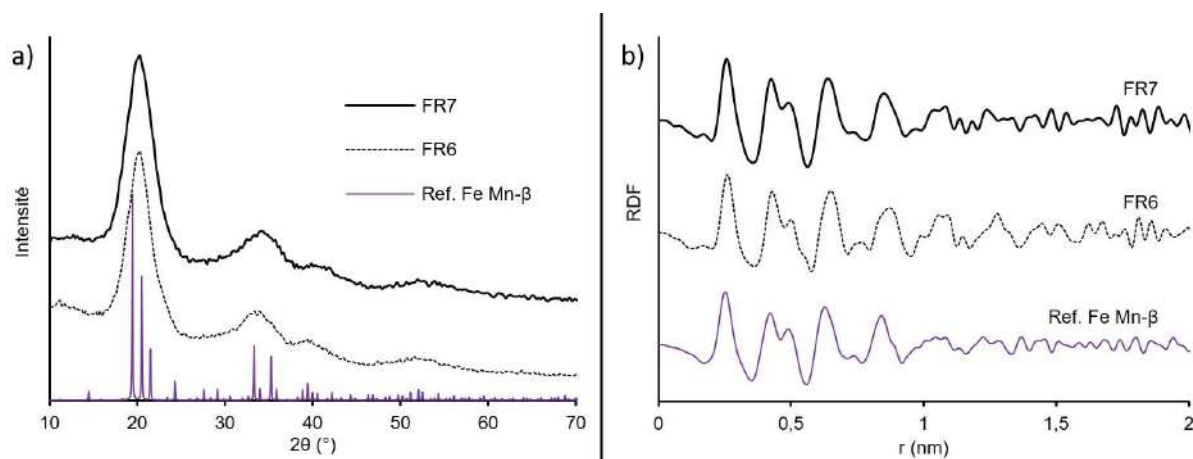


Fig. 33 : Analyse WAXS de FR7 et comparaison avec FR6 dans a) l'espace réciproque (comparaison à la référence Fe Mn- β (ICSD - 163412)) et b) l'espace réel (comparaison au modèle cluster Fe Mn- β).

L'arrangement polytétraédrique des NPs dans FR7 est également bien identifié par XAS, et ceci quel que soit le seuil, Ni ou Fe (Fig. 34). C'est à notre connaissance la première fois qu'un tel arrangement est observé pour un matériau contenant du Ni et cela plaide en faveur de NPs d'alliage. Le spectre XANES de FR7 au seuil du Fe (Fig. 34a) est plus proche de celui enregistré pour des NPs de Fe Mn- β (cf. FR_Fe ; Annexe 1). L'étude de chimométrie montre par ailleurs que FR7 est bien moins oxydé que les NPs de Fe Mn- β (FR_Fe) (Tab. 6). En effet il est observé une forte contribution de Ni(0) et Fe(0) : 97% et 88% respectivement, contre 83 % seulement de Fe métallique dans FR_Fe.

Tab. 6 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR7 pour le Ni et le Fe, et de FR_Fe pour le Fe.

Nom de l'échantillon	Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
FR7	Ni	Ni ⁰	97
		Ni ²⁺	3
	Fe	Fe ⁰	88
		Fe ³⁺	12
FR_Fe	Fe	Fe ⁰	83
		Fe ³⁺	17

Ceci indique que dans FR7 la présence de Ni protège le Fe de l'oxydation malgré sa quantité faible comparativement au Fe, autre argument en faveur d'une association intime entre les éléments Fe et Ni au sein des NPs Ni₁Fe₉. Les transformées de Fourier des données EXAFS aux seuils du Fe et du Ni pour FR7 sont présentées Figure 34c et 34d. Au seuil du Fe (Fig. 34c), par comparaison aux références Fe Mn-β et Fe cc, on peut conclure que la première couche d'atomes voisins des atomes de Fe adopte un arrangement atomique polytétraédrique. Au seuil du Ni (Fig. 34d), un fort désaccord est observé avec la référence Ni cfc comme le suggérait l'étude de la partie XANES du spectre XAS. Une similitude avec la structure polytétraédrique est là encore relevée (Fig. 34e). La position du pic principal est quasi-identique, dans l'environnement du Fe et du Ni, indiquant la même distance élément absorbeur-premier voisin dans chaque cas. Il en découle que l'atome de Ni possède le même environnement chimique que l'atome de Fe (XANES), et que le Ni adopte vraisemblablement l'arrangement atomique imposé par le Fe c'est-à-dire polytétraédrique (EXAFS). On peut donc conclure que FR7 est un alliage Ni₁Fe₉ statistique d'arrangement atomique polytétraédrique Mn-β. A notre connaissance il s'agit de la première mise en évidence d'une telle structure pour l'alliage NiFe. Ceci est sans doute à mettre en relation avec la très petite taille des NPs (*ca.* 1.4 nm) qui permet la stabilisation de structures différentes de celles observées pour le matériau massif ⁴⁴.

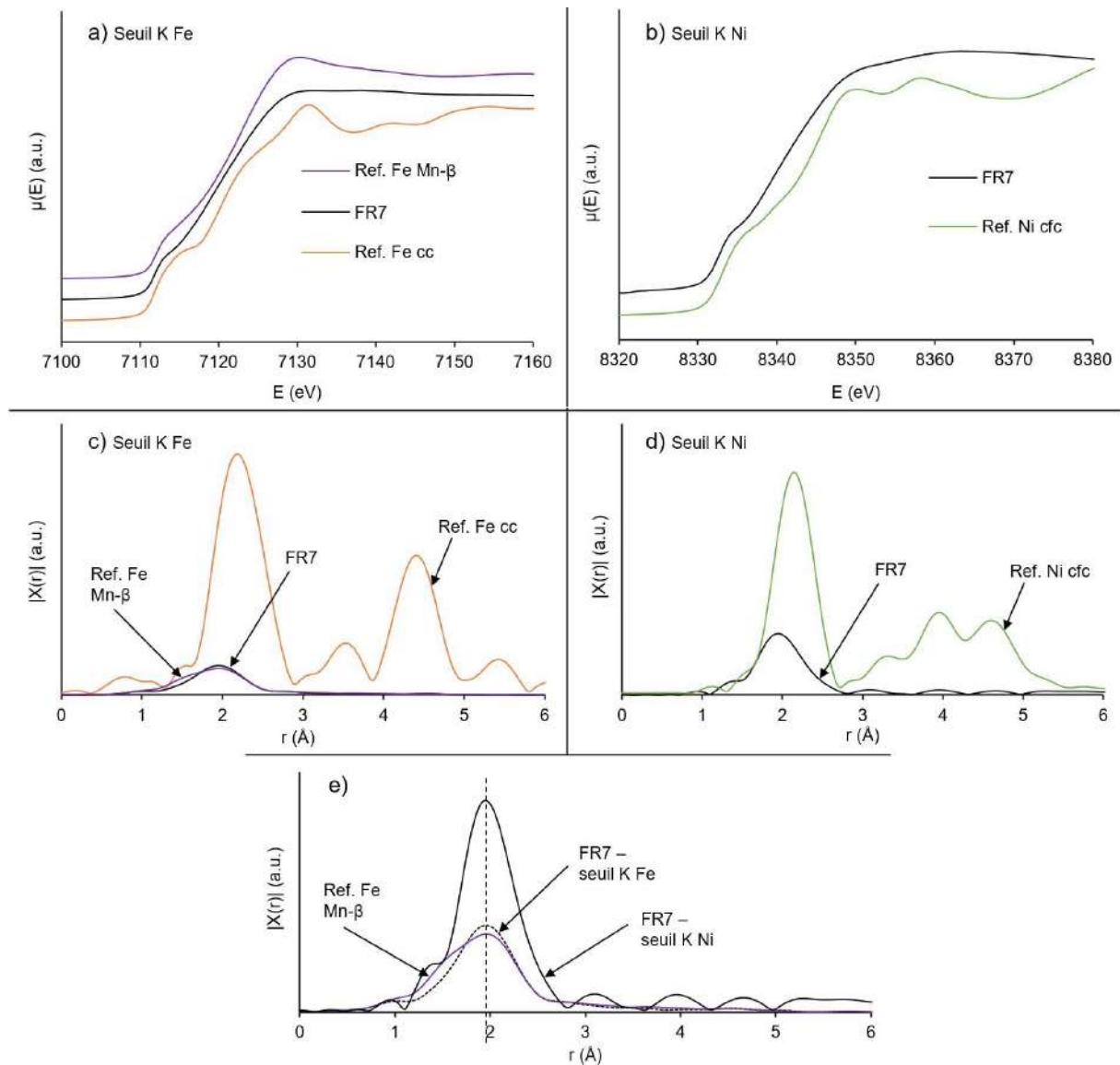


Fig. 34 : Analyse XAS de FR7 en comparaison des références Fe cc, Fe Mn- β et Ni cfc avec en a-b) les spectres XANES au seuil du Fe et du Ni, respectivement ; c-e) les transformées de Fourier au seuil du Fe, du Ni et une superposition des deux, respectivement.

Il est à noter que l'ajustement des données EXAFS n'a pas été possible pour FR7. En effet, comme il est décrit dans la revue de Timoshenko et coll. ⁴⁵, en analyse EXAFS classique, on suppose que pour chaque couche, la distribution de voisins et des distances interatomiques peut être simplifiée par une fonction gaussienne symétrique unique qui s'appuie sur un nombre moyen de voisins et une exponentielle construite sur le facteur de Debye-Waller. En d'autres termes, l'EXAFS permet d'étudier des solides non périodiques, mais pour que l'analyse réussisse avec les moyens classiques, il faut quand même qu'en moyenne les environnements locaux soient homogènes et semblables d'un atome à l'autre. Il est vraisemblable que pour des particules aussi petites que FR7, éventuellement anisotropes en forme, adoptant un domaine cristallin particulier lié à un arrangement atomique polytétraédrique Mn- β (décrit dans l'article de Hafner et Hobbs ²⁶), avec une forte proportion d'atomes en surface décalés les uns par rapport aux autres à cause de la présence des ligands, l'approximation de la gaussienne ne fonctionne pas pour décrire un environnement moyen.

Pour contourner ce problème, le travail de Timoshenko et coll.⁴⁵ propose une solution, celle de faire l'étude inverse, c'est-à-dire de faire une étude théorique au départ, en créant un modèle de la particule par DFT ou dynamique moléculaire, de faire suivre cela par une simulation de l'EXAFS de la particule ciblée, et enfin, de comparer cette simulation aux données expérimentales. Un travail de Yancey et coll.⁴⁶ décrit cette démarche pour des nanoparticules d'Au₁₄₇ encapsulées par des dendrimères, et dont la surface est occupée par une quantité variable de thiolates, empêchant l'étude par un fit classique. Par conséquent, cette étude inverse représente un autre travail qui n'a pas été fait dans ce projet, toutefois, l'analyse des différentes régions du spectre XAS permet de conclure sur le comportement des atomes métalliques dans le système FR7.

Une étude Mössbauer complète a été menée sur FR7 afin de déterminer l'environnement du Fe et ses propriétés magnétiques. La Figure 35a présente les spectres obtenus à différentes températures (5K-300K). En augmentant la température, la contribution du sextet caractéristique de l'état bloqué diminue au profit du singulet typique d'un état superparamagnétique. Un bon ajustement du spectre à 5K a pu être obtenu (Fig. 35b) pour les paramètres donnés dans le Tableau 7. Il repose sur une distribution de champs hyperfins B_{hf} très large (Fig. 35c), allant de 8 à 38 T, avec une importante contribution sous 30 T, et un déplacement isomérique δ élevé, de 0,32 mm/s. Ce résultat est très proche de celui rapporté par Margeat et coll.¹⁷ pour des NPs de Fe de taille 1,8 nm synthétisées à partir du même précurseur de Fe, mais en présence d'un polymère comme stabilisant, le PPO (poly-3,5-dimethylphenyleneoxide). Ces NPs de Fe adoptent aussi l'arrangement atomique polytétraédrique Mn- β . L'ajustement de leur spectre Mössbauer (enregistré à 5K) met en évidence deux contributions. La première, attribuée aux atomes situés au cœur des NPs, présente un petit déplacement isomérique δ centré à 0,05 mm/s et une distribution de champs hyperfins B_{hf} sous 24 T. La seconde, attribuée aux atomes de surface frustrés électroniquement, présente une distribution de champs hyperfins (20 – 50 T) centrée à 30 T, et un déplacement isomérique égal à 0,35 mm/s. Ces deux contributions ont également été relevées pour les petites NPs de Fe (1,5 nm) qui ont inspiré ce travail de synthèse de NPs Ni1Fe9 (synthèse à partir de $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ sans ajout de stabilisant additionnel)¹⁰. La largeur de la distribution de B_{hf} est de son côté reliée au désordre de l'arrangement polytétraédrique comparativement à la phase Fe cc très souvent rencontrée pour des NPs de Fe de plus grande taille. Les résultats obtenus et le parallèle avec d'autres systèmes de même structure, confirment la présence de cette organisation particulière liée au Fe, pour le système de NPs Ni1Fe9 dans FR7.

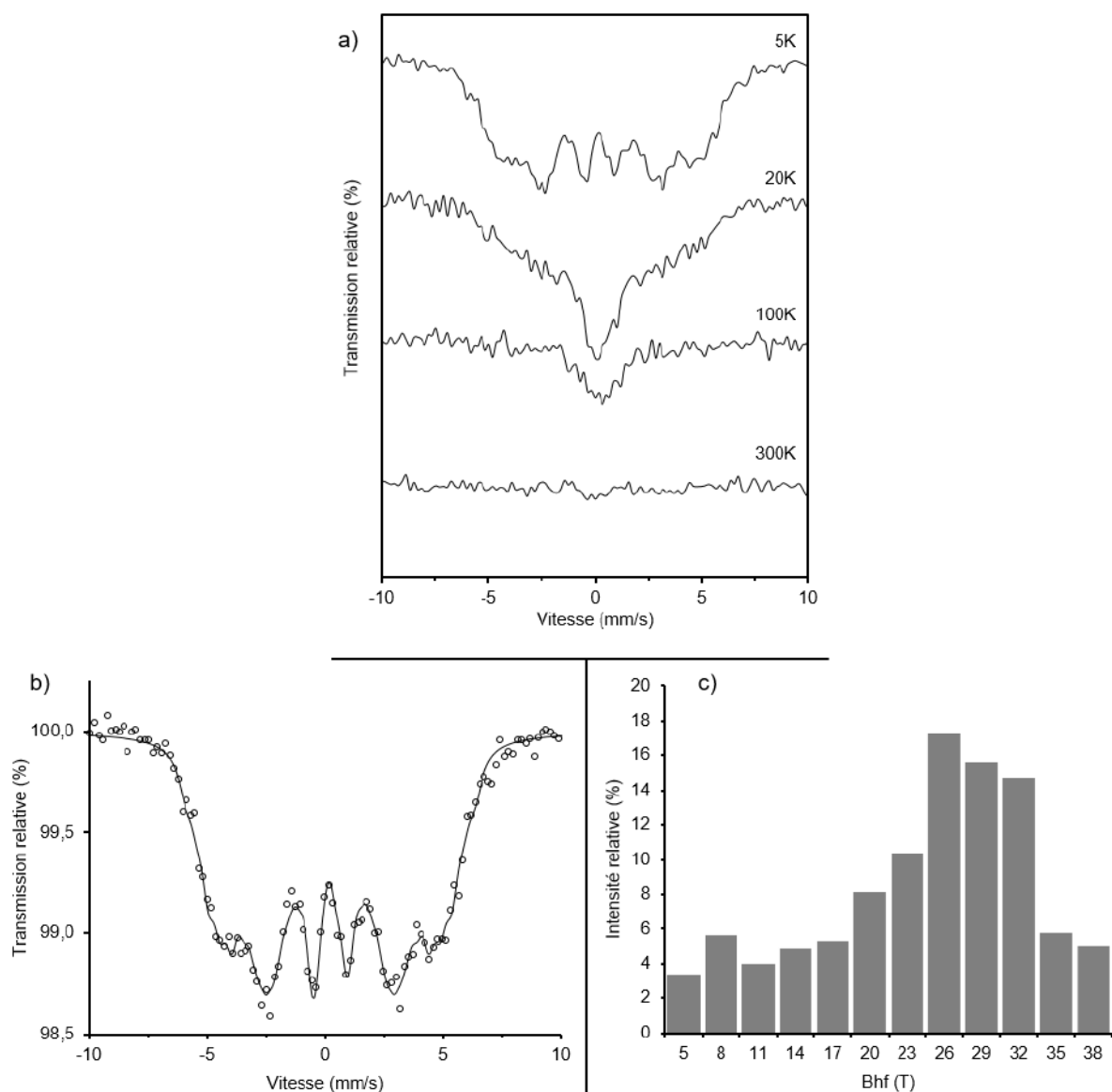


Fig. 35 : Spectres Mössbauer du système FR7 ; a) enregistrés à différentes températures ; b) spectre enregistré à 5K (cercles) et son ajustement (ligne continue) et c) distribution de champs hyperfins Bhf utilisée pour l'ajustement du spectre à 5K.

Tab. 7 : Paramètres utilisés pour l'ajustement du spectre Mössbauer de FR7 (Fig. 35b et c).

Composant	B_{hf} (T)	Δ (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Sextet	8-38	0,00	0,32 (2)	0,75 – 0,45	100

Entre parenthèses : incertitude sur la mesure ; Bhf : distribution de champ hyperfin ; Δ : couplage quadropolaire ; δ : déplacement isomérique ; Γ : fonction Lorentzienne : pour l'ajustement de la largeur des signaux.

L'aimantation à saturation de FR7 a été calculée à partir du cycle d'hystérésis à 5K. Elle atteint la valeur de 165 ± 5 A.m²/kg_{NiFe} valeur inférieure à celle des NPs monométalliques de Fe synthétisées dans les mêmes conditions que FR7 ($M_s = 191,5$ A.m²/kg_{Fe}¹⁰) et celle du Fe massif ($M_s = 217,6$ A.m²/kg_{Fe}), en accord avec la présence de Ni au sein des NPs. D'autre part, cette valeur est bien supérieure à la valeur d'aimantation à saturation du Ni massif (55,1 A.m²/kg_{Ni}), en accord avec la composition riche en Fe du matériau FR7 (Ni₁Fe₉). D'après la courbe Slater-Pauling discutée pour les systèmes FR1 et FR5, affichant l'évolution de l'aimantation d'un alliage NiFe en fonction du nombre d'électrons par atome, la valeur

tabulée pour le système Ni₁Fe₉ est proche de celle du massif Fe indiquée plus tôt (218 A.m²/kg_{NiFe}), ce qui est plus élevé que la valeur de notre étude ⁴², probablement en lien avec l'oxydation partielle de l'échantillon, ou la coordination de l'HMDS en surface ¹⁸.

Cette étude détaillée du système FR7, permet de conclure que ce système est constitué de NPs de très petite taille ($1,4 \pm 0,4$ nm) correspondant à un alliage statistique Ni₁Fe₉ dans un arrangement atomique polytétraédrique (Fig. 36). Ses caractéristiques magnétiques sont en accord avec les données structurales obtenues. Cette composition n'avait pas été décrite jusqu'alors dans la littérature à l'échelle nanométrique. L'arrangement atomique est particulièrement original puisque les NPs riches en Fe adoptent habituellement la structure cc ⁴⁷ ou cc/cfc en fonction de la proportion NiFe ^{48,49}. Par conséquent, ce nouvel arrangement de type polytétraédrique pour des NPs bimétalliques NiFe est relié à la petite taille des NPs et à la part importante de Fe imposant la structure.



Fig. 36 : Schéma d'une nanoparticule issue des conclusions faites sur la référence FR5.

II – Synthèse en une étape à partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$

La Partie II de ce chapitre s'intéressera à l'utilisation d'un nouveau précurseur de Fe, le di-bis(diphénylamido) Fe(II) ($[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$), pour la synthèse de NPs NiFe. L'objectif était de disposer d'un précurseur avec une cinétique de décomposition plus rapide de façon à aller vers l'alliage et aussi d'étudier l'effet stabilisant d'un autre ligand amidure pour les NPs afin de pouvoir éventuellement diversifier les systèmes de NPs NiFe. En effet, le traitement sous atmosphère de dihydrogène des amidures de Fe est supposé engendrer des amines (hexaméthylidisilazane (HMDS) pour l'amidure silylé, diphénylamine (DPA), phénylcyclohexylamine (PCA) et dicyclohexylamine (DCA) pour l'amidure diphénylé), une classe de stabilisants souvent utilisée dans la synthèse de NPs ^{10,50-52}. En outre, l'amidure silylé est connu pour réagir avec les stabilisants introduits pour les synthèses, ce qui peut modifier les caractéristiques des NPs obtenues ^{53,54}. Le précurseur de Fe diphénylé est particulièrement intéressant par rapport à son homologue silylé, car solide (et cristallin), donc plus facile à utiliser ⁵⁵.

II – 1 – Réactivité du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ vis-à-vis de H_2

La synthèse de NPs monométalliques de Fe à partir du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ a déjà été étudiée dans notre équipe ¹⁸. Son hydrogénation (3 bar H_2 , 150°C, 48h) a été conduite en présence ou non de stabilisants additionnels, et ceci dans les deux solvants choisis pour ce travail de thèse : le mésitylène et l'anisole. En l'absence de stabilisant ajouté, des NPs de grande taille, mal définies et agrégées ont été obtenues. Pourtant un travail de modélisation par DFT montre que l'énergie d'interaction de la DPA, DCA ou PCA avec la surface de petits clusters de Fe de structure polytétraédrique est comparable à celle de l'HMDS. La formation de particules agrégées de grande taille, là où seulement des petites sont observées quand le précurseur silylé est utilisé, est donc attribuée à un effet cinétique.

La réactivité de ce précurseur à plus basse température (100°C), dans l'anisole, sans stabilisants ajoutés et sans barreau aimanté, a été évaluée par simple observation de l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps sur une durée de 5h (Fig. 37 ; FR8). La solution initiale est rouge sombre, couleur caractéristique du précurseur utilisé. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la solution noircit tout en restant limpide jusqu'à 45 min – 1h de réaction. Au-delà de ce temps, une poudre se dépose au fond de la F.P. comme observé pour la même réaction conduite à 150°C sur 48h, et pour laquelle la formation de NPs de Fe fortement agrégées de structure cc a été observée ¹⁸. De façon intéressante, le surnageant incolore témoigne de la réduction totale du précurseur. Son analyse par CPG - SM montre la présence de DPA, DCA et PCA issues de la réduction du précurseur. La solution noire limpide observée jusqu'à 1h de réaction suggère qu'il est possible de stabiliser des NPs de Fe de façon transitoire à l'aide des seuls ligands issus de la décomposition du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$.

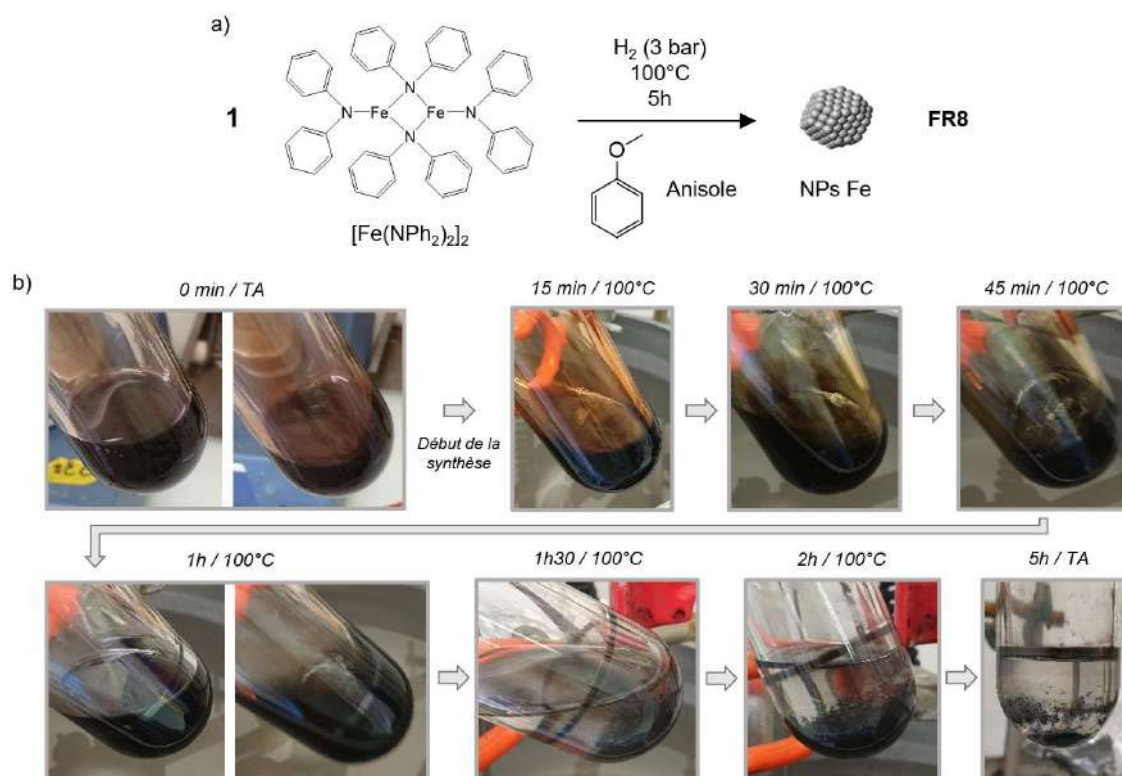


Fig. 37 : a) Synthèse de NPs de Fe dans l'anisole à partir du précurseur $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ (FR8) ; b) clichés de l'évolution du milieu réactionnel au cours des 5h de réaction.

Ces observations suggèrent que les conditions utilisées précédemment pour la synthèse de NPs NiFe seront trop drastiques si elles sont appliquées pour le couple de précurseurs $\text{Ni}(\text{COD})_2$ et $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ et qu'elles doivent donc être adaptées. Comme il sera décrit dans la suite de ce chapitre le temps de réaction a été réduit, puis la température. Nous avons choisi, de ne pas rajouter de ligand supplémentaire lors de l'étude afin de minimiser la quantité de ligands dans le matériau final, paramètre susceptible de limiter la réactivité des NPs en catalyse (comme déjà discuté dans la Partie I – 2 - 2).

Ce travail a été conduit principalement pour la composition Ni1Fe1 (voir Annexe 2 pour la composition Ni2Fe1). Différents systèmes de NPs ont été obtenus, selon le solvant, la température et la durée de la réaction choisis. Dans un premier temps, nous avons diminué la durée de réaction en comparaison à l'échantillon FR1 (de 36h à 24h). Dans ces conditions nous avons étudié le rôle du solvant de synthèse (anisole ou mésitylène). Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la température de réaction, et cherché à optimiser la durée de la réaction.

II – 2 – Effet du solvant

Deux premiers systèmes de NPs Ni1Fe1 ont été synthétisés à 150°C (Fig. 38) dans les deux solvants utilisés depuis le début de cette étude sur les NPs NiFe, l'anisole (FR9) et le mésitylène (FR10).

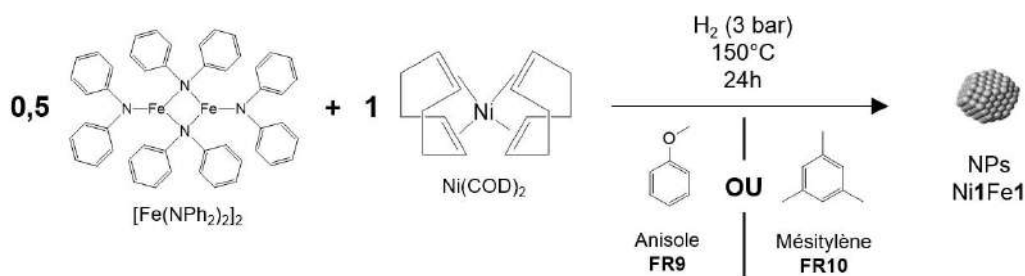


Fig. 38 : Synthèse de NPs Ni₁Fe₁ dans l'anisole (FR9), ou le mésitylène (FR10).

Dans les deux cas, la solution en fin de synthèse est incolore tandis qu'un solide adhère au barreau aimanté et aux parois du réacteur qu'il n'est pas possible de redisperser dans les différents solvants testés. L'analyse par microscopie à balayage (MEB) de chaque solide récupéré (Fig. 39) a montré à faible grossissement la présence de grosses particules (taille entre 100 et 800 nm) principalement sphériques (Fig. 39a-b). A fort grossissement (Fig. 39c-d), des petites particules d'environ 10 nm sont observées en surface de ces grosses particules. Compte tenu des marges d'erreur et de l'absence de statistique, cette valeur est cohérente avec la taille des cristallites extraite de l'analyse WAXS de FR9 et FR10 (Fig. 41b) : une longueur de cohérence de 3,5-4 nm est relevée sur la RDF des matériaux FR9 et FR10. Les grosses particules peuvent donc être assimilées à des superstructures sphériques résultant de l'agrégation de petites NPs. Couplée à la MEB, la technique FIB (Focused Ion Beam) a permis d'abraser les grosses particules de FR9 et de montrer qu'il ne s'agit pas de sphères creuses mais bien d'agrégats de petites NPs, de la surface jusqu'au centre (Fig. 40).

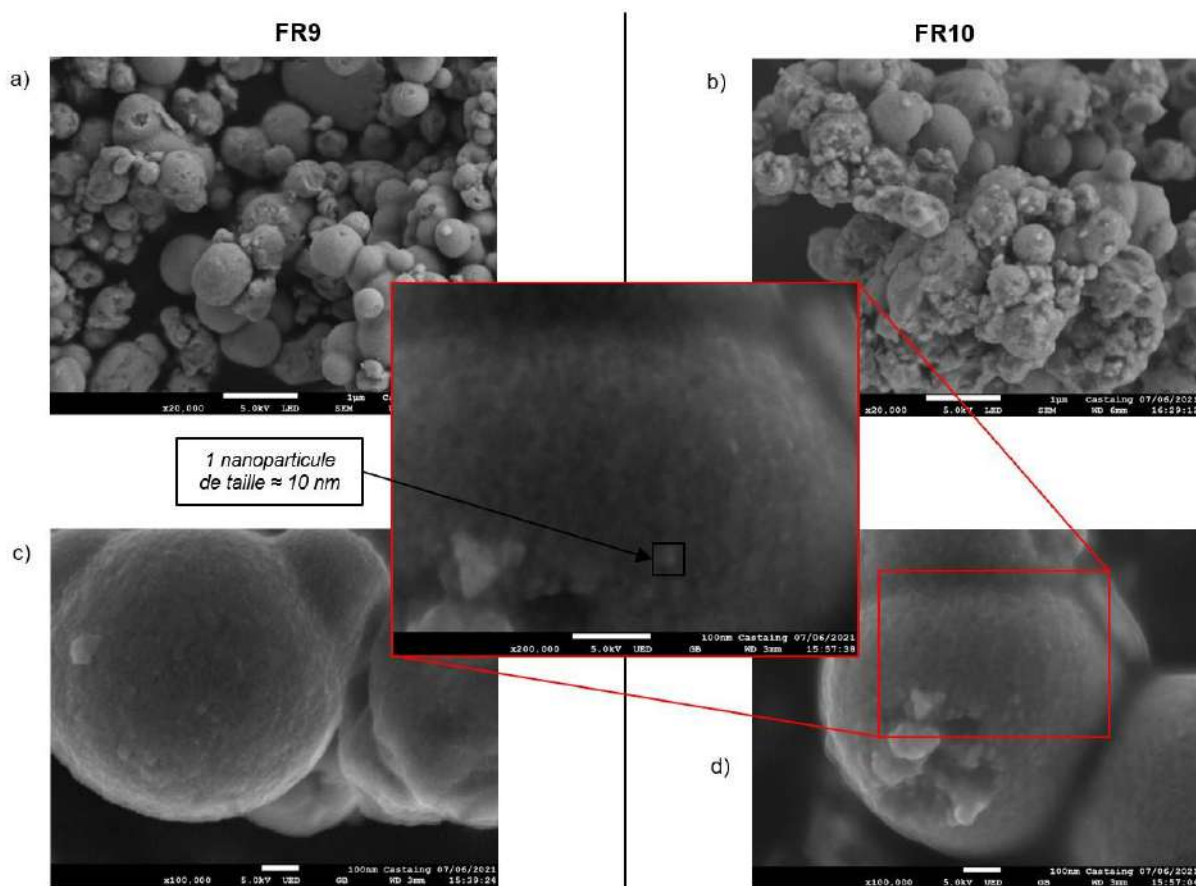


Fig. 39 : Clichés MEB de FR9 et FR10 à faible (a-b) et fort (c-d) grandissement ; le cliché central met en exergue l'une des petites NPs

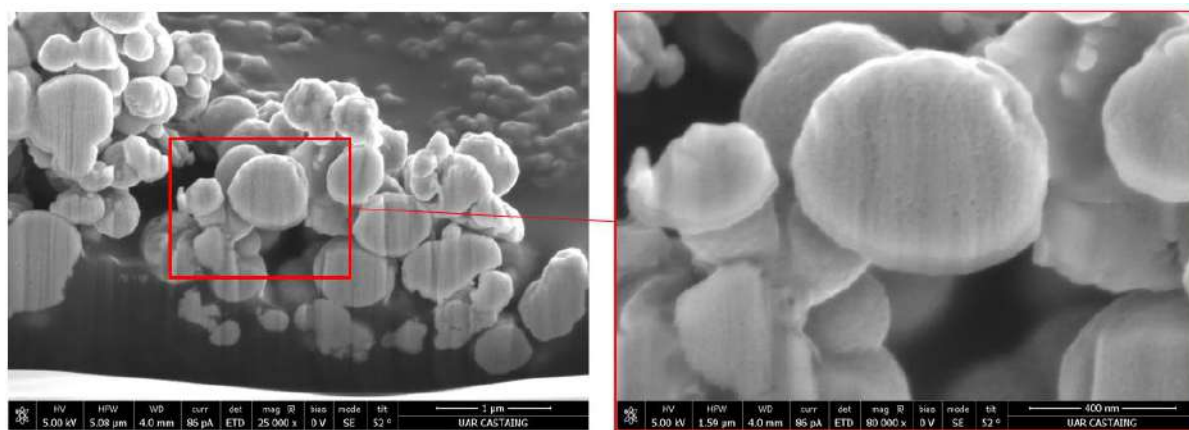


Fig. 40 : Clichés MEB après abrasion du solide FR9 par la technique FIB.

Il est à noter que l'utilisation d'un barreau aimanté pour l'agitation du milieu réactionnel n'est pas à l'origine de l'agrégation des NPs puisque le dépôt d'une poudre en fond de réacteur a été observé si les réactions sont reproduites en l'absence de celui-ci, néanmoins, il peut la favoriser. La formation des agrégats peut donc résulter d'une stabilisation peu efficace par les composés issus des réactifs et/ou du solvant, d'un effet de la température auxquels sont exposées les particules en formation ou après leur formation, selon la durée de la réaction. Une autre hypothèse peut être l'effet d'une organisation du milieu

réactionnel comme déjà observé pour des NPs de Ru ⁵⁶, ou l'effet de la concentration en précurseur métallique, également observé pour des NPs de NiFe ³⁶.

En ce qui concerne l'analyse structurale par WAXS (Fig. 41), une similitude avec la référence cfc du Ni est constatée pour les deux systèmes. Dans l'espace réciproque, une dilatation de la maille est observée, indiquant l'incorporation d'atomes de Fe. Les systèmes FR9 et FR10 semblent donc correspondre à un alliage NiFe de structure cfc.

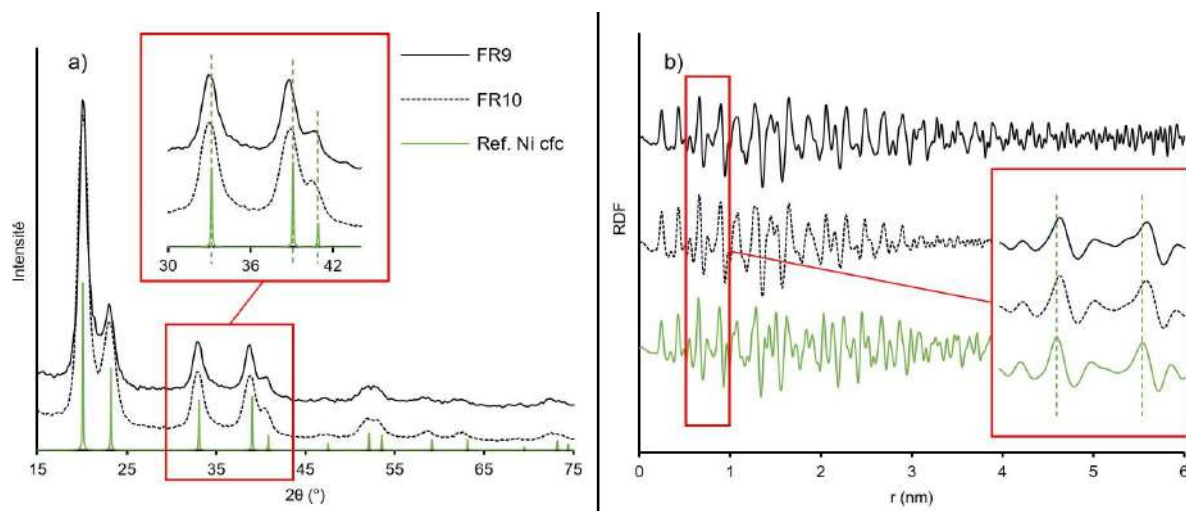


Fig. 41 : Analyse WAXS de FR9 et FR10 dans a) l'espace réciproque (comparaison avec une référence Ni (PDF-04-010-6148)) et b) l'espace réel (RDF) (comparaison avec une référence Ni NPs). Les encadrés montrent le décalage par rapport au modèle Ni cfc (ligne verte pointillée).

Une analyse XAS a également été effectuée sur ces systèmes. Les spectres XANES et les transformées de Fourier (TF) aux deux seuils, Fe et Ni, sont tracés Figure 42. Les résultats obtenus au seuil du Fe, pour ces deux échantillons sont comparables entre eux, mais très différents de ceux obtenus pour un échantillon de Fe cc, choisi ici comme référence compte tenu de la taille des NPs. Au seuil du Ni, les spectres XANES et les module des TF sont très proches de ceux obtenus pour la référence de Ni cfc, avec notamment une ressemblance importante aux seuils métalliques, pour les deux systèmes FR9 et FR10.

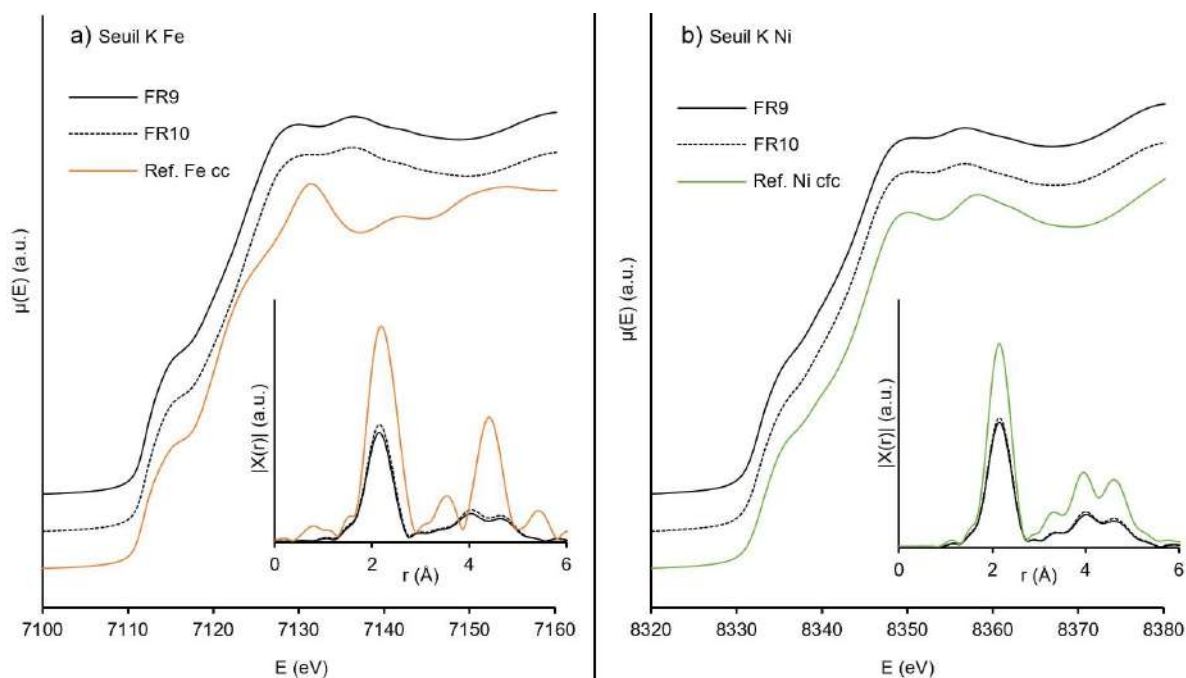


Fig. 42 : Analyse XAS de FR9 et FR10 : spectres XANES et transformées de Fourier en comparaison aux références Fe cc et Ni cfc a) au seuil du Fe et b) au seuil du Ni.

Un ajustement des données EXAFS a été réalisé pour FR9 et FR10 aux seuils du Ni et du Fe (Tab. 8). L'ajustement a été fait en supposant un désordre identique aux deux seuils pour un alliage ordonné (facteur de Debye-Waller σ^2 identique) et en proposant que les voisins des atomes de Ni sont des atomes de Fe et l'inverse pour les atomes de Fe. Pour les deux matériaux, les valeurs d'ajustement sont très concordantes aux deux seuils, avec une distance Ni-Fe de 2,5 Å environ ce qui est en accord, compte tenu des incertitudes, avec la distance métallique attendue entre deux atomes de Ni et de Fe voisins dans un alliage, et un nombre de coordination identique aux deux seuils (≈ 10), cohérent avec la valeur attendue pour un matériau nanostructuré de structure cfc.

Tab. 8 : Paramètres structuraux utilisés pour l'ajustement des données EXAFS de FR9 (et FR10, car valeurs identiques dans les deux cas).

Atome absorbant	N, atome diffusant	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^3$ (Å ²)	R_F (%)	χ^2
Ni	9,6 Fe (0,8)	2,520 (0,009)	8,2 (0,7)	0,9	1602
Fe	9,1 Ni (0,7)	2,509 (0,006)	8,2 (0,7)		

En parenthèses : incertitude sur la mesure ; N : nombre de coordination ; R : distance entre l'atome absorbant et les voisins ; σ^2 : facteur Debye-Waller ; R_F : facteur de fiabilité (ou résidu) prenant en compte le pourcentage global d'informations non expliquées par l'ajustement ; χ^2 : khi-carré réduit, qui mesure l'erreur relative entre l'ajustement et les données expérimentales. Au seuil du Ni : $E_0 = 8340 \pm 2$ eV, $S_0^2 = 0.77$; et au seuil du Fe : $E_0 = 7120 \pm 4$ eV, $S_0^2 = 0.72$, avec S_0^2 : facteur de correction lié à la perturbation induite par les électrons secondaires sur l'atome absorbant = propre à chaque atome absorbant.

Par ailleurs, l'étude de chimométrie montre que les deux éléments sont principalement à l'état réduit (Tab. 9).

Tab. 9 : Chimie déterminée à partir des données XANES de FR9 et FR10 pour le Ni et le Fe.

Nom de l'échantillon	Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
FR9	Ni	Ni ⁰	97
		Ni ²⁺	3
	Fe	Fe ⁰	100
		Fe ³⁺	0
FR10	Ni	Ni ⁰	96
		Ni ²⁺	4
	Fe	Fe ⁰	93
		Fe ³⁺	7

Tous ces résultats confortent la formation d'un alliage NiFe nanostructuré et de structure cfc, pour FR9 et FR10 et ce quel que soit le solvant utilisé. Il est à noter qu'à cette composition, l'alliage cfc n'est observé qu'à haute température dans le massif (*cf.* Chapitre 1).

La composition en métaux de FR9 et FR10 a tout d'abord été mesurée à l'échelle macroscopique par ICP-OES, conduisant aux ratios Ni_{0,52}Fe_{0,48} et Ni_{0,51}Fe_{0,49} respectivement pour FR9 et FR10. Des analyses EDX ont été réalisées sur des zones concentrées en grosses particules (Fig. 43a-b) et sur des particules uniques (Fig. 43c-d). Les données d'EDX s'avèrent très proches des données obtenues par ICP-OES, quelle que soit l'échelle de mesure (compte tenu des imprécisions de mesures).

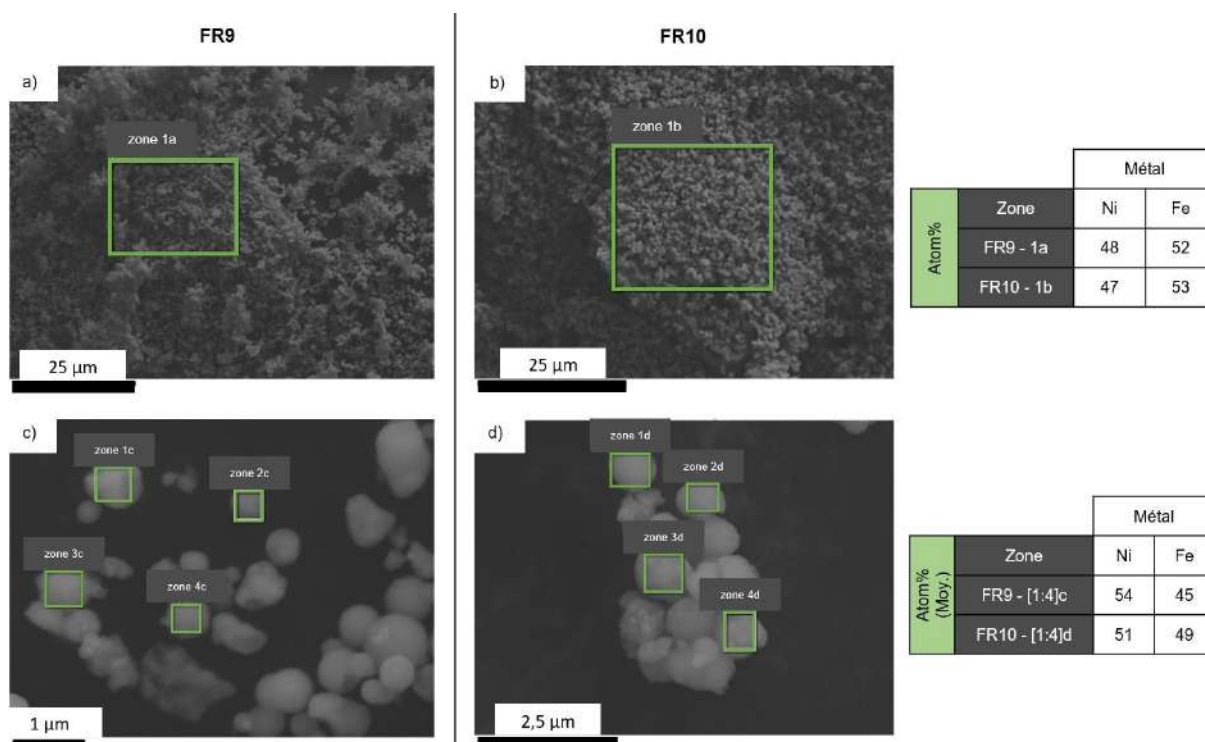


Fig. 43 : Clichés MEB de FR9 (à gauche) et FR10 (au centre) avec à droite les résultats de l'analyse de la composition des zones délimitées par les rectangles verts par le mode EDX, à faible (a-b) et fort (c-d) grandissement.

Une analyse CPG-SM du surnageant incolore récupéré en fin de synthèse a mis en évidence une différence entre les deux systèmes (Fig. 44). Seules de la PCA et la DCA, produits d'hydrogénation de la diphénylamine (elle-même produit primaire de l'hydrogénation du précurseur de Fe) sont détectées pour FR10 (synthèse dans le mésitylène) alors que de la DPA est aussi détectée pour FR9 (synthèse dans l'anisole). Ces résultats indiquent que les NPs présentes en solution sont actives en hydrogénation de la DPA et que cette hydrogénation est a priori plus lente dans l'anisole. Cette information est intéressante car reliée à la décomposition du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$. Une première hypothèse peut donc être prononcée : la réduction du précurseur de Fe en milieu H_2 serait plus rapide dans le mésitylène que dans l'anisole, la DPA se formerait alors plus tôt, ce qui laisserait au système plus de temps pour effectuer son hydrogénation. Alternativement, une différence de réactivité des NPs peut être avancée. L'anisole, de par les doublets non liants de l'oxygène, est susceptible d'interagir plus fortement avec la surface des NPs en croissance et donc d'entrer en compétition avec la DPA pour l'accès à la surface, ralentissant ainsi son hydrogénation.

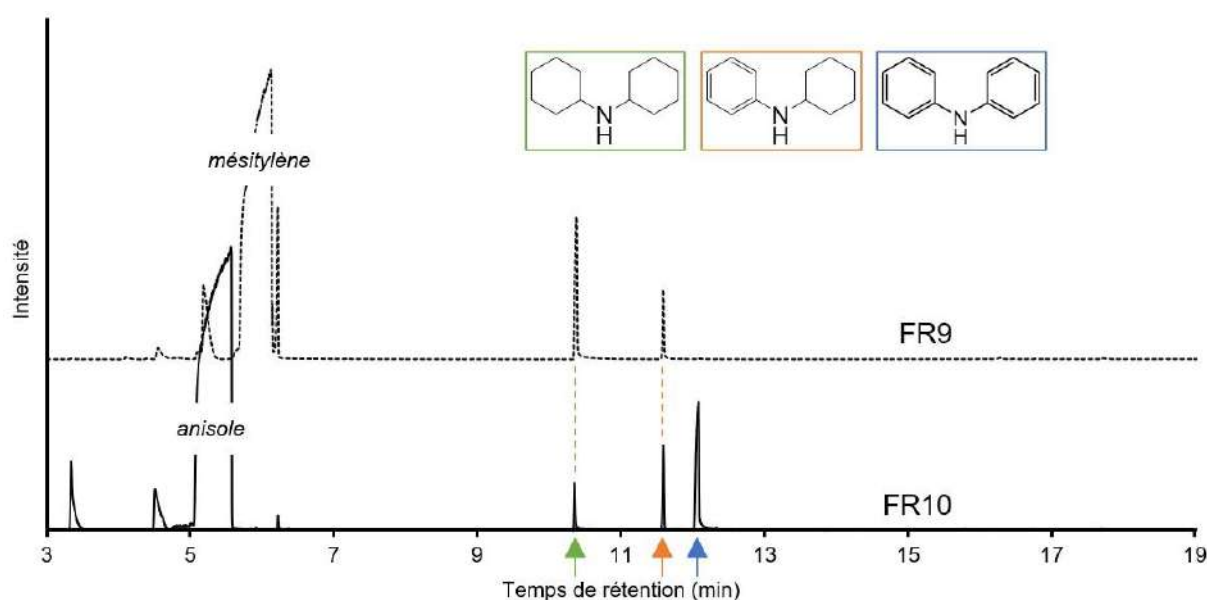


Fig. 44 : Chromatogrammes CPG-SM du surnageant incolore obtenu en fin de synthèse pour FR9 (trait continu) et FR10 (trait pointillé). Les molécules d'intérêts sont encadrées et des flèches désignent les temps de rétention correspondants : bleu = diphénylamine (DPA) ; orange = N-phénylcyclohexylamine (PCA) ; vert = dicyclohexylamine (DCA).

Si cette dernière hypothèse était correcte, l'anisole serait plus à même de stabiliser les NPs que le mésitylène, à condition de travailler dans des conditions plus douces que précédemment, c'est ce qui sera étudié dans la partie suivante.

II – 3 – Synthèse optimisée

De nombreux essais menés en variant la durée et la température de réaction, ont permis de cerner des conditions opératoires permettant d'accéder à des suspensions colloïdales stables, à savoir un temps de réaction bien plus court (30 min) et une température plus basse (100°C). Deux échantillons sont décrits ci-après, FR11 et FR12, respectivement obtenus dans l'anisole et le mésitylène (Fig. 45). Noter que ces

réactions ont été conduites en l'absence de barreau aimanté dans le but de supprimer toute interaction magnétique éventuelle, susceptible d'agréger les NPs formées.

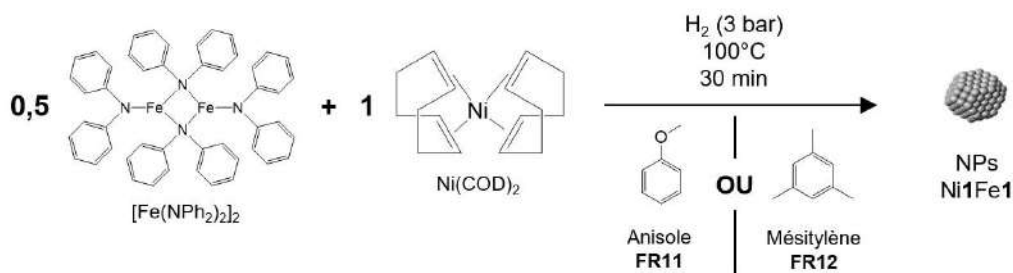


Fig. 45 : Synthèse de NPs Ni_1Fe_1 sans agitation, dans l'anisole (FR11), ou le mésitylène (FR12).

Dans chaque cas, une solution homogène à l'œil nu est obtenue en fin de synthèse, conduisant à un solide après évaporation du solvant pouvant être facilement redispersé dans le toluène. Les clichés de MET pour les redispersions dans le toluène sont assez similaires pour les deux matériaux (Fig. 46), montrant de petites NPs formant parfois des amas. La taille moyenne calculée pour ces NPs est de $1,3 \pm 0,5$ nm pour FR11 et de $1,9 \pm 0,6$ nm pour FR12. Dans chaque cas, la composition globale déterminée par ICP-OES est de $\text{Ni}_{0,52}\text{Fe}_{0,48}$.

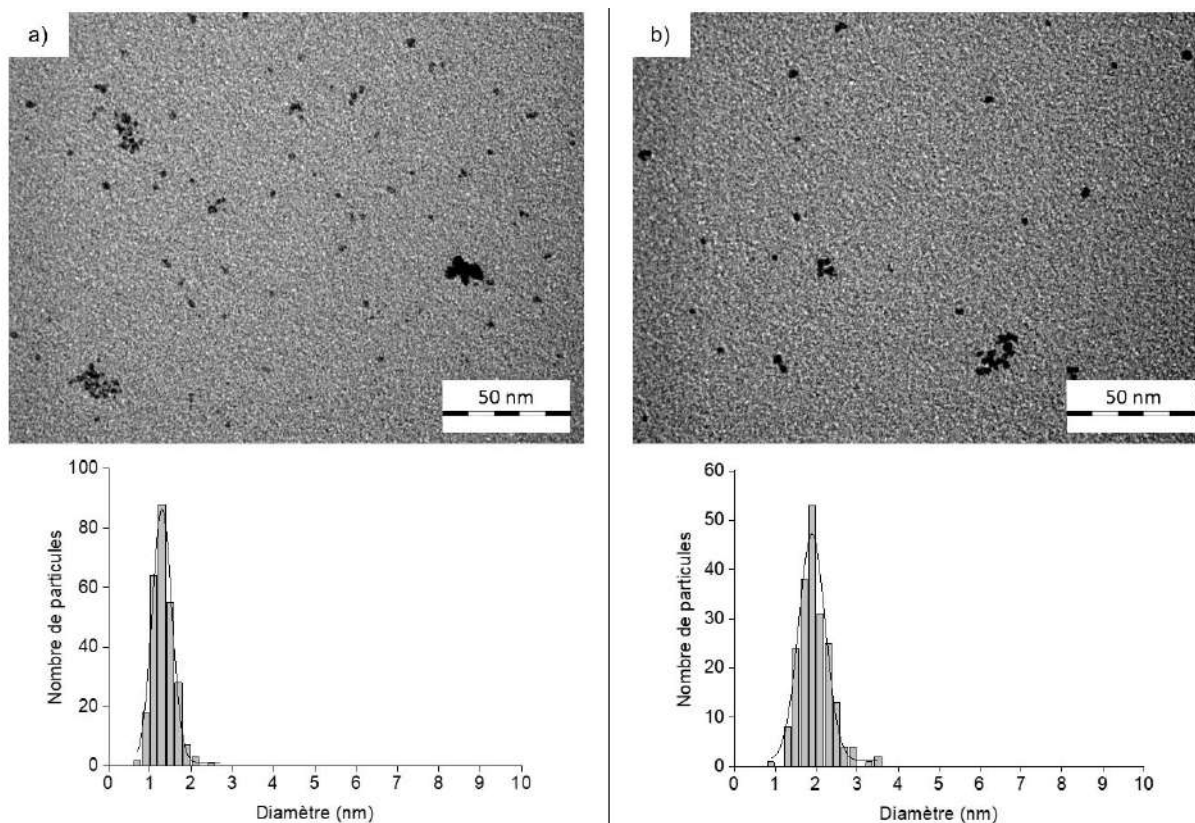


Fig. 46 : Clichés MET pour a) FR11 (anisole) et b) FR12 (mésitylène).

Les données WAXS de FR11 sont en parfait accord avec celles d'une contribution $\text{Fe Mn-}\beta$ que ce soit dans l'espace réciproque ou dans l'espace réel (RDF). La longueur de cohérence des cristallites déterminée à partir de la RDF est d'environ 1,5 nm, ce qui est très proche de la taille déterminée par MET ($1,3 \pm 0,5$ nm).

nm), confirmant la formation d'une unique population de petites NPs. Le système FR11 correspond donc probablement à un alliage NiFe avec un arrangement atomique polytétraédrique.

La situation est différente pour FR12. Dans l'espace réciproque tout d'abord (Fig. 47a) : outre l'empreinte très forte d'une contribution Fe Mn- β (pics élargis car courte cohérence cristalline), sont aussi observés un affinement du pic le plus intense (*ca.* 20°) et une asymétrie des pics ce qui indique la présence de cristallites de Ni cfc (flèches vertes verticales). Dans l'espace réel (Fig. 47b), la contribution de cristallites de Ni est également visible aux grandes distances (flèche verte horizontale) où une déviation par rapport à la RDF de FR11 (et au modèle polytétraédrique) est observée. Ces observations suggèrent la présence de deux populations de NPs : des petites de structure Mn- β et de plus grosses de structure cfc, la composition métallique de chaque population n'a pas été étudiée.

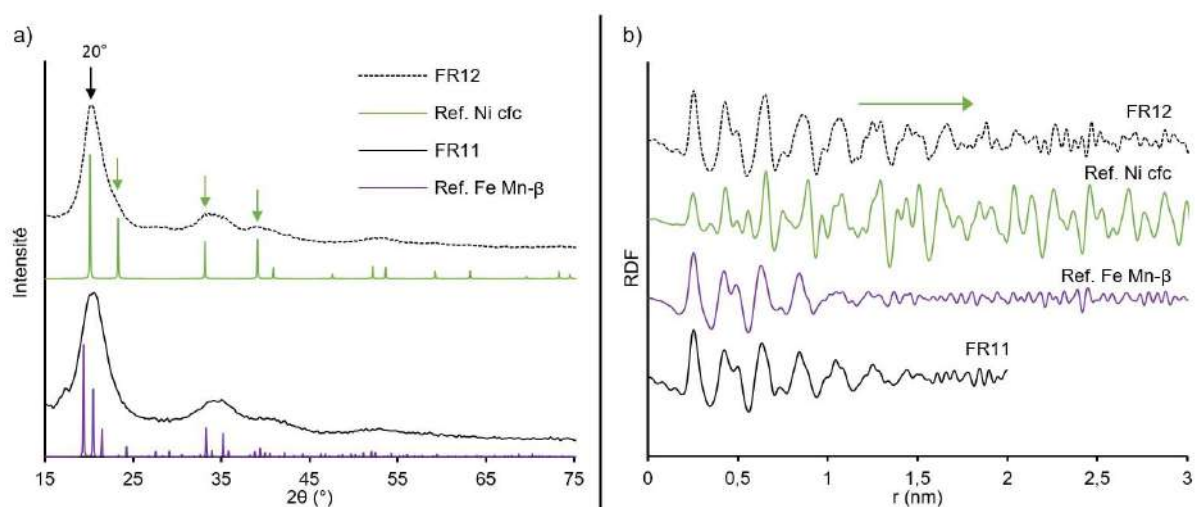


Fig. 47 : Analyse WAXS de FR11 et FR12 a) dans l'espace réciproque, en comparaison aux références Ni cfc (PDF-04-010-6148) et Fe Mn- β (ICSD - 163412), et b) dans l'espace réel, en comparaison à la référence Ni NPS cfc et au cluster modèle Fe Mn- β .

L'analyse WAXS de FR11 et FR12 met donc en évidence l'influence de la nature du solvant sur la croissance et la structure cristalline des NPs. Dans l'anisole, une population homogène de petites NPs ($1,3 \pm 0,5$ nm) de structure polytétraédrique est observée alors que dans mésitylène il s'agit d'une population hétérogène mêlant les structures polytétraédrique et cfc. L'anisole étant susceptible de se coordonner à la surface des NPs via l'atome d'oxygène, on peut supposer qu'il contribue à la stabilisation des NPs, d'où l'obtention d'une population de NPs bien définies avec une homogénéité en taille et structure, ce qui ne serait pas permis avec le mésitylène. La cinétique de décomposition du complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ étant potentiellement différente selon le solvant (*cf.* conclusion de l'étude CPG-SM pour FR8 et FR9), elle peut aussi avoir influencé la croissance des NPs. Ainsi, l'hétérogénéité de FR12 pourrait s'expliquer en partie par la décomposition plus lente de $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ conduisant à la libération plus tardive d'atomes de Fe et à la formation de NPs de structure polytétraédrique en plus de NPs cfc. L'absence d'agitation du milieu réactionnel pourrait favoriser la nucléation homogène du Fe plutôt que son dépôt en surface des germes de Ni. Compte tenu de son homogénéité (et donc de son intérêt potentiel en catalyse), la caractérisation de l'échantillon FR11 a été approfondie. Comme observé en MET (Fig. 46), les clichés de HRTEM de la Figure 48 montrent des petites NPs homogènes en taille et de plus gros objets dont il est

maintenant possible de confirmer qu'il s'agit d'amas de petites NPs. Une étude EDX a permis de déterminer la composition des NPs (Fig. 49). Tout d'abord, la composition extraite des analyses de zones plus ou moins denses en NPs, indique un ratio Ni/Fe moyen proche de 50/50. L'analyse de ligne réalisée sur un ensemble de NPs confirme le caractère bimétallique des NPs et suggère une répartition homogène des deux éléments Fe et Ni.

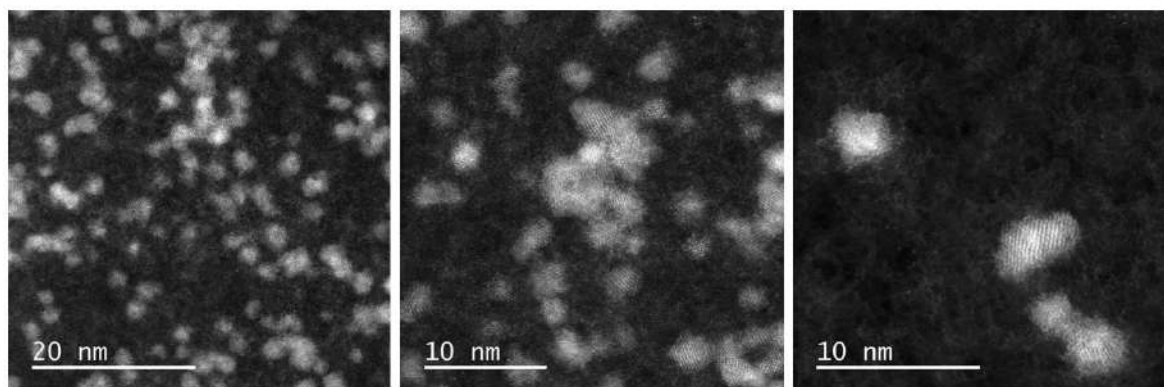


Fig. 48 : Clichés de MET haute résolution, par STEM, pour FR11, à différents grossissements.

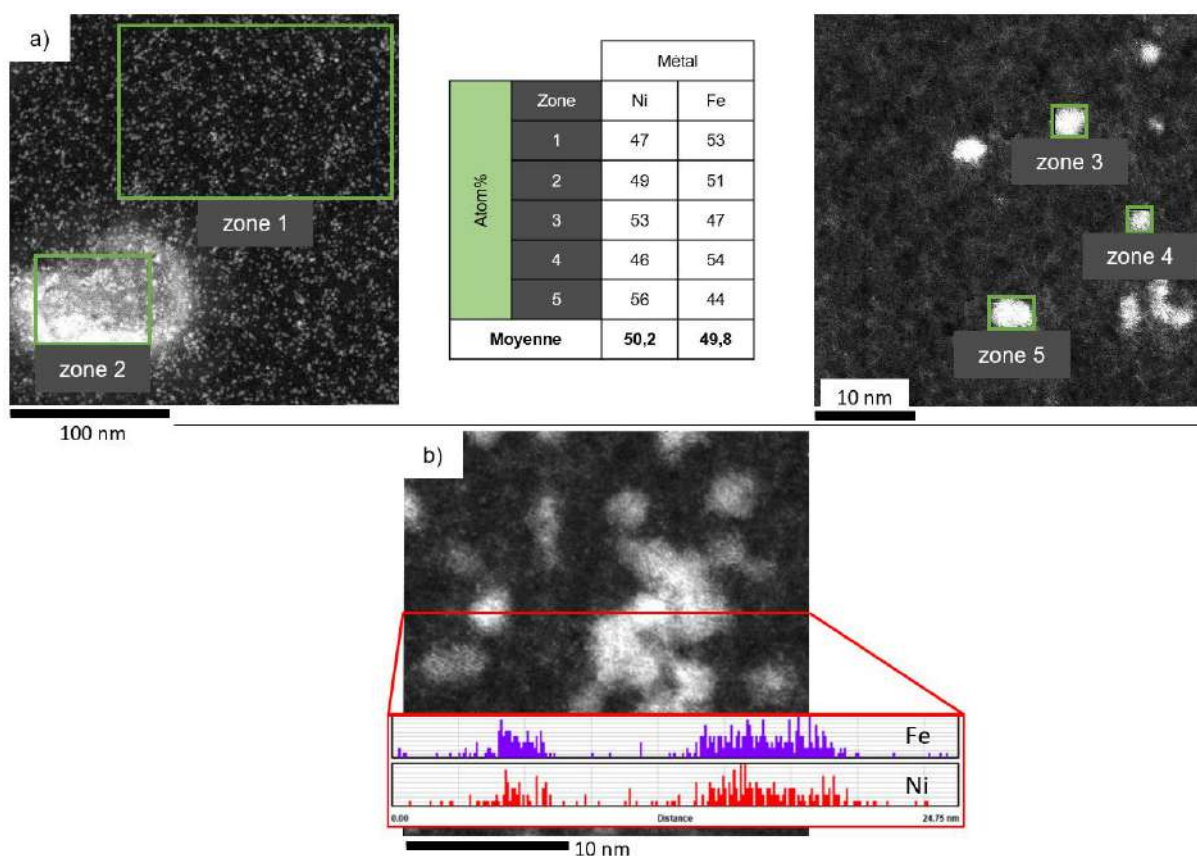


Fig. 49 : Clichés de MET haute résolution, par STEM, utilisés pour l'étude de composition de FR11 : a) analyse de zones ; b) analyse de ligne

Les synthèses de NPs Ni₁Fe₁ effectuées à 100°C et sur une durée de 30 min dans l'anisole et le mésitylène (FR11 et FR12) ont donc conduit à des résultats différents, différences résultant de la nature du solvant et de la réactivité des réactifs de départ. Un parallèle peut être fait avec les systèmes FR9 et

FR10, et plus particulièrement avec FR9 préparé dans l'anisole. La Figure 50 l'illustre. Dans l'anisole, à 150°C pendant 24h et sous agitation, un alliage Ni₁Fe₁ de structure cfc est formé (FR9) alors que pour des conditions plus douces (100°C, 30 min, sans agitation), un alliage Ni₁Fe₁ de structure Mn-β est obtenu (FR11). Ainsi, deux alliages de structure/arrangement différents sont obtenus en partant de précurseurs métalliques et solvant identiques mais en variant les conditions de température, durée et agitation. Malgré l'absence d'études complémentaires, on peut supposer que les cinétiques de décomposition/réduction des précurseurs métalliques qui varient en fonction des conditions de synthèse ont une influence majeure sur la structure finale de l'alliage Ni₁Fe₁. Sachant que la structure polytétraédrique est proche d'un « random packing of atoms », souvent observé sous conditions cinétiques et que le cfc est plus en accord avec la thermodynamique, logiquement l'empilement cfc est atteint lorsque la température est plus élevée et les NPs plus grosses. Il aurait pu être intéressant de rallonger le temps de réaction ou bien de soumettre FR11 à 150°C pour voir s'il évolue vers un matériau cfc.

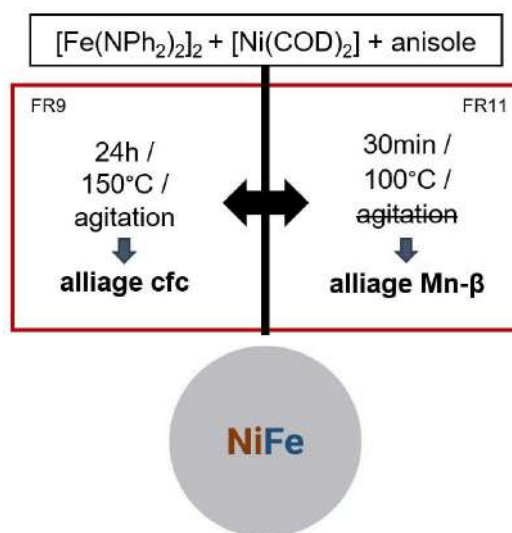


Fig. 50 : Comparaison des systèmes de NPs NiFe₁, FR9 et FR11, et schéma d'une nanoparticule issue des conclusions faites sur les références FR9 et FR11.

Par ailleurs, le complexe $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ présente une cinétique de réduction/décomposition plus proche de celle du complexe $\text{Ni}(\text{COD})_2$ que le complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ (FR1). Cette différence a une influence sur l'ordre chimique au sein des NPs NiFe : avec le complexe de Fe diphénylamido, un alliage est formé alors qu'avec le complexe de Fe silylamido, il y a ségrégation entre les atomes de Ni et de Fe, le Ni étant situé préférentiellement au cœur et le Fe en surface. Cette ségrégation résulte de la formation plus rapide de germes de Ni sur lesquels le Fe se dépose. Par conséquent le choix du précurseur est un autre paramètre permettant de contrôler l'ordre chimique au sein des NPs NiFe.

A la suite de cette étude sur la composition Ni₁Fe₁, la composition Ni₂Fe₁ a également été testée, dans les mêmes conditions que pour les systèmes FR9 et FR10, conduisant au même résultat, c'est-à-dire, la formation d'un alliage Ni₂Fe₁ de structure cfc (décrit en détails en Annexe 2).

Le tableau 10 récapitule les principales caractéristiques des systèmes NiFe synthétisés en une étape dans les Parties I et II de ce chapitre. La Partie III visera l'obtention de l'ordre chimique inverse, c'est-à-dire la formation de NPs avec une surface riche en Ni en partant de germes de Fe préformés.

Tab. 10 : Résultats obtenus pour l'approche en une étape de la synthèse de NPs NiFe.

Référence	Composition	Précurseur de Ni	Précurseur de Fe	Stabilisant	Solvant	Température	Durée	Taille de NPs (nm)	Composition en métaux (wt. %)	Structure
FR1	Ni1Fe1 Ni _{0,52} Fe _{0,48}	[Ni(COD) ₂]	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ }	HDA	Anisole	150°C	36h	2,9 ± 1,2	Ni : 26,2 / Fe : 22,9 → NiFe : 49,1	Ségrégation cœur Ni cfc – coquille Fe Mn-β
FR3	Ni1Fe1 Ni _{0,52} Fe _{0,49}				Mésitylène			Cristallites : > 4	Ni : 47,9 / Fe : 44,6 → NiFe : 92,5	Ségrégation cœur alliage NiFe cfc – coquille Fe amorphe
FR5	Ni2Fe1 Ni _{0,69} Fe _{0,31}				Anisole			3,7 ± 0,9	Ni : 25,0 / Fe : 10,9 → NiFe : 35,9	Ségrégation cœur Ni cfc – coquille Fe Mn-β + alliage NiFe cfc entre les 2 parties
FR7	Ni1Fe9 Ni _{0,09} Fe _{0,91}		-	Mésitylène	72h		1,4 ± 0,4	Ni : 5,3 / Fe : 51,9 → NiFe : 57,2	Alliage polytétraédrique Mn-β	
FR9	Ni1Fe1 Ni _{0,52} Fe _{0,48}			Anisole	24h		Cristallites : 3,5 – 4 NPs : 100 – 800	-	Alliage cfc	
FR10	Ni1Fe1 Ni _{0,51} Fe _{0,49}			Mésitylène				-		
FR11	Ni1Fe1 Ni _{0,52} Fe _{0,48}			Anisole	100°C	30 min	1,3 ± 0,5	Ni : 18,0 / Fe : 15,6 → NiFe : 33,6	Alliage polytétraédrique Mn-β	
FR13*	Ni2Fe1 Ni _{0,68} Fe _{0,32}			Mésitylène	150°C	24h	Cristallites : 5 NPs : 100 – 800	-	Alliage cfc	
FR14*								-		

* échantillon présenté en Annexe 2.

III – Synthèse de NPs NiFe en deux étapes

Il est à noter que faute de temps, les travaux effectués dans le but d'obtenir des NPs avec une surface enrichie en Ni sont assez succincts et les résultats encore très préliminaires.

Dans les parties précédentes, nous avons testé l'emploi de deux précurseurs de Fe différents afin d'obtenir des NPs NiFe en une seule étape. En association avec le complexe $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ comme source de Ni, les complexes $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$, ont été testés successivement et ont conduit respectivement à des NPs ségréguées ayant une surface enrichie en Fe, ou des NPs d'alliage. Dans l'objectif d'inverser l'ordre chimique pour disposer de NPs avec le Fe au cœur et le Ni en surface, cette Partie III aura pour but de tester la technique dite « templated » ou « seed-mediated-growth », technique en deux étapes dite croissance à partir de germes. La première étape consistera à former des NPs monométalliques de Fe, et la deuxième à déposer le Ni à leur surface par réaction entre le précurseur de Ni et les NPs de Fe préformées (Fig. 51). Il est à noter que le Ni étant plus actif que le Fe dans les applications ciblées, des NPs présentant une surface enrichie en Ni sont a priori plus intéressantes.

Les NPs de Fe qui seront utilisées comme germes pour le dépôt du Ni ont été obtenues par hydrogénation du complexe $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ dans l'anisole pendant 48h à 150°C, synthèse publiée en collaboration avec Haim et coll.¹⁸ et décrite en Annexe 1 (FR_Fe). Ces germes sont caractérisés par une taille moyenne de $1,6 \pm 0,6$ nm et une structure polytétraédrique. Hormis les ligands issus du précurseur (HMDS ou dérivés), aucun stabilisant n'est ajouté au milieu réactionnel pour faciliter le dépôt des atomes de Ni sur la surface des NPs de Fe.

Dans un premier temps, les mêmes précurseurs métalliques qu'en Partie I, le $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ et le $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ seront utilisés, avec ou sans hexadécylamine. L'avantage de ce précurseur de Ni est que le Ni est au nombre d'oxydation 0, ce qui exclut tout risque de transmétallation par réaction d'oxydo-réduction entre le précurseur de Ni et les germes de Fe. Seul l'anisole sera étudié comme solvant de réaction en raison de son influence potentielle sur la stabilisation des NPs, comme discuté précédemment. Dans un second temps, un nouveau précurseur de Ni sera testé.

En raison de l'utilisation de la HDA comme stabilisant ajouté pour la réaction chimique entre les germes de Fe et le précurseur de Ni pendant cette étude, un test sur la stabilité des germes de Fe en présence de HDA a été réalisé avec succès, il se trouve dans l'Annexe 1. Toutefois, une part importante de HDA est confirmé sur les NPs de Fe après le test ce qui pose les questions suivantes : la HDA va-t-elle rentrer en compétition avec les atomes de Ni en surface des NPs de Fe ? Ou va-t-elle plutôt aider les atomes de Ni à se déposer sur la surface des NPs de Fe ?

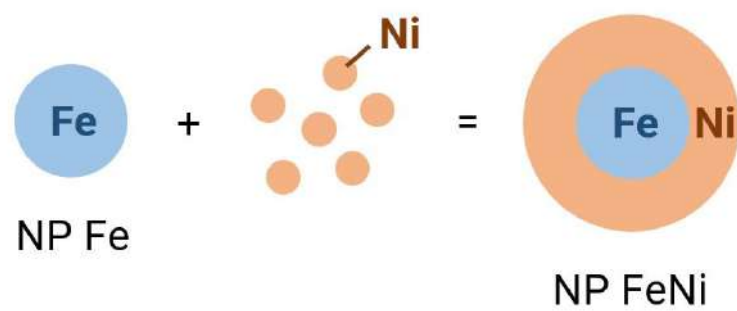


Fig. 51 : Schéma d'une nanoparticule cœur-coquille FeNi selon les résultats attendus.

III – 1 – A partir des précurseurs : $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$

La synthèse en deux étapes de NPs de NiFe à partir des précurseurs $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ & $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ comprend une 1^{ère} étape qui est identique à la synthèse FR_Fe puis une 2^{nde} étape en présence du précurseur de Ni, le $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, et de HDA (Fig. 52). Les conditions expérimentales de la 2^{nde} étape sont inspirées des travaux de Cordente et coll.⁸, Zaramello et coll.³² et Costa et coll.³³ pour la synthèse de NPs monométalliques de Ni, synthèses également reproduites pendant ce travail de thèse pour disposer de références de Ni en catalyse (*cf.* système FR_Ni1 décrit en Annexe 1). Le choix d'abaisser la température à 50°C au lieu de 70°C comme rapporté pour les synthèses de NPs de Ni, avait pour but de ralentir la décomposition du précurseur de Ni afin de limiter la nucléation homogène du Ni au profit de la nucléation hétérogène, c'est-à-dire favoriser le dépôt du Ni en surface des NPs de Fe. La quantité de 0,5 éq. mol. d'hexadécylamine par rapport au Fe a été choisie dans le même but : éviter de former des NPs monométalliques de Ni, celles-ci ayant besoin d'une quantité importante de HDA dans l'anisole pour être stabilisées (*cf.* Annexe 1).

Plusieurs ratios Ni/Fe ont été testés, en veillant à avoir une quantité de Ni inférieure à celle de Fe, afin de favoriser le dépôt du Ni sur la surface des NPs de Fe et d'éviter la formation de NPs de Ni monométalliques. Ainsi, 0,5 (puis 0,25 et 0,11) éq. molaire de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ par rapport au Fe ont été utilisés pour cibler respectivement les ratios Ni/Fe de 1/2 (FR15), 1/4 (FR16), et 1/9 (FR17) dans le matériau final (Fig. 52).

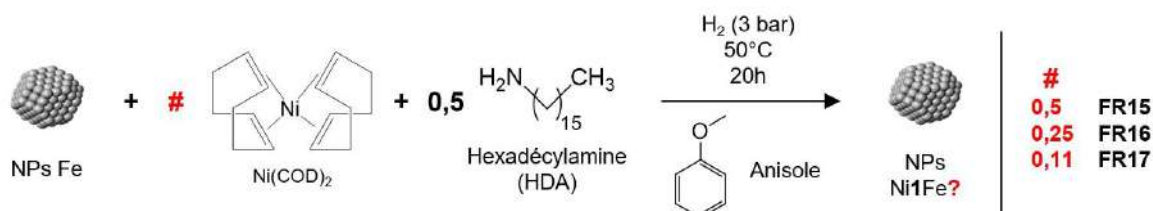


Fig. 52 : Synthèse en deux étapes de NPs NiFe ratios Ni/Fe ; Le coefficient stœchiométrique # correspond à 0,5 pour Ni1Fe2 (FR15), 0,25 pour Ni1Fe4 (FR16) et 0,11 pour Ni1Fe9 (FR17). La première étape étant décrite Fig. 1, Annexe 1.

L'étude par MET (Fig. 53 et 54) montre que les NPs obtenues pour chacun de ces systèmes sont principalement de forme sphérique, de taille très proche de celle des NPs de Fe initiales. Pour FR15 (Fig. 53a) et FR17 (Fig. 53b), une autre population de NPs, plus grosses, de formes variées est également observée. L'analyse STEM-EDX pour FR15 montre qu'elles sont composées principalement d'atomes de Ni. Nous supposons par analogie qu'il en est de même pour les grosses particules observées sur les clichés de FR17. Ces deux systèmes sont donc hétérogènes. Donc, malgré des conditions douces de synthèse, la nucléation homogène du Ni n'a pas pu être évitée et ce même lorsque des quantités très faibles de Ni sont introduites (ratio Ni1Fe9, FR17).

De façon surprenante, pour FR16 (Fig. 54), que ce soit en microscopie haute ou basse résolution, aucun objet s'apparentant à des grosses NPs de Ni a été observé. Nous avons donc poussé l'investigation de ce système pour la formation de NPs de composition Ni1Fe4.

De façon surprenante, la taille moyenne des NPs de FR16 est de $1,4 \pm 0,4$ nm, identique à la taille des NPs de Fe initiales de $1,3 \pm 0,4$ nm (Fig. 54a) compte tenu des incertitudes de mesure.

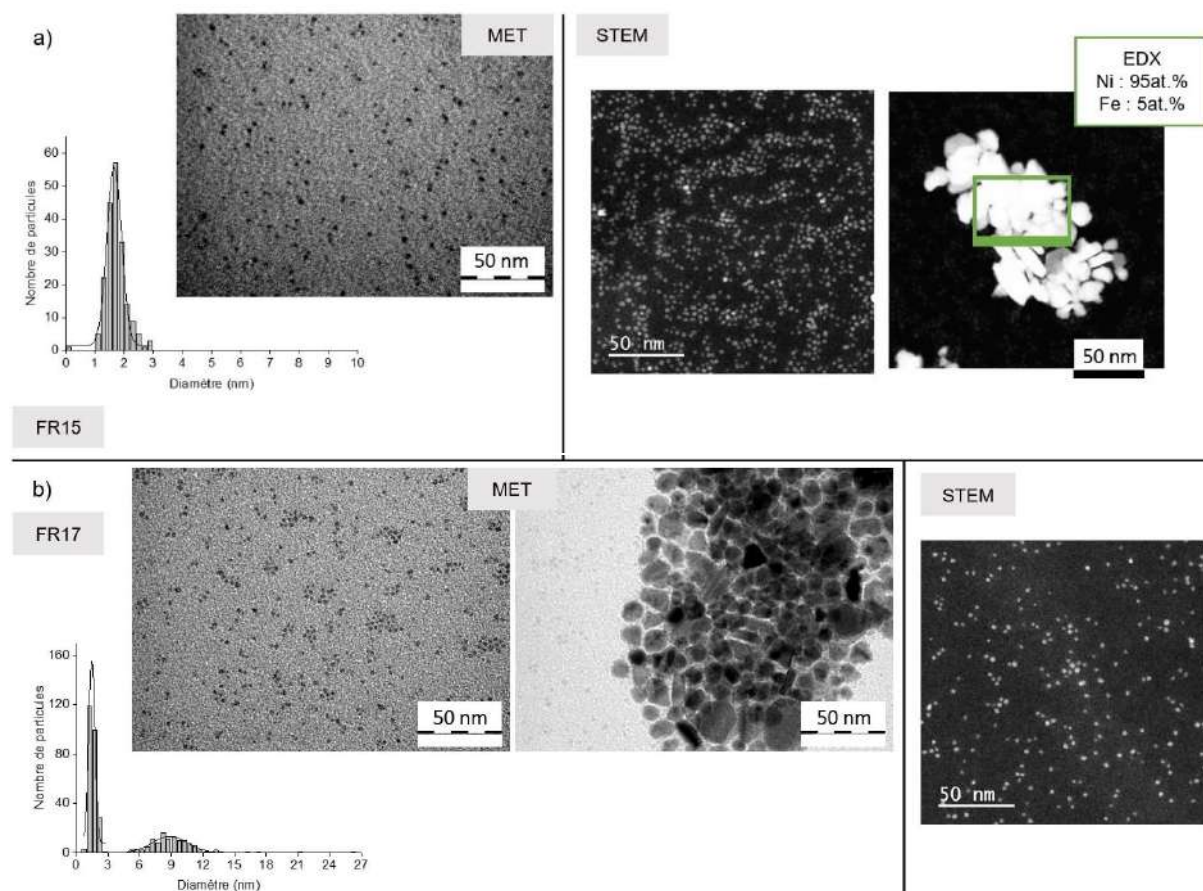


Fig. 53 : Clichés MET basse résolution et STEM haute résolution des systèmes a) FR15 et b) FR17.

L'étude EDX des NPs de FR16 (Fig. 54c-d), indique une composition locale moyenne de 13% de Ni et 87% de Fe, différente du ratio 1/4 attendu ($\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$). Ceci est confirmé par l'analyse macroscopique ICP-OES qui donne une composition $\text{Ni}_{08}\text{Fe}_{92}$. A noter qu'aucun lavage n'a été effectué sur la solution homogène noire obtenue en fin de synthèse. Que le précurseur de Ni ne soit pas totalement décomposé ne permet pas d'expliquer la faible quantité de Ni par rapport au ratio attendu.

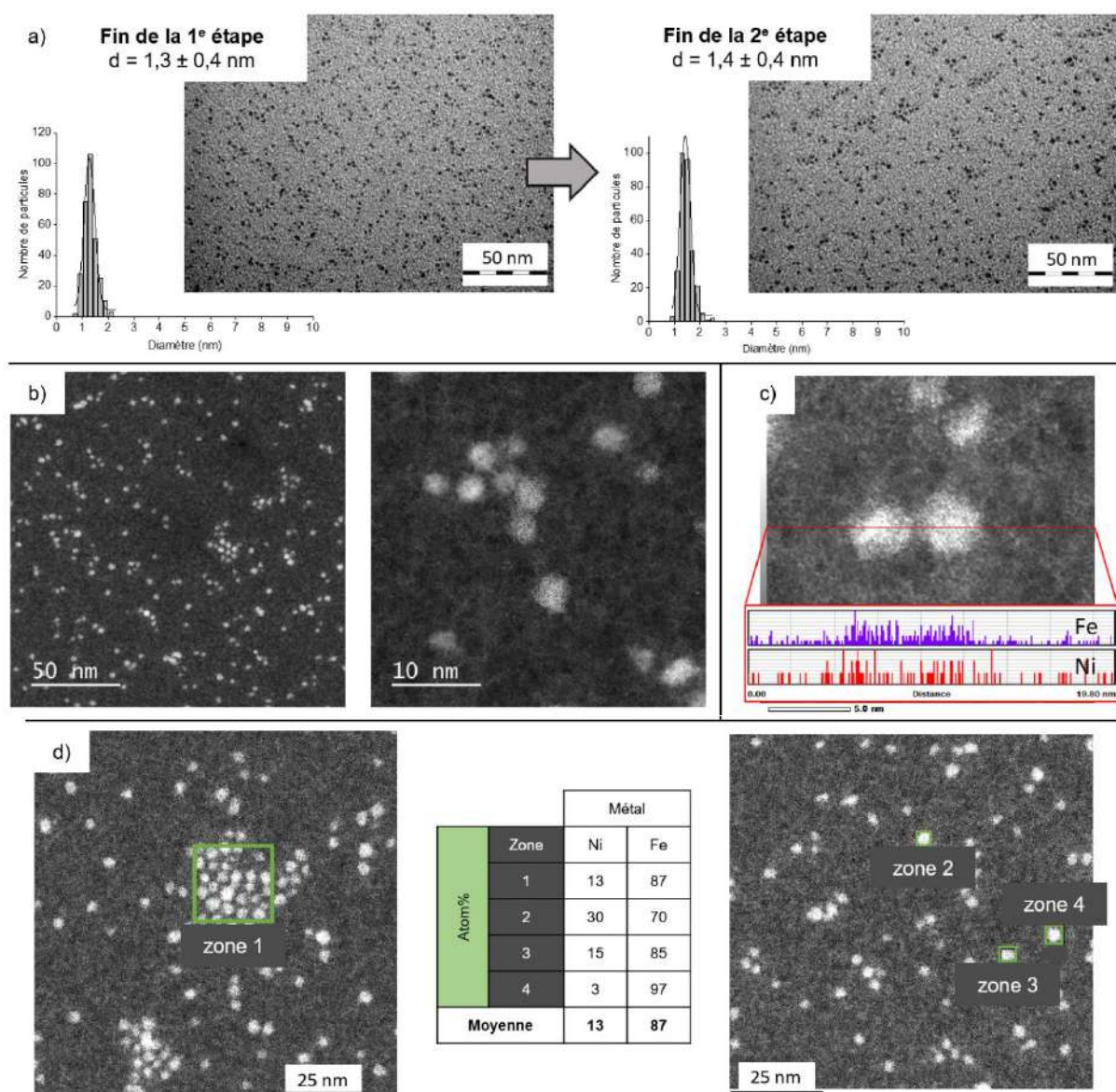


Fig. 54 : Clichés du système FR16 a) MET basse résolution (sur le brut de synthèse pour le cliché en fin de 1^{re} étape) et b-d) STEM haute résolution avec analyse EDX sur une ligne (c) et sur un ensemble de NPs (d).

Compte tenu de la viscosité du produit obtenu après évaporation du solvant, il a été impossible de le conditionner en capillaire, l'étude structurale a donc été conduite après son dépôt sur silice. Sur la Figure 55, dans l'espace réciproque, le profil de FR16 est très proche de celui des NPs de Fe initiales (et de la référence Fe Mn- β , avec de larges signaux typiques de cette structure). La formation de NPs riches en Ni impliquerait la présence de pics caractéristiques de la structure cfc, ce qui semble ne pas être le cas ici (aucun pic à 23°C notamment). Dans l'espace réel, la contribution du modèle Mn- β est très marquée. En première analyse, le pic à 0,3 nm est attribué à une légère oxydation du matériau pouvant résulter du dépôt sur la silice (voir étude d'oxydation au Chapitre IV), plutôt qu'à la présence de sites octaédriques du modèle cfc (0,3 nm).

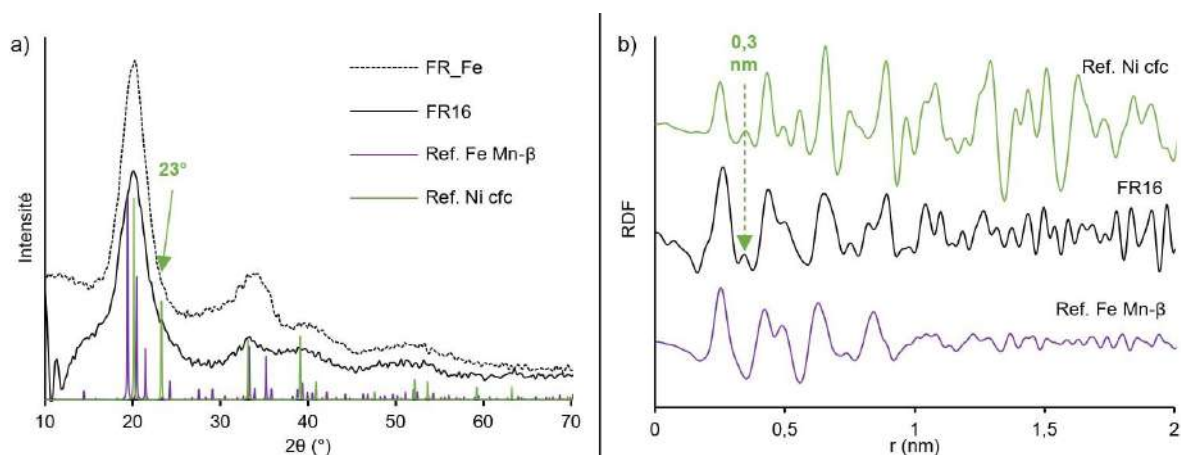


Fig. 55 : Analyse WAXS de FR16 dans a) l'espace réciproque, en comparaison des références Ni cfc (PDF-04-010-6148) et Fe Mn-β (ICSD - 163412), et b) l'espace réel (RDF), en comparaison de la référence Ni NPs cfc et du cluster modèle Fe Mn-β.

Sur la base de ces résultats, il est difficile de conclure quant au dépôt de Ni sur la surface des NPs de Fe. Les résultats de MET et WAXS semblent aller dans le sens de la formation de NPs de NiFe avec un arrangement polytétraédrique, mais la composition finale pose question.

III – 2 – A partir des précurseurs : $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$ & $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$

Un autre précurseur de Ni, le bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Ni (II), $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$ (Tab. 11a) a été testé.

Une étude de sa réactivité sous dihydrogène sera en premier lieu discutée puis les résultats sur la synthèse en deux étapes à l'aide de ce nouveau précurseur seront exposés.

Tab. 11 : Formules topologiques des molécules d'intérêt de la Partie III – 2.

Précurseur de Ni bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Ni (II) $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$	Adduit zwitterion imidazolium — amidinate $\text{ICy}-(\text{Ar})\text{NCN}$ avec Ar : Ph, p-toluène, p-méthoxybenzène, p-chlorobenzène	Ligand : diamine N,N'-diisopropylethane-1,1-diamine (DIEDA)	Ligand : amidine N,N'-diisopropylacetamidine (DIPAA)
a) 	b) 	c) 	d)

III – 2 – 1 – Utilisation du complexe $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$ pour la synthèse de NPs de Ni

Ce complexe a peu été utilisé pour la synthèse de NPs (Tab. 11a), et le plus souvent en milieu liquide ionique (celui-ci jouant le rôle de solvant et de stabilisant simultanément) dans des conditions de décomposition thermique induite par micro-onde^{57,58}. Les NPs obtenues sont de forme sphérique, de taille proche de 10 nm, et de structure hexagonale compacte.

Toutefois, ce complexe amidinate de Ni est intéressant de part le ligand amidinate qu'il contient. Ce ligand est capable de se lier à la surface des NPs via ses deux atomes d'azote et ainsi de les stabiliser, comme rapporté lors de l'utilisation de cet amidinate couplé à un composé imidazolium, formant un zwitterion (Tab. 11b). La synthèse de NPs de Ni⁵⁹ et de Pt⁶⁰ en utilisant ce ligand montre que de petites NPs sphériques, de taille *ca.* 2 nm, sont formées (3 bar d' H_2 , THF, 70°C, 48h pour le Ni et à TA pendant 2h pour le Pt).

Un autre travail, sur la synthèse de NPs de cuivre cette fois-ci, à partir d'un précurseur de Cu amidinate, démontre l'intérêt de la diamine libérée dans le milieu réactionnel pour la stabilisation des NPs de Cu, en plus de l'addition de HDA⁶¹. De petites NPs sphériques de Cu sont synthétisés, de taille *ca.* 7 nm, avec une distribution en taille qui s'affine en fonction de la quantité de HDA ajoutée au milieu réactionnel (de $\sigma = 1,8$ nm pour 0,1 eq de HDA à $\sigma = 0,9$ nm pour 0,5 eq de HDA).

L'amidinate $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$, peut donc être une alternative intéressante au $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, pour la formation de NPs de Ni. La forme hydrogénée de ce ligand, la N,N'-diisopropylethane-1,1-diamine (Tab. 11c) devrait pouvoir stabiliser les NPs, contrairement au cyclooctane issu de l'hydrogénation du complexe $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$.

Comme indiqué au Chapitre I, ce précurseur a déjà été utilisé avec succès par De Masi et coll.⁴³ pour le dépôt de Ni en surface de NPs de NiFe. Celles-ci étaient de grande taille ($17,3 \pm 2,2$ nm) par rapport aux NPs de Fe utilisées comme germes dans notre étude (FR_Fe), et leur état de surface était potentiellement composé d'HMDS issu du précurseur de Fe, de diamine issue du précurseur de Ni et d'acide palmitique ajouté comme stabilisant.

Comme nous avons cherché à éviter l'utilisation d'acide carboxylique comme stabilisant, qui donnait des résultats peu reproductibles pour la synthèse de NPs NiFe de très faible taille (*cf.* Partie I), nous avons repris l'étude de la réactivité du complexe amidinate sous dihydrogène seul ou en présence de HDA.

En l'absence de stabilisant, l'hydrogénation de l'amidinate de Ni(II) sous 3 bar de dihydrogène, dans l'anisole à température ambiante et pendant 6h (FR18 ; Fig. 56a) conduit non pas à la diamine présentée ci-dessus (Tab. 11c) mais à la N,N'-diisopropylacetamidine (Tab. 11d) (dont la présence est attestée par analyse CPG-MS du surnageant ; *cf.* Fig. 58c), et celle-ci ne suffit pas à stabiliser des NPs de Ni. En effet, en fin de réaction, seul un dépôt métallique est observé sur le barreau aimanté (au repos). Une dispersion partielle a pu être obtenue par agitation manuelle du milieu réactionnel ce qui a permis de réaliser une analyse MET après dépôt sur une grille : de gros objets sphériques sont observés, de taille ≤ 500 nm (Fig. 56c). Le surnageant à ce stade est violet attestant de la présence résiduelle d'un complexe de Ni en solution (Fig. 56b) (différent de l'amidinate qui lui est marron).

Sachant que la réaction de décomposition du complexe amidinate se déroulera *in fine* en présence de NPs de Fe, et donc de ligand HMDS formé lors de leur synthèse, la réaction décrite ci-dessus a été conduite en présence de 8 éq. /Ni de ligand HMDS (FR19), mimant le ratio attendu lors de la formation de NPs NiFe de composition Ni1Fe4. Un résultat identique à celui de la réaction sans HMDS (FR18) est obtenu avec dépôt d'un solide sur le barreau aimanté (au repos). Une dispersion partielle est là encore obtenue par agitation manuelle du milieu réactionnel, dont une fraction a pu être déposée sur une grille de MET : comme pour FR18, de gros objets sphériques sont observés, de taille inférieure ≤ 500 nm (Fig. 56d).

L'étude WAXS montre la structure cfc caractéristique du Ni métallique pour les deux systèmes, FR18 et FR19.

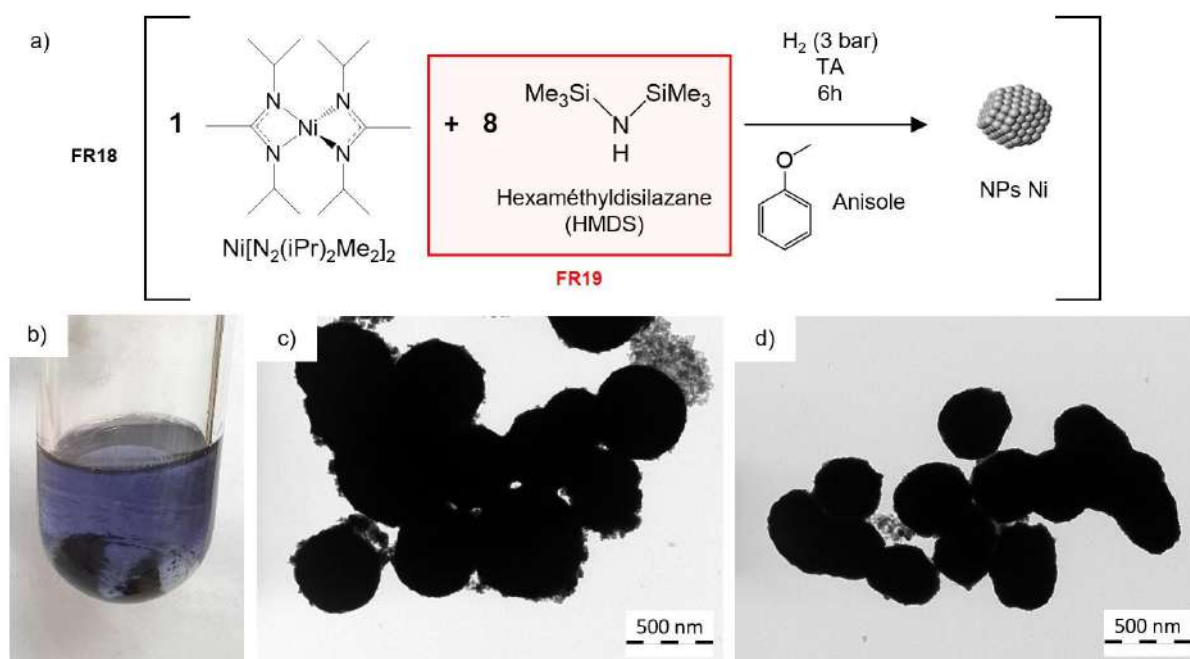


Fig. 56 : a) Synthèse de NPs de Ni, pour les systèmes FR18 et FR19 ; b) FR18 : cliché du milieu réactionnel en fin de synthèse, sur le brut de synthèse ; clichés MET du solide obtenu en fin de synthèse pour FR18 (c) et FR19 (d).

La réactivité du complexe amidinate a ensuite été étudiée en présence de HDA. Les conditions choisies sont adaptées de celles utilisées pour la formation de NPs de Ni à partir du $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, à savoir dans l'anisole, à 70°C , pendant 24h, sous 3 bar d' H_2 . Mais ici, contrairement à FR_Ni1 qui utilisait 5 éq. de HDA (cf. Annexe 1), seulement 1 éq. de HDA a été introduit dans le milieu réactionnel (Fig. 57), sur la base des travaux de Barrière et coll. (FR_Ni3).⁶¹

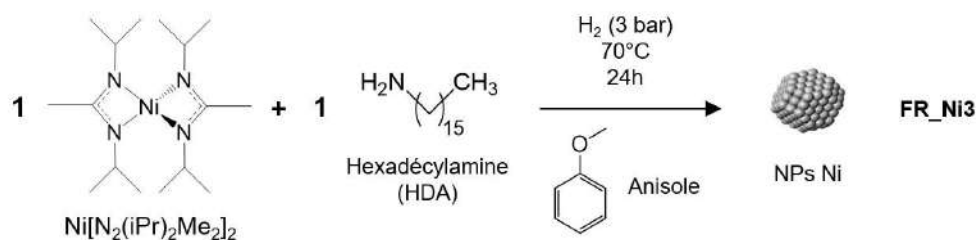


Fig. 57 : Schéma de synthèse de NPs de Ni en présence de HDA à partir du complexe $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2$, échantillon FR_Ni3.

Des NPs quasi sphériques, de taille moyenne $6,8 \pm 2,2$ nm (étude MET) et de structure cfc (étude WAXS), ont été synthétisées avec succès (Fig. 58a-b). Cet échantillon a donc servi de référence pour le Ni en structure cfc pour toutes les analyses WAXS dans l'espace réel (RDF) rapportées dans ce manuscrit. La N-N'-diisopropylacetimidamide, a été identifiée par l'analyse CPG-SM du milieu réactionnel en fin de synthèse (signal * **bleu** correspondant à une masse molaire de 142 g/mol). Un pic attribué à la HDA est également identifié (Fig. 58c).

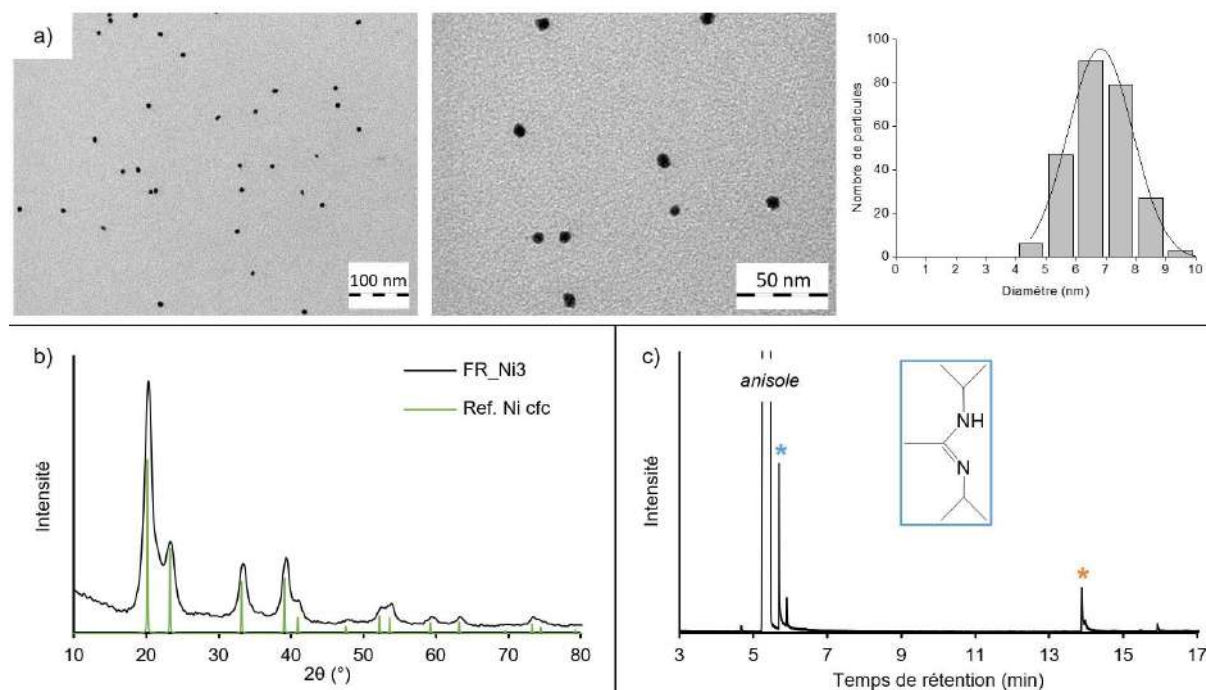


Fig. 58 : a) cliché MET des NPs de Ni FR_Ni3 pour différents grandissements, avec le tracé de sa distribution en taille ; b) analyse WAXS de FR_Ni3 dans l'espace réciproque et comparaison avec la référence Ni cfc (PDF-04-010-6148) ; c) analyse CPG-SM du milieu réactionnel de FR_Ni3 (pic de rétention de la * HDA et de la * N-N'-diisopropylacetimidamide).

A noter que la couleur marron des solutions du complexe de Ni amidinate dans l'anisole, le toluène ou le pentane, vire au rose lors de l'ajout de HDA (elle-même incolore). Ce changement de couleur est le signe de la formation d'un nouveau complexe de Ni. Une étude par spectrophotométrie UV-visible a été réalisée afin d'estimer la stœchiométrie de la réaction, en supposant qu'un seul complexe se forme. La Figure 59 présente les spectres obtenus pour différents ratios $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2/\text{HDA}$. L'évolution des spectres montre qu'un ratio 1/1 suffit à consommer l'amidinate de Ni(II) et à former le nouveau complexe, repéré par son maximum d'absorption à 530 nm.

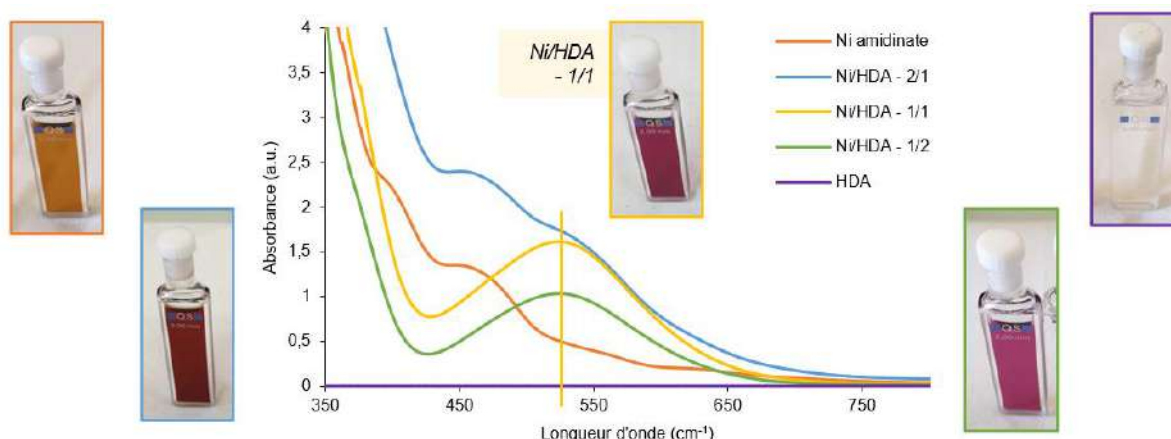


Fig. 59 : Spectres UV-visible des solutions obtenues pour différents ratios $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{Me}_2]_2/\text{HDA}$.

La HDA joue donc un rôle essentiel, dans la stabilisation des NPs de Ni mais influe aussi sur le chemin réactionnel en réagissant avec le précurseur de Ni au départ de la synthèse des NPs.

III – 2 – 2 – Synthèse de NPs NiFe en présence d'hexadécylamine

Compte tenu des bons résultats obtenus pour les systèmes FR16 et FR_Ni3, tous deux synthétisés en présence de HDA, l'utilisation du complexe de Ni amidinate pour la synthèse de NPs de NiFe en deux étapes a d'abord été évaluée dans les conditions de la synthèse FR16 (Partie III – 1). Le ratio Ni/Fe est ici de 1/4. Le système obtenu se nomme FR20 et le schéma de synthèse est présenté en Figure 60.

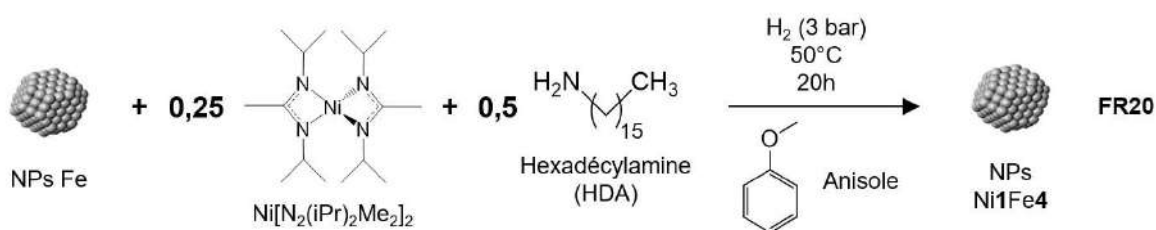


Fig. 60 : Synthèse de NPs de NiFe de ratio Ni/Fe 1/4 à partir de l'amidinate de Ni (FR20), la première étape étant décrite Fig. 1, Annexe 1.

Les clichés MET montrent deux populations de NPs : des petites ayant une taille proche de celle des NPs monométalliques de Fe initiales ($1,6 \pm 0,4$ nm), et des plus grosses (supérieure à 3 nm) (Fig. 61a). L'analyse STEM-EDX confirme l'hétérogénéité de ce système, composé de NPs de Ni de ressemblant à celles du système FR_Ni3, et des NPs de Fe de départ (Fig. 61b), preuve que la nucléation homogène (un seul métal par NP) prévaut dans ces conditions. La persistance des NPs de Fe en présence de l'amidinate de Ni permet d'exclure toute réaction de transmétallation dans les conditions de synthèse utilisées.

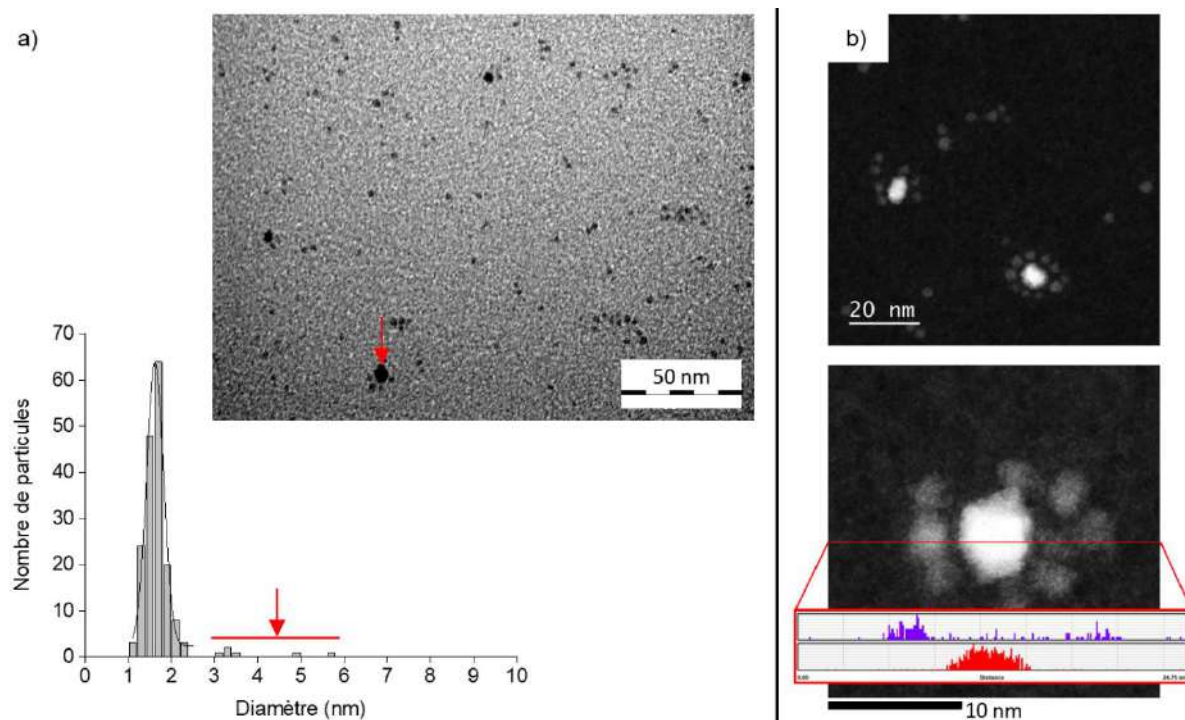


Fig. 61 : Système FR20 : a) clichés MET avec distribution en taille et pointage par une flèche rouge d'une des grosses particules mesurées ; b) clichés STEM avec analyse de composition par EDX sur une ligne de NPs (violet = Fe, rouge = Ni).

Abaissier la température de 50°C à 30°C, puis à TA ne permet pas de limiter la nucléation homogène puisque les clichés MET obtenus montrent toujours les mêmes deux populations de NPs (Fig. 62).

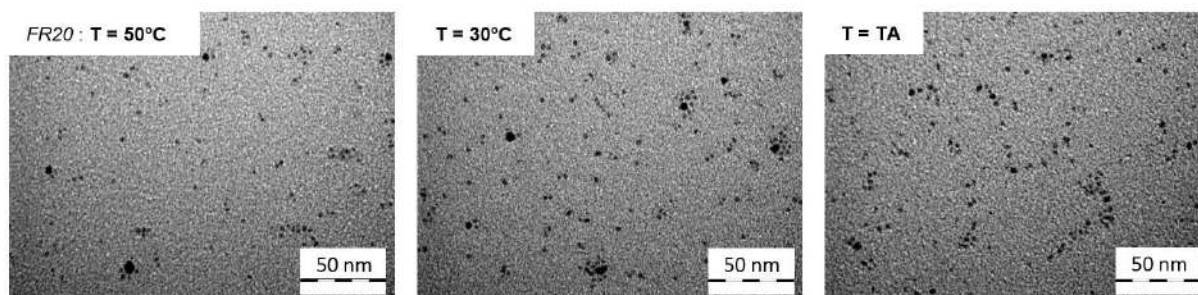


Fig. 62 : Clichés de MET pour des synthèses similaires à FR20, mais à des températures différentes : 50°C, 30°C et TA.

L'explication la plus probable est que la surface des NPs de Fe est trop encombrée pour que la nucléation hétérogène puisse avoir lieu, probablement en raison de la présence de HDA. Nous avons alors réalisé un essai en l'absence de HDA quitte à ce que les NPs finales soient moins stables en solution.

III – 2 – 3 – Synthèse de NPs NiFe en l'absence d'hexadécylamine

Les conditions ont été choisies sur la base des résultats obtenus pour FR18 et FR19 : à savoir une réaction conduite sous 3 bar d'H₂, à température ambiante, pendant 6h (Fig. 63, système FR21).

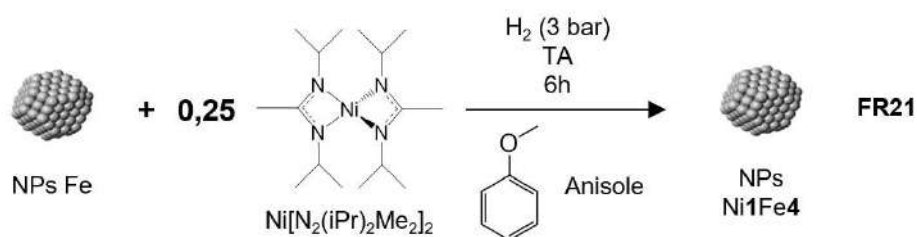


Fig. 63 : Synthèse de NPs de NiFe de ratio Ni/Fe 1/4 à partir de l'amidinate de Ni (FR21) sans ajout de stabilisant, la première étape étant décrite Fig. 1, Annexe 1.

En fin de synthèse, le milieu réactionnel apparaît identique à celui du système FR16, de même ratio Ni/Fe mais synthétisé à partir du $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, en présence de HDA : une solution noire, bien homogène, et après séchage, l'obtention d'un solide visqueux. Des NPs de taille égale à $1,7 \pm 0,4$ nm sont observées sur les clichés de MET. Cette valeur est légèrement supérieure à la taille des NPs de Fe de départ (Fig. 64a). Des amas de NPs apparaissent avec des NPs à plus fort contraste. En microscopie STEM haute résolution, ces mêmes petites NPs sont observées, en présence de gros amas de NPs (Fig. 64b).

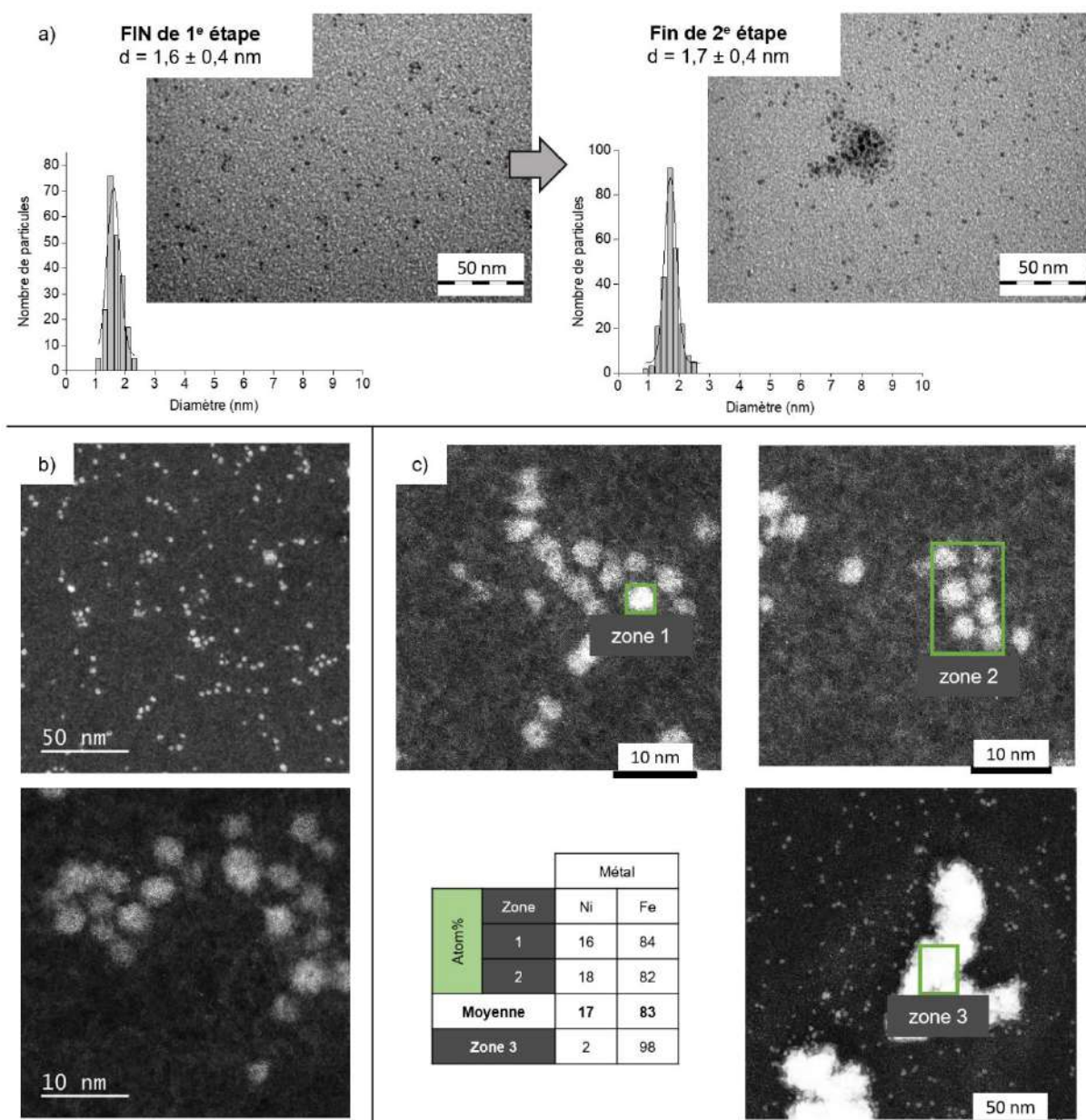


Fig. 64 : Clichés de FR21 : a) MET basse résolution avec distribution en taille (sur le brut de synthèse pour le cliché de la fin de la 1^o étape) ; b) STEM haute résolution, c) couplé à une analyse EDX d'un ensemble de NPs.

Une analyse WAXS a été effectuée sur le système FR21 après dépôt sur silice pour la même raison que FR16 (solide visqueux). Les signatures caractéristiques des structures cfc et polytétraédrique sont clairement observables dans l'espace réciproque (Fig. 65a). Dans l'espace réel, la zone à 0,6-1 nm (rectangle rouge) présente la signature typique de la structure cfc mais, aux petites distances, le profil large s'accorde avec le profil de l'arrangement polytétraédrique (Fig. 65b).

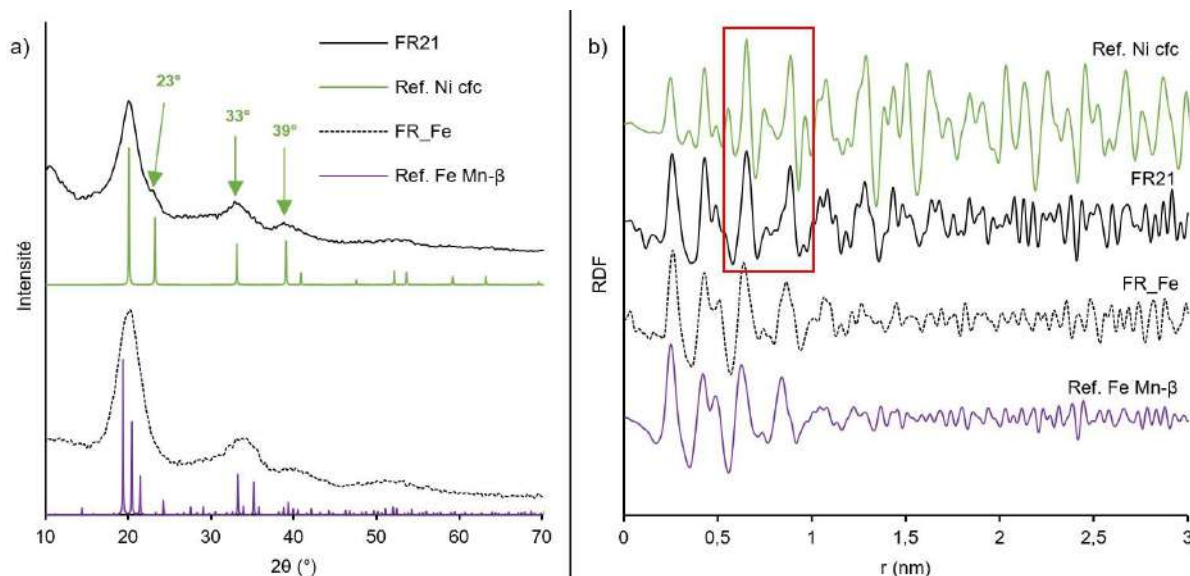


Fig. 65 : Analyse WAXS pour FR21 ; a) dans l'espace réciproque (comparaison aux références Ni cfc (PDF -04-010-6148) et Fe Mn-β (ICSD - 163412)) ; b) dans l'espace réel (comparaison à la référence Ni NPs et au modèle Fe Mn-β).

Combinant les résultats des analyses locales faites en microscopie électronique et les informations statistiques obtenues par WAXS, on identifie plusieurs populations de NPs : des NPs de structure cfc, donc probablement riches en Ni, de taille évaluée, selon la longueur de cohérence extraite sur la RDF, à environ 2nm, qui n'ont pas été détectées en MET, des amas de NPs de Fe (correspondant en première hypothèse aux germes initiaux) et probablement en arrangement polytétraédrique, des NPs de composition proche de Ni₁Fe₄ dont la structure n'est pas établie.

Ce résultat bien qu'insatisfaisant, montre tout de même qu'il est possible de déposer du Ni à la surface des germes de Fe. L'étude préliminaire menée avec le complexe amidinate de Ni est donc prometteuse et mériterait d'être poursuivie.

Conclusion

Ce Chapitre II a exposé les synthèses réalisées avec succès de trois systèmes de NPs NiFe homogènes et reproductibles. Ces systèmes, de trois compositions différentes (Ni1Fe1, Ni2Fe1, Ni1Fe9), sont constitués de nanoparticules de petites tailles et de forme plus ou moins sphérique, dispersables en solution. Ces trois systèmes ont été conçus en utilisant le couple de précurseurs, $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, et $\text{Ni}(\text{COD})_2$, complexes auparavant utilisés dans l'équipe pour la synthèse de NPs monométalliques de Fe et de Ni ainsi que pour la synthèse de NPs NiFe de composition 1/1. Deux de ces systèmes ont été obtenus dans des conditions similaires, différant seulement par leur composition en métaux : Ni1Fe1 et Ni2Fe1. L'étude structurale approfondie menée sur ces deux systèmes a mis en évidence une même tendance, à savoir la localisation du Fe en surface et du Ni au cœur des NPs. Cet ordre chimique n'est pas surprenant au vu de la forte oxophilie du Fe par rapport au Ni. La troisième composition Ni1Fe9 est de son côté le seul exemple de NPs bimétalliques NiFe adoptant l'arrangement polytétraédrique de type Mn- β , principalement adopté sur des NPs monométalliques de Fe ou de Co. Ces exemples démontrent ainsi les avantages de l'approche organométallique sur le contrôle des paramètres morphologiques, structuraux des NPs, grâce au contrôle des paramètres expérimentaux imposés à la synthèse, dont le solvant.

L'utilisation d'un nouveau précurseur de Fe, le $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$, récemment éprouvé pour la synthèse de NPs de Fe a conduit avec succès à des NPs NiFe d'ordre chimique différent, à savoir des alliages pour les deux compositions testées (Ni1Fe1, Ni2Fe1). Selon les paramètres expérimentaux appliqués, ces alliages présentent soit la structure cfc, soit un arrangement polytétraédrique, avec une influence forte du solvant démontré entre l'anisole et le mésitylène, sur la cinétique de décomposition des précurseurs métalliques et/ou sur la stabilisation des NPs.

Quant à la synthèse de NPs NiFe présentant le Fe au cœur et le Ni en surface, des résultats préliminaires prometteurs ont été obtenus en substituant le $\text{Ni}(\text{COD})_2$ par un amidinate de Ni. Toutefois, la localisation précise des atomes métalliques dans les NPs formées n'est pas encore connue, une difficulté de caractérisation d'autant plus grande qu'il s'agit de NPs de très petites tailles, et contenant une faible proportion de Ni par rapport au Fe. Des études supplémentaires sont donc nécessaires pour compléter ce travail.

Ce travail a nécessité de nombreux essais de synthèse et le recours à de nombreuses techniques de caractérisation pour définir au mieux les caractéristiques des NPs NiFe formées. Il souligne que l'approche organométallique permet la synthèse de NPs NiFe de très petites tailles dont l'ordre chimique peut être modulé en jouant sur les paramètres de synthèse (nature du précurseur, nature du solvant, absence/présence d'un stabilisant additionnel, température, etc.). Les NPs ainsi obtenues peuvent servir de modèles pour des études de catalyse comme il sera décrit dans le Chapitre V. Auparavant, le Chapitre IV traitera de la préparation de catalyseurs à partir des NPs qui ont été décrites dans ce Chapitre III.

Bibliographie

- (1) Margeat, O.; Ciuculescu, D.; Lecante, P.; Respaud, M.; Amiens, C.; Chaudret, B. NiFe Nanoparticles: A Soft Magnetic Material? *Small* **2007**, *3* (3), 451–458. <https://doi.org/10.1002/sml.200600329>.
- (2) Wang, H.; Li, J.; Kou, X.; Zhang, L. Synthesis and Characterizations of Size-Controlled FeNi₃ Nanoplatelets. *Journal of Crystal Growth* **2008**, *310* (12), 3072–3076. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.015>.
- (3) Suh, Y. J.; Jang, H. D.; Chang, H.; Kim, W. B.; Kim, H. C. Size-Controlled Synthesis of Fe–Ni Alloy Nanoparticles by Hydrogen Reduction of Metal Chlorides. *Powder Technology* **2006**, *161* (3), 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.11.002>.
- (4) Ge, F.; Chen, L.; Ku, W.; Zhu, J. Structural and Magnetic Properties of Carbonyl Fe–Ni Nanometer Particles. *Nanostructured Materials* **1997**, *8*(6), 703–709. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00217-1).
- (5) Shafi, K. V. P. M.; Gedanken, A.; Goldfarb, R. B.; Felner, I. Sonochemical Preparation of Nanosized Amorphous Fe–Ni Alloys. *Journal of Applied Physics* **1997**, *81* (10), 6901–6905. <https://doi.org/10.1063/1.365250>.
- (6) Dumestre, F.; Martinez, S.; Zitoun, D.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Respaud, M.; Serres, A.; Benfield, R. E.; Amiens, C.; Chaudret, B. Magnetic Nanoparticles through Organometallic Synthesis: Evolution of the Magnetic Properties from Isolated Nanoparticles to Organised Nanostructures. *Faraday Discussions* **2004**, *125*, 265–278. <https://doi.org/10.1039/b303376g>.
- (7) Snovski, R.; Grinblat, J.; Sougrati, M.-T.; Jumas, J.-C.; Margel, S. Synthesis and Characterization of Iron, Iron Oxide and Iron Carbide Nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, *349*, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.08.043>.
- (8) Cordente, N.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. Chemisorption on Nickel Nanoparticles of Various Shapes: Influence on Magnetism. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (10), 6358–6365. <https://doi.org/10.1063/1.1621081>.
- (9) Margeat, O.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Respaud, M. Synthesis of Iron Nanoparticles: Size Effects, Shape Control and Organisation. *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.002>.
- (10) Lacroix, L.-M.; Lachaize, S.; Falqui, A.; Blon, T.; Carrey, J.; Respaud, M.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Margeat, O.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Snoeck, E. Ultrasmall Iron Nanoparticles: Effect of Size Reduction on Anisotropy and Magnetization. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*(7), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2837625>.
- (11) Nowicki, A.; Le Boulair, V.; Roucoux, A. Nanoheterogeneous Catalytic Hydrogenation of Arenes: Evaluation of the Surfactant-Stabilized Aqueous Ruthenium(0) Colloidal Suspension. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2326–2330. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700208>.

- (12) Duval, M.; Navarre, S.; Sagorin, G.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A. Multigram Scale-up of the Selective Hydrogenation of α -Pinene with Ruthenium Nanoparticles in Water. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*(15), 5985–5993. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00650>.
- (13) Zysler, R. D.; Ramos, C. A.; Biasi, E. D.; Romero, H.; Ortega, A.; Fiorani, D. Effect of Interparticle Interactions in (Fe_{0.26}Ni_{0.74})₅₀B₅₀ Magnetic Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, *221*, 37–44. [https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1016/S0304-8853\(00\)00368-1](https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1016/S0304-8853(00)00368-1).
- (14) Krajewski, M.; Tokarczyk, M.; Witecka, A.; Lewińska, S.; Ślawska-Waniewska, A.; Płocińska, M. Towards Magnetic Bimetallic Wire-Like Nanostructures — Magnetic Field as Growth Parameter. *Acta Phys. Pol. A* **2020**, *137*(1), 59–61. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.137.59>.
- (15) Kelsen, V.; Wendt, B.; Werkmeister, S.; Junge, K.; Beller, M.; Chaudret, B. The Use of Ultrasmall Iron(0) Nanoparticles as Catalysts for the Selective Hydrogenation of Unsaturated C–C Bonds. *Chem. Commun.* **2013**, *49*(33), 3416. <https://doi.org/10.1039/c3cc00152k>.
- (16) Amiens, C.; Ciuculescu-Pradines, D.; Philippot, K. Controlled Metal Nanostructures: Fertile Ground for Coordination Chemists. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 409–432. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.013>.
- (17) Margeat, O.; Respaud, M.; Amiens, C.; Lecante, P.; Chaudret, B. Ultrafine Metallic Fe Nanoparticles: Synthesis, Structure and Magnetism. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, *1*, 108–118. <https://doi.org/10.3762/bjnano.1.13>.
- (18) Haim, L.; Robert, F.; Peres, L.; Lecante, P.; Philippot, K.; Poteau, R.; Respaud, M.; Amiens, C. Correlation between Surface Chemistry and Magnetism in Iron Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*(15), 4471–4481. <https://doi.org/10.1039/D1NA00258A>.
- (19) Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*(24), 3736–3738. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991216\)38:24<3736::AID-ANIE3736>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991216)38:24<3736::AID-ANIE3736>3.0.CO;2-E).
- (20) Gomez, S.; Erades, L.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V.; Balmes, O.; Bovin, J.-O. Platinum Colloids Stabilized by Bifunctional Ligands: Self-Organization and Connection to Gold. *Chem. Commun.* **2001**, 1474–1475. <https://doi.org/10.1039/b103781c>.
- (21) Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V. Organometallic Synthesis of Size-Controlled Polycrystalline Ruthenium Nanoparticles in the Presence of Alcohols. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*(2), 118–126. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390017>.
- (22) Lara, P.; Philippot, K.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: A Comparative Study of the Influence of the Stabilizer on Their Characteristics and Reactivity. *ChemCatChem* **2013**, *5*(1), 28–45. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200666>.
- (23) Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Bultó, A. M.; Chaudret, B. Influence of Organic Ligands on the Stabilization of Palladium Nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*(24), 4601–4610. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.006>.

- (24) Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. Shape Control of Platinum Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*(13), 2219–2228. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600633>.
- (25) Cordente, N.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M.-J.; Amiens, C.; Chaudret, B. Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods. *Nano Letters* **2001**, *1* (10), 565–568. <https://doi.org/10.1021/nl0100522>.
- (26) Hafner, J.; Hobbs, D. Understanding the Complex Metallic Element Mn. II. Geometric Frustration in β -Mn, Phase Stability, and Phase Transitions. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (1), 1–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.014408>.
- (27) Respaud, M.; Broto, J. M.; Rakoto, H.; Fert, A. R.; Thomas, L.; Barbara, B.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Osuna, J.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. Surface Effects on the Magnetic Properties of Ultrafine Cobalt Particles. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (5), 2925–2935. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2925>.
- (28) Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (12), 1788–1791. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990614\)38:12<1788::AID-ANIE1788>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990614)38:12<1788::AID-ANIE1788>3.0.CO;2-2).
- (29) Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. Experimental Evidence of Structural Evolution in Ultrafine Cobalt Particles Stabilized in Different Polymers—From a Polytetrahedral Arrangement to the Hexagonal Structure. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*(18), 8137–8145. <https://doi.org/10.1063/1.481414>.
- (30) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 1997.
- (31) Lacroix, L.-M.; Lachaize, S.; Falqui, A.; Respaud, M.; Chaudret, B. Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (2), 549–557. <https://doi.org/10.1021/ja805719c>.
- (32) Zaramello, L.; Albuquerque, B. L.; Domingos, J. B.; Philippot, K. Kinetic Investigation into the Chemoselective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by Ni(0) Nanoparticles. *Dalton Trans.* **2017**, *46*(15), 5082–5090. <https://doi.org/10.1039/C7DT00649G>.
- (33) Costa, N. J. S.; Guerrero, M.; Collière, V.; Teixeira-Neto, É.; Landers, R.; Philippot, K.; Rossi, L. M. Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. *ACS Catal.* **2014**, *4*(6), 1735–1742. <https://doi.org/10.1021/cs500337a>.
- (34) Bradley, J. S.; Tesche, B.; Busser, W.; Maase, M.; Reetz, M. T. Surface Spectroscopic Study of the Stabilization Mechanism for Shape-Selectively Synthesized Nanostructured Transition Metal Colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(19), 4631–4636. <https://doi.org/10.1021/ja992409y>.
- (35) Ramírez-Meneses, E.; Betancourt, I.; Morales, F.; Montiel-Palma, V.; Villanueva-Alvarado, C. C.; Hernández-Rojas, M. E. Superparamagnetic Nickel Nanoparticles Obtained by an Organometallic Approach. *J Nanopart Res* **2011**, *13*(1), 365–374. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0039-7>.

- (36) Gurmen, S.; Ebin, B.; Stopić, S.; Friedrich, B. Nanocrystalline Spherical Iron–Nickel (Fe–Ni) Alloy Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR). *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *480*(2), 529–533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.094>.
- (37) Xu, M. H.; Zhong, W.; Qi, X. S.; Au, C. T.; Deng, Y.; Du, Y. W. Highly Stable Fe–Ni Alloy Nanoparticles Encapsulated in Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *495*(1), 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.121>.
- (38) Wei, X.-W.; Zhu, G.-X.; Zhou, J.-H.; Sun, H.-Q. Solution Phase Reduction to Fe–Ni Alloy Nanostructures with Tunable Shape and Size. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *100*, 481–485. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.01.030>.
- (39) Alruqi, S. S.; AL-Thabaiti, S. A.; Khan, Z. Iron-Nickel Bimetallic Nanoparticles: Surfactant Assisted Synthesis and Their Catalytic Activities. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *282*, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.021>.
- (40) Swartzendruber, L. J. The Fe–Ni (Iron-Nickel) System. *J. Phase Equilib.* **1991**, *12*(3), 288–312. <https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1007/BF02649918>.
- (41) Johnson, E.; Cranshaw, T. E. The Mossbauer Effect in Iron Alloys. *Proc. Phys. Soc* **1963**, *81*(6), 1079–1090. <https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1088/0370-1328/81/6/313>.
- (42) Dederichs, P. H.; Zeller, R.; Akai, H.; Ebert, H. Ab-Initio Calculations of the Electronic Structure of Impurities and Alloys of Ferromagnetic Transition Metals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1991**, *100*, 241–260. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90823-S](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90823-S).
- (43) De Masi, D.; Asensio, J. M.; Fazzini, P.; Lacroix, L.; Chaudret, B. Engineering Iron–Nickel Nanoparticles for Magnetically Induced CO₂ Methanation in Continuous Flow. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*(15), 6187–6191. <https://doi.org/10.1002/anie.201913865>.
- (44) Baletto, F.; Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Montalenti, F.; Mottet, C. Crossover among Structural Motifs in Transition and Noble-Metal Clusters. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*(9), 3856–3863. <https://doi.org/10.1063/1.1448484>.
- (45) Timoshenko, J.; Duan, Z.; Henkelman, G.; Crooks, R. M.; Frenkel, A. I. Solving the Structure and Dynamics of Metal Nanoparticles by Combining X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Atomistic Structure Simulations. *Annual Rev. Anal. Chem.* **2019**, *12*(1), 501–522. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061318-114929>.
- (46) Yancey, D. F.; Chill, S. T.; Zhang, L.; Frenkel, A. I.; Henkelman, G.; Crooks, R. M. A Theoretical and Experimental Examination of Systematic Ligand-Induced Disorder in Au Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles. *Chem. Sci.* **2013**, *4*(7), 2912. <https://doi.org/10.1039/c3sc50614b>.
- (47) Su, X.; Zheng, H.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Pan, A. Preparation of Nanosized Particles of FeNi and FeCo Alloy in Solution. *Journal of Materials Science* **2003**, *38*, 4581–4585. <https://doi.org/10.1023/A:1027350005911>.

- (48) Moghimi, N.; Bazargan, S.; Pradhan, D.; Leung, K. T. Phase-Induced Shape Evolution of FeNi Nanoalloys and Their Air Stability by in-Situ Surface Passivation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*(9), 4852–4858. <https://doi.org/10.1021/jp312391h>.
- (49) Moghimi, N.; Rahsepar, F. R.; Srivastava, S.; Heinig, N.; Leung, K. T. Shape-Dependent Magnetism of Bimetallic FeNi Nanosystems. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (31), 6370–6375. <https://doi.org/10.1039/C4TC00443D>.
- (50) Li, X.-G.; Zhou, H.-J.; Huang, M.-R.; Zhu, M.-F.; Chen, Y.-M. Facile Synthesis and Characterization of the Copolymers and Their Pure Nanoparticles from Aniline with 4-Sulfonic Diphenylamine. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*(13), 3380–3394. <https://doi.org/10.1002/pola.20198>.
- (51) Showkat, A. M.; Cao, X. T.; Kim, D. W.; Islam, M. R.; Lim, K. T. Characterization of Poly(Diphenylamine)-Gold Nanocomposites Obtained by Self-Assembly. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2015**, *77*, 1–8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/77/1/012007>.
- (52) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*(31), 7584–7593. <https://doi.org/10.1021/ja003961m>.
- (53) Liakakos, N.; Cormary, B.; Li, X.; Lecante, P.; Respaud, M.; Maron, L.; Falqui, A.; Genovese, A.; Vendier, L.; Koinis, S.; Chaudret, B.; Soulantica, K. The Big Impact of a Small Detail: Cobalt Nanocrystal Polymorphism as a Result of Precursor Addition Rate during Stock Solution Preparation. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*(43), 17922–17931. <https://doi.org/10.1021/ja304487b>.
- (54) Mathieu, P.; Coppel, Y.; Respaud, M.; Nguyen, Q. T.; Boutry, S.; Laurent, S.; Stanicki, D.; Henoumont, C.; Novio, F.; Lorenzo, J.; Montpeyó, D.; Amiens, C. Silica Coated Iron/Iron Oxide Nanoparticles as a Nano-Platform for T2 Weighted Magnetic Resonance Imaging. *Molecules* **2019**, *24* (24), 1–20. <https://doi.org/10.3390/molecules24244629>.
- (55) Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Shoner, S. C. Three-Coordinate Iron Complexes: X-Ray Structural Characterization of the Iron Amide-Bridged Dimers [Fe(NR₂)₂]₂ (R = SiMe₃, C₆H₅) and the Adduct Fe[N(SiMe₃)₂]₂(THF) and Determination of the Association Energy of the Monomer Fe{N(SiMe₃)₂}₂ in Solution. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(11), 2547–2551. <https://doi.org/10.1021/ic00011a017>.
- (56) Tristany, M.; Chaudret, B.; Dieudonné, P.; Guari, Y.; Lecante, P.; Matsura, V.; Moreno-Mañas, M.; Philippot, K.; Pleixats, R. Synthesis of Ruthenium Nanoparticles Stabilized by Heavily Fluorinated Compounds. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*(15), 2008–2015. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600360>.
- (57) Wegner, S.; Rutz, C.; Schütte, K.; Barthel, J.; Bushmelev, A.; Schmidt, A.; Dilchert, K.; Fischer, R. A.; Janiak, C. Soft, Wet-Chemical Synthesis of Metastable Superparamagnetic Hexagonal Close-Packed Nickel Nanoparticles in Different Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (26), 6330–6340. <https://doi.org/10.1002/chem.201605251>.
- (58) Schütte, K.; Barthel, J.; Endres, M.; Siebels, M.; Smarsly, B. M.; Yue, J.; Janiak, C. Synthesis of Metal Nanoparticles and Metal Fluoride Nanoparticles from Metal Amidinate Precursors in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate. *ChemistryOpen* **2017**, *6* (1), 137–148. <https://doi.org/10.1002/open.201600105>.

- (59) López-Vinasco, A. M.; Martínez-Prieto, L. M.; Asensio, J. M.; Lecante, P.; Chaudret, B.; Cámpora, J.; van Leeuwen, P. W. N. M. Novel Nickel Nanoparticles Stabilized by Imidazolium-Amidinate Ligands for Selective Hydrogenation of Alkynes. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (2), 342–350. <https://doi.org/10.1039/C9CY02172H>.
- (60) Martínez-Prieto, L. M.; Cano, I.; Márquez, A.; Baquero, E. A.; Tricard, S.; Cusinato, L.; del Rosal, I.; Poteau, R.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Cámpora, J.; van Leeuwen, P. W. N. M. Zwitterionic Amidinates as Effective Ligands for Platinum Nanoparticle Hydrogenation Catalysts. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (4), 2931–2941. <https://doi.org/10.1039/C6SC05551F>.
- (61) Barrière, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P. Ligand Effects on the Air Stability of Coppernanoparticles Obtained from Organometallic Synthesis. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*(5), 2279–2285. <https://doi.org/10.1039/C2JM14963J>.

Chapitre IV

Etude de l'évolution des NPs en
fonction de l'environnement

Chapitre IV – Etude de l'évolution des NPs en fonction de l'environnement

Introduction	193
I – Evolution des NPs NiFe sous atmosphère oxydante.....	195
I – 1 – Systèmes Ni1Fe1 et Ni2Fe1	195
I – 2 – Système Ni1Fe9	200
I – 3 – Cas particulier de NPs Ni1Fe1 à partir du précurseur $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$	202
I – 4 – Conclusion	204
II - Etude des NPs NiFe après dépôt sur support	205
II – 1 – NPs synthétisées en présence de HDA : Ni1Fe1@SiO ₂ et Ni2Fe1@SiO ₂	205
II – 2 – NPs synthétisées sans HDA : Ni1Fe9@SiO ₂	209
II – 3 – Conclusion	211
III – Evolution des NPs NiFe supportées sur silice en présence d'air et de dihydrogène.....	212
III – 1 – Exposition à l'air	212
III – 2 – Exposition au dihydrogène.....	218
III – 3 – Conclusion	222
Conclusion	223
Bibliographie	224

Introduction

Les caractéristiques (état d'oxydation, ordre chimique...) des NPs peuvent varier selon l'environnement chimique auquel elles sont exposées ¹⁻⁴. Il convient donc d'étudier l'influence des conditions de mise en œuvre en catalyse (dépôt sur support, atmosphère gazeuse oxydante ou réductrice) et/ou de stockage.

Ce Chapitre IV a donc pour but d'étudier l'évolution des NPs bimétalliques NiFe présentées au Chapitre III en fonction de l'environnement imposé. Seront étudiés les trois systèmes FR1, FR5 et FR7, de compositions respectives Ni1Fe1, Ni2Fe1 et Ni1Fe9 qui ont été obtenus à partir des précurseurs $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ et $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\}_2$. Les NPs Ni1Fe1 obtenues à partir des précurseurs $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ et $[\text{FeN}(\text{Ph}_2)_2]_2$ (FR11) seront également étudiées. Un tableau résumant les résultats issus des analyses rapportées au Chapitre III est exposé ci-après (Tab. 1).

Ainsi, la question de l'évolution des NPs NiFe lors d'une exposition prolongée à l'air sera tout d'abord posée. Ensuite, l'évolution de ces NPs lors de leur dépôt sur silice en atmosphère inerte, sera étudiée. Puis l'effet de leur exposition à l'air et sous une atmosphère diluée de dihydrogène sera étudié en fonction de la température, dans le but de comprendre le comportement des catalyseurs évalués dans la réaction d'hydrogénation des sucres en polyols (Chapitre V – Partie I)).

Tab. 1 : Résultats obtenus pour l'approche en une étape de la synthèse de NPs NiFe (Chapitre III).

Référence	Composition	Précurseur de Ni	Précurseur de Fe	Stabilisant	Solvant	Température	Durée	Taille de NPs (nm)	Composition en métaux (wt. %)	Structure
FR1	Ni ₁ Fe ₁ Ni _{0,52} Fe _{0,48}	[Ni(COD) ₂]	{Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂] ₂	HDA	Anisole	150°C	36h	2,9 ± 1,2	Ni : 26,2 / Fe : 22,9 → NiFe : 49,1	Ségrégation cœur Ni cfc – coquille Fe Mn-β
FR5	Ni ₂ Fe ₁ Ni _{0,69} Fe _{0,31}							3,7 ± 0,9	Ni : 25,0 / Fe : 10,9 → NiFe : 35,9	Ségrégation cœur Ni cfc – coquille Fe Mn-β + alliage NiFe cfc entre les 2 parties
FR7	Ni ₁ Fe ₉ Ni _{0,09} Fe _{0,91}			-	Mésitylène		72h	1,4 ± 0,4	Ni : 5,3 / Fe : 51,9 → NiFe : 57,2	Alliage polytétraédrique Mn-β
FR11	Ni ₁ Fe ₁ Ni _{0,52} Fe _{0,48}		[Fe(NPh ₂) ₂] ₂		Anisole	100°C	30 min	1,3 ± 0,5	Ni : 18,0 / Fe : 15,6 → NiFe : 33,6	Alliage polytétraédrique Mn-β

I – Evolution des NPs NiFe sous atmosphère oxydante

Le Ni et le Fe étant des métaux très oxophiles, une exposition à l'air des NPs aura pour conséquence leur oxydation. Mais comment se manifeste cette oxydation et à quel degré a-t-elle lieu ?

Cette étude a été effectuée en collaboration avec Thi Quyen Nguyen, sur les systèmes de NPs présentés au Chapitre III. Les NPs ont été exposées à l'air, à l'état solide, pendant quatre jours puis analysées par TEM, STEM-HAADF, EDX, WAXS et XAS. Toutefois, nous avons vu au Chapitre III, que compte tenu de la très petite taille des NPs, les techniques de microscopie à notre disposition ne permettaient pas de conclure quant à la distribution des deux éléments au sein des NPs. Nous détaillerons donc ici uniquement le résultat des études WAXS et XAS.

I – 1 – Systèmes Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁

L'étude de l'oxydation des NPs bimétalliques NiFe après exposition à l'air démarre par les systèmes de composition Ni₁Fe₁ (FR1) et Ni₂Fe₁ (FR5), les échantillons oxydés étant respectivement notés FR1_OX et FR5_OX.

La Figure 1 présente les données WAXS des NPs Ni₁Fe₁ avant (FR1) et après exposition à l'air (FR1_OX) en comparaison des références Ni cfc, NiO et maghémite. Par rapport au profil de FR1, après oxydation (FR1_OX), de nouveaux pics sont visibles à 16° et 27°. Ces deux pics étant communs aux diagrammes de la maghémite et de NiO, il est difficile de confirmer ou de réfuter l'oxydation d'un métal par rapport à un autre. Noter qu'il est impossible d'identifier la nature de l'oxyde de Fe formé, maghémite, hématite ou magnétite, compte tenu de la largeur des pics expérimentaux (due à la petite taille des domaines cristallins) et de la proximité angulaire des pics associés à ces structures. Une forte diminution de l'intensité du pic principal observé dans le système non oxydé, principalement lié au Ni cfc, est aussi observée, accompagnée d'une augmentation de la contribution amorphe. Ceci indique une oxydation du Ni en une espèce amorphe oxyde ou hydroxyde. A noter qu'une petite contribution de Ni cfc est encore visible sur le diagramme (à *ca.* 23°). Ces observations suggèrent que les NPs FR1_OX consistent en un cœur de Ni métallique entouré d'une couche d'oxyde comprenant des atomes de Ni et de Fe.

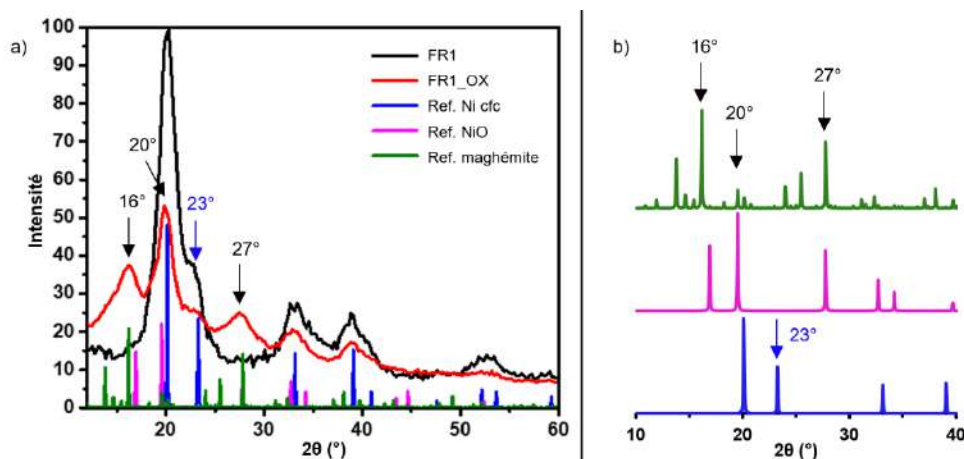


Fig. 1 : Analyse WAXS des NPs Ni1Fe1 avant (FR1) et après (FR1_OX) exposition à l'air, par comparaison aux diagrammes de référence Ni cfc (PDF 04-010-6148), NiO (PDF 00-044-1159), et maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PDF 01-089-5894), b) diagrammes de référence différenciés selon le même code couleur qu'en a).

Après exposition à l'air du système Ni2Fe1 (FR5_OX), les mêmes pics additionnels à 16° et 27° sont visibles (Fig. 2) et comme pour FR1_OX, aucune différenciation claire de l'oxydation du Fe et du Ni est possible. La persistance de la contribution Ni cfc suggère là-aussi la formation d'une couche d'oxyde passivante composée de NiO et/ou de FeOx. Ces observations pointent vers la persistance d'un cœur riche en Ni dans les NPs oxydées, FR5_OX.

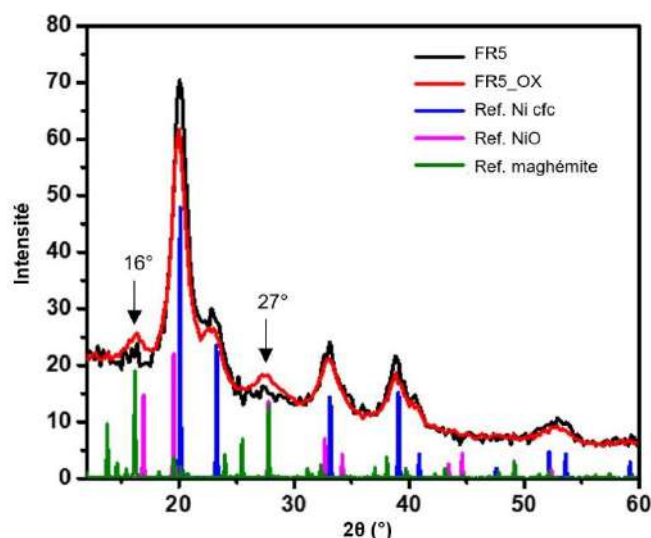


Fig. 2 : Analyse WAXS des NPs Ni2Fe1 avant (FR5) et après (FR5_OX) exposition à l'air, par comparaison aux diagrammes de référence Ni cfc (PDF 04-010-6148), NiO (PDF 00-044-1159), et maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PDF 01-089-5894).

L'état d'oxydation de ces NPs a également été étudié par XAS pour dissocier l'environnement des deux atomes métalliques, Ni et Fe. Pour le système FR1_OX (Fig. 3), au seuil du Fe, la partie XANES du spectre est bien différente de celle du système non oxydé, FR1, puisqu'un pic de pré-seuil est clairement observé à 7114,8 eV. La position (ligne noire verticale en pointillé gras) et la forme de ce pic sont très proches de celles des pics observés pour la magnétite et l'hématite, étant légèrement plus en accord avec la magnétite par rapport à l'énergie de seuil (après un calcul et une comparaison de l'énergie à mi-hauteur du maximum d'absorption : FR1_OX et magnétite = 7124,4 eV). Il n'y a donc pas oxydation totale du Fe

(mélange Fe(II) et Fe(III)), ce qui n'est pas en accord avec les résultats de chimométrie (Tab. 2). Au seuil du Ni, le profil du système FR1_OX reste très proche de celui du Ni cfc, notamment au niveau du pré-seuil qui conserve la forme typique du Ni métallique (rectangle rouge) et par la conservation d'un creux autour de 8370 eV (ligne rouge pointillée). La persistance d'un cœur métallique riche en Ni est donc confirmée. L'oxydation se remarque par l'émergence de la raie blanche à (8350,8 eV, ligne rouge continue) proche de la référence NiO (8350,3 eV). L'analyse de la région EXAFS conduit aux mêmes conclusions. Les transformées de Fourier (TF) du signal EXAFS pour les NPs avant et après oxydation sont présentées Figure 4, en comparaison à celles des références (α -Fe₂O₃, μ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄ ou Ni cfc et NiO). L'oxydation est clairement marquée au seuil du Fe par un pic intense aux distances courtes, attribuable à des liaisons Fe-O (à noter à 2 Å la contribution résiduelle de liaisons Fe-Fe, en accord cette fois avec la chimométrie = flèche rouge). Mais au seuil du Ni, le pic principal (ligne rouge pointillée) correspond exactement à la longueur de liaison métallique Ni-Ni observée dans le Ni cfc (et dans l'échantillon de départ, FR1). Un début d'oxydation se détecte par l'épaule à gauche de ce pic (liaisons Ni-O) et une très faible contribution à sa droite (flèches rouges). On a donc une preuve de l'état principalement métallique du Ni au sein des NPs, et de la formation d'une couche d'oxyde mixte en surface, très riche en Fe. Ces résultats sont confirmés par les données de chimométrie (Tab. 2).

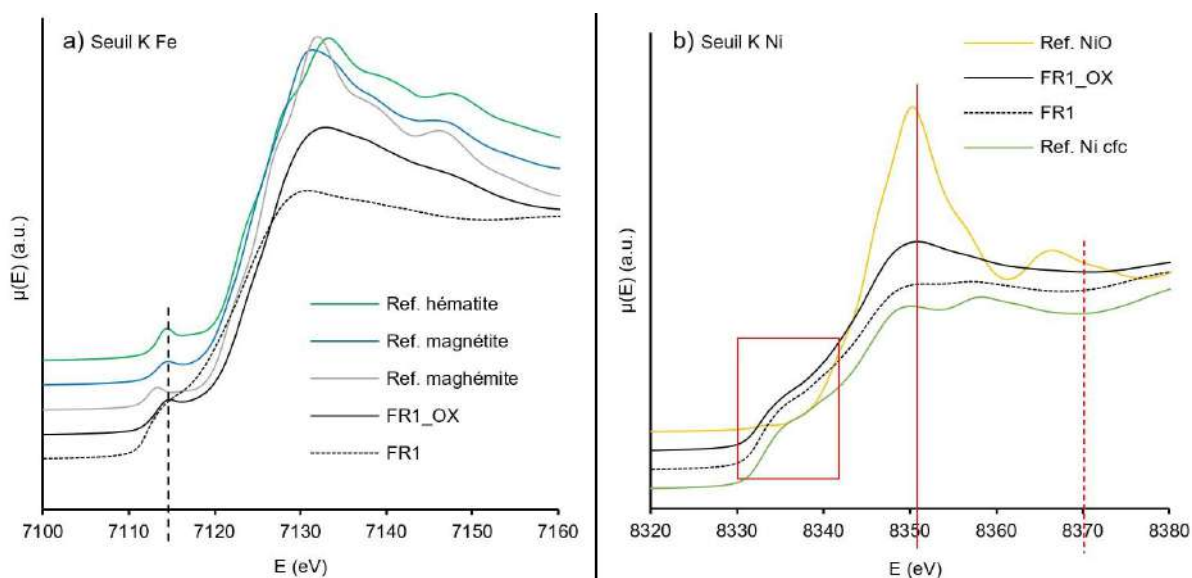


Fig. 3 : Spectres XANES pour le système FR1_OX (Ni1Fe1), a) au seuil du Fe, et b) au seuil du Ni ; comparé aux références : hématite (α -Fe₂O₃), magnétite (Fe₃O₄), maghémite (γ -Fe₂O₃), Ni cfc et NiO.

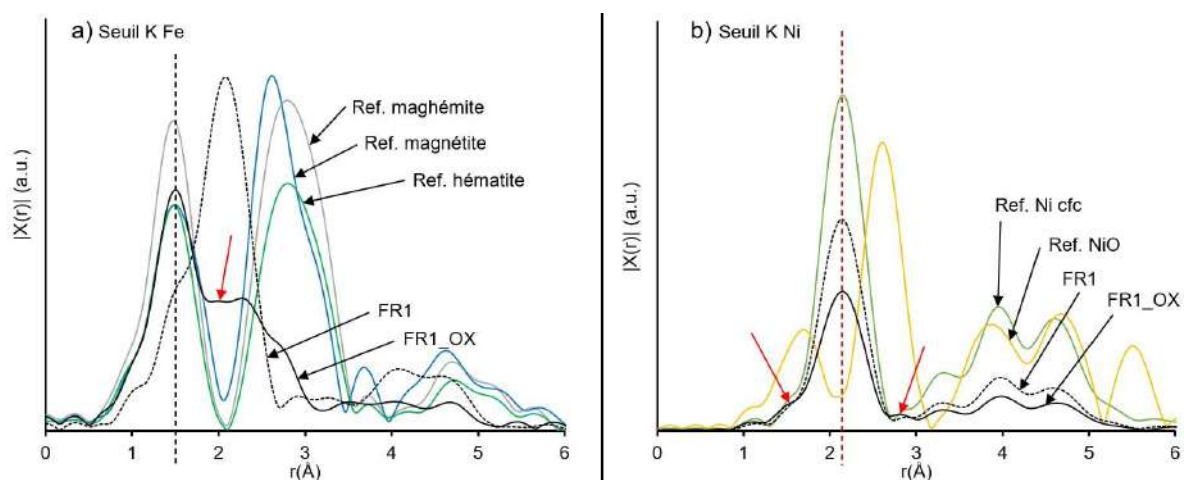


Fig. 4 : TF du signal EXAFS pour le système FR1_OX (Ni1Fe1), a) au seuil du Fe, et b) au seuil du Ni ; comparé aux références : hématite (α -Fe₂O₃), magnétite (Fe₃O₄), maghémite (γ -Fe₂O₃), Ni cfc et NiO.

Tab. 2 : Chimiométrie déterminée à partir des données XANES de FR1_OX et FR5_OX pour les métaux, Ni et Fe.

Nom de l'échantillon	Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
FR1_OX	Ni	Ni ⁰	79
		Ni ²⁺	21
	Fe	Fe ⁰	17
		Fe ³⁺	83
FR5_OX	Ni	Ni ⁰	81
		Ni ²⁺	19
	Fe	Fe ⁰	21
		Fe ³⁺	79

Pour compléter l'étude XAS sur FR1_OX, un ajustement des données EXAFS a été réalisé (Tab. 3). Au seuil de chaque élément, la présence d'une couche d'oxygène atteste de l'oxydation des atomes de Ni et de Fe. La comparaison entre le nombre d'atomes d'oxygène liés au Ni (0,9 seulement) et celui liés au Fe (4), montre que l'oxydation du Fe est plus poussée. Le Fe est donc probablement plus proche de la surface. De plus, l'état métallique semble être conservé pour une partie des NPs, où les distances Ni-Ni et Fe-Ni métalliques (2,48 et 2,52 Å) sont présentes aux deux seuils. Le nombre de proches voisins Fe ou Ni plus élevé pour le Ni, met en évidence son caractère plus métallique en comparaison au Fe.

Tab. 3 : Paramètres structuraux déduits des ajustements des spectres EXAFS de FR1_OX et FR5_OX.

Référence	Atome absorbant	N, atome diffusant	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^3$ (Å ²)	R _F (%)	X ²
FR1_OX	Ni	0,9 O (0,5)	1,98 (0,03)	6 (2)	0,3	223
		4,6 Ni (0,7)	2,484 (0,009)	6 (2)		
		0,8 Ni (0,3)	2,97 (0,03)	6 (2)		
	Fe	4 O (1)	1,96 (0,02)	11 (4)	0,8	1407
		1,6 Ni (0,7)	2,52 (0,03)	11 (4)		
		1,6 Fe (0,8)	3,01 (0,04)	11 (4)		
FR5_OX	Ni	0,8 O (0,2)	1,99 (0,03)	5 (2)	0,4	124
		3,3 Ni (0,6)	2,48 (0,01)	5 (2)		
		0,7 Fe (0,4)	2,97 (0,03)	5 (2)		
	Fe	4 O (2)	1,97 (0,03)	10 (5)	1,0	1823
		2 Ni (1)	2,52 (0,03)	10 (5)		
		1,5 Fe (0,8)	3,02 (0,05)	10 (5)		

En parenthèses : incertitude sur la mesure ; N : nombre de coordination ; R : distance entre l'atome absorbant et les voisins ; σ^2 : facteur Debye-Waller ; R_F : facteur de fiabilité (ou résidu) prenant en compte le pourcentage global d'informations non expliquées par l'ajustement ; X² : khi-carré réduit, qui mesure l'erreur relative entre l'ajustement et les données expérimentales. Au seuil du Ni : $E_0 = 8340 \pm 2$ eV, $S_0^2 = 0.77$; et au seuil du Fe : $E_0 = 7120 \pm 4$ eV, $S_0^2 = 0.72$, avec S_0^2 : facteur de correction lié à la perturbation induit par les électrons secondaires sur l'atome absorbant = propre à chaque atome absorbant.

La même démarche a été suivie pour le système FR5_OX. Les spectres XANES et les TF du signal EXAFS sont rapportés Figure 5 (a et b, XANES au seuil du Fe et du Ni respectivement, et c et d, EXAFS au seuil du Fe et du Ni respectivement). Les résultats de chimiométrie sont présentés dans le Tableau 2 et l'ajustement sur les données EXAFS dans le Tableau 3. Les mêmes conclusions que pour FR1_OX peuvent être déduites de cette étude, à savoir l'oxydation préférentielle du Fe, et l'oxydation extrêmement limitée du Ni.

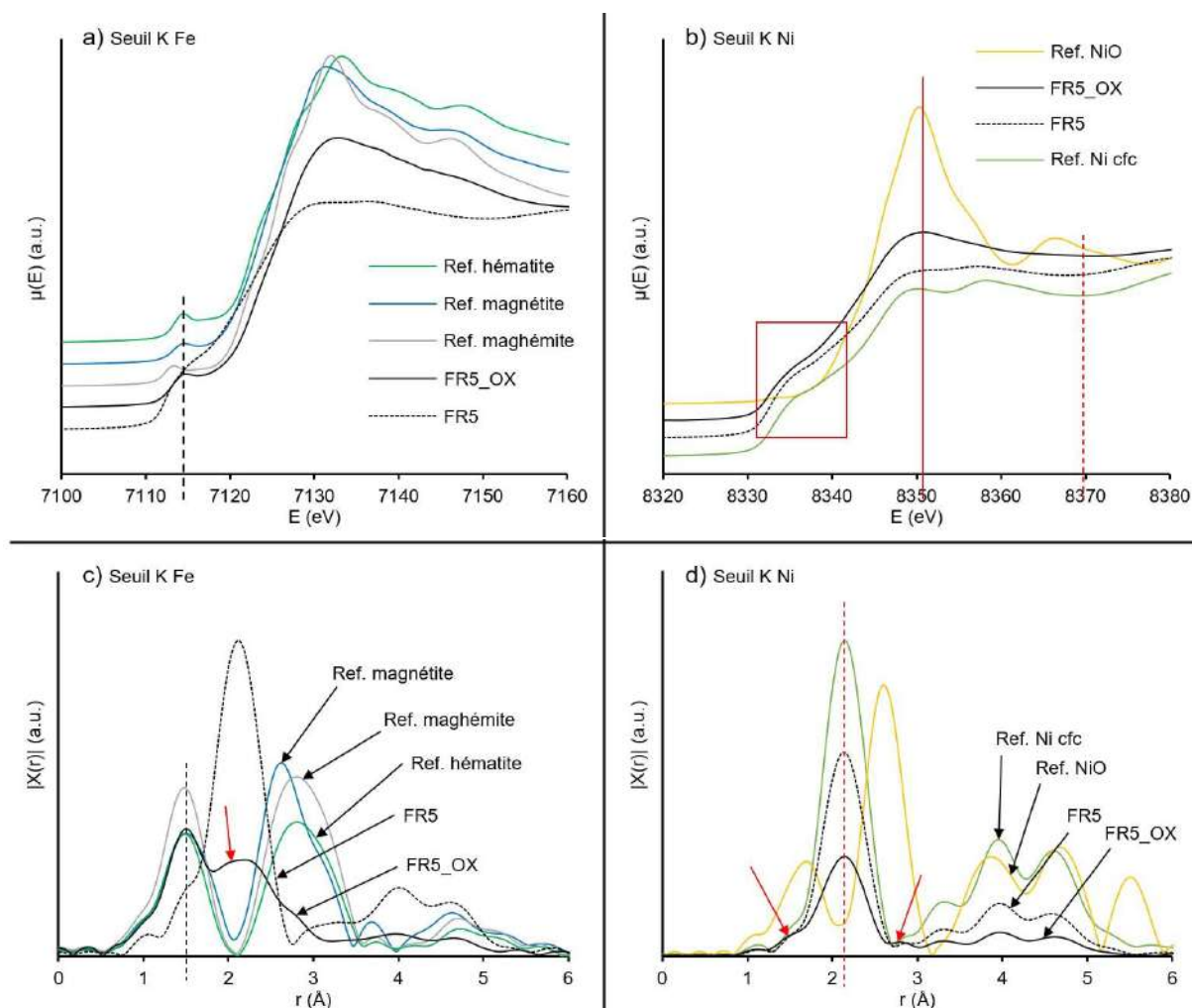


Fig. 5 : Analyse XAS pour le système FR5_OX (Ni₂Fe₁) ; a-b) spectres XANES aux seuils du Fe, et du Ni respectivement ; et c-d) module de la TF du signal EXAFS aux seuils du Fe, et du Ni respectivement ; comparé aux références : hématite (α -Fe₂O₃), magnétite (Fe₃O₄), maghémite (γ -Fe₂O₃), Ni cfc et NiO.

En conclusion, ces NPs sont bien décrites par un cœur métallique riche en Ni, entouré d'une couche d'oxyde riche en Fe dont les ratio Ni/Fe varieront en fonction de la composition des NPs de NiFe initiales.

I – 2 – Système Ni₁Fe₉

Le système de composition Ni₁Fe₉, FR7, a également été étudié par WAXS et XAS après son exposition à l'air pendant 4 jours (FR7_OX).

Comme le montrent les diagrammes WAXS sur la Figure 6, la structure de type Mn- β des NPs dans FR7, est fortement altérée après oxydation à l'air (FR7_OX). La Figure 7 affiche les similitudes qui existent dans l'espace réciproque entre le système FR7_OX et des NPs de Fe oxydées selon le même protocole (FR_Fe_OX). Des différences sont notables dans l'espace réel montrant que le peu de Ni contenu dans les NPs suffit à modifier l'ordre chimique des NPs oxydées.

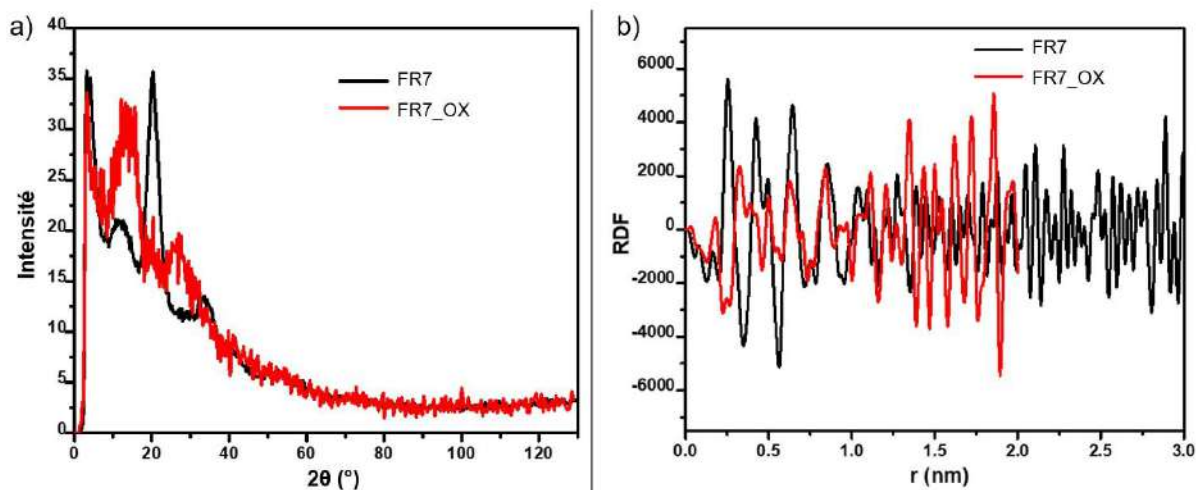


Fig. 6 : Analyse WAXS des NPs Ni1Fe9, avant (FR7) et après (FR7_OX) exposition à l'air, a) dans l'espace réciproque et b) dans l'espace réel.

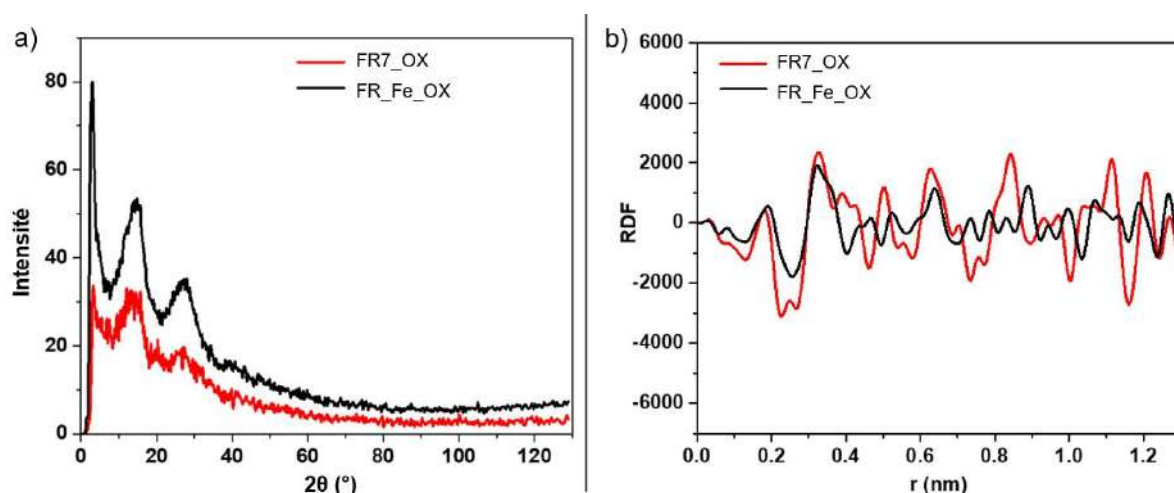


Fig. 7 : Comparaison des analyses WAXS des NPs Ni1Fe9 après oxydation, FR7_OX, et des NPs de Fe après oxydation, FR_Fe_OX a) dans l'espace réciproque et b) dans l'espace réel.

Sur le spectre XANES (Fig. 8), au seuil du Fe, l'évolution du pré-seuil montre clairement l'oxydation du Fe. Sa position est proche des pré-seuils de l'hématite et de la magnétite (ligne noire en pointillé gras), mais la forme du seuil de la magnétite est en meilleur accord avec le spectre de FR7_OX. La transformée de Fourier des données EXAFS (Fig. 9), au seuil du Fe, montre à nouveau clairement l'oxydation puisque le pic caractéristique de la liaison métal-métal n'est plus observé. La distance principale est identique à celle relevée pour les différents oxydes de Fe de référence, tandis que le pic attribuable à une distance Fe-métal au sein des enchaînements Fe-O-M, est plus en accord avec une structure de type magnétite (ligne noire en pointillé gras). Au seuil du Ni, la différence de profil entre échantillon oxydé et non oxydé montre que pour cette composition Ni1Fe9, le Ni s'oxyde facilement. Le spectre XANES de FR7_OX se rapproche de celui de la référence NiO. Toutefois des différences sont notables suggérant un environnement sensiblement différent autour du Ni. La TF du signal EXAFS au seuil du Ni confirme cet écart à un environnement purement NiO. Compte tenu de la très faible quantité de Ni dans ces NPs Ni1Fe9 et de leur très petite taille, il est d'ailleurs difficile d'envisager la formation d'îlots de NiO.

Cette étude XAS prouve l'oxydation totale du Fe et du Ni dans l'échantillon FR7_OX, et les données peuvent s'interpréter par la formation d'un oxyde mixte, sans ségrégation des éléments entre cœur et surface.

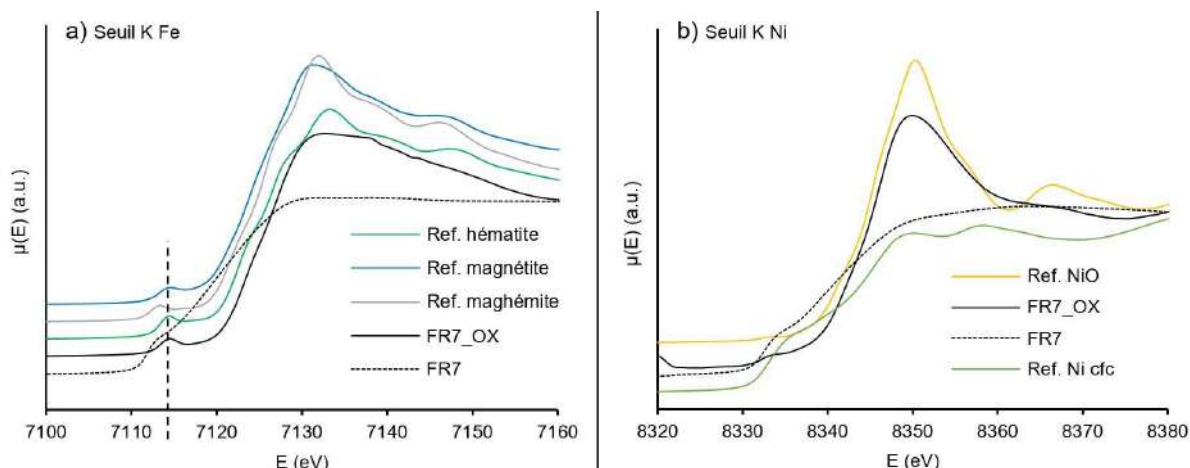


Fig. 8 : Analyse XAS pour le système FR7_OX (Ni1Fe9) ; de la région XANES au seuil a) du Fe, et b) du Ni ; comparé aux références : hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnétite (Fe_3O_4), maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Fe de type Mn- β , Ni cfc et NiO.

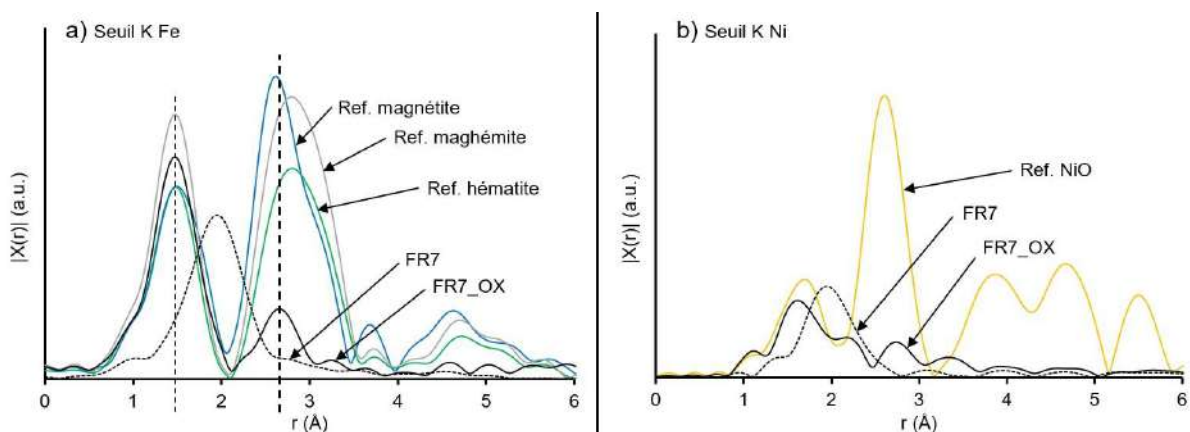


Fig. 9 : Modules des TF du signal EXAFS pour le système FR7_OX (Ni1Fe9) au seuil a) du Fe, et b) du Ni ; comparés aux références : hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnétite (Fe_3O_4), maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et NiO.

I – 3 – Cas particulier de NPs Ni1Fe1 à partir du précurseur $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$

Un autre système de NPs Ni1Fe1 synthétisé cette fois à partir des précurseurs $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ (FR11), a été étudié par WAXS, après exposition à l'air pendant 4 jours (FR11_OX_4j) et 15 jours (FR11_OX_15j). Pour rappel, le système initial FR11 comporte des petites NPs ($1,3 \pm 0,5$ nm) d'alliage NiFe de structure polytétraédrique.

Dans l'espace réciproque (Fig. 10), les diagrammes WAXS des systèmes oxydés FR11_OX_4j et FR11_OX_15j montrent une forte évolution par rapport à celui de FR11. Sur la Figure 10a (comparaison FR11_OX, FR11 et références Fe Mn- β et maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), si le signal métallique à 20° persiste (flèche violette), deux pics sont visibles à 16° et 27° (flèche grise), pouvant correspondre à une contribution

d'oxyde de Fe. Toutefois, par comparaison aux références Ni cfc et NiO (Fig. 10b), le signal à 20° peut aussi correspondre à une contribution métallique et/ou oxydée du Ni (flèche rouge) et le signal à 23° (flèche verte) peut correspondre au Ni cfc et ceux à 16° et 27° au NiO (flèche jaune). Le système FR11 a donc bien évolué suite à son exposition à l'air, mais cette évolution ne correspond pas à celle d'un système d'arrangement polytétraédrique comme observé précédemment pour FR7_OX (Ni1Fe9) et FR_Fe_OX (Fig. 6 et 7) où le signal à 20° n'est plus visible. Cette différence peut être imputée à sa plus grande teneur en Ni comparativement à FR7_OX (Ni1Fe9) et FR_Fe_OX.

Pour ce qui est de l'effet du temps d'exposition, on remarque que le système a continué à évoluer entre 4 et 15 j d'exposition à l'air : l'intensité des contributions d'oxydes a augmenté (pics à 16° et 27°) tandis que celle des contributions métalliques a diminué (pics à 20° et 34°), indiquant que l'oxydation a progressé.

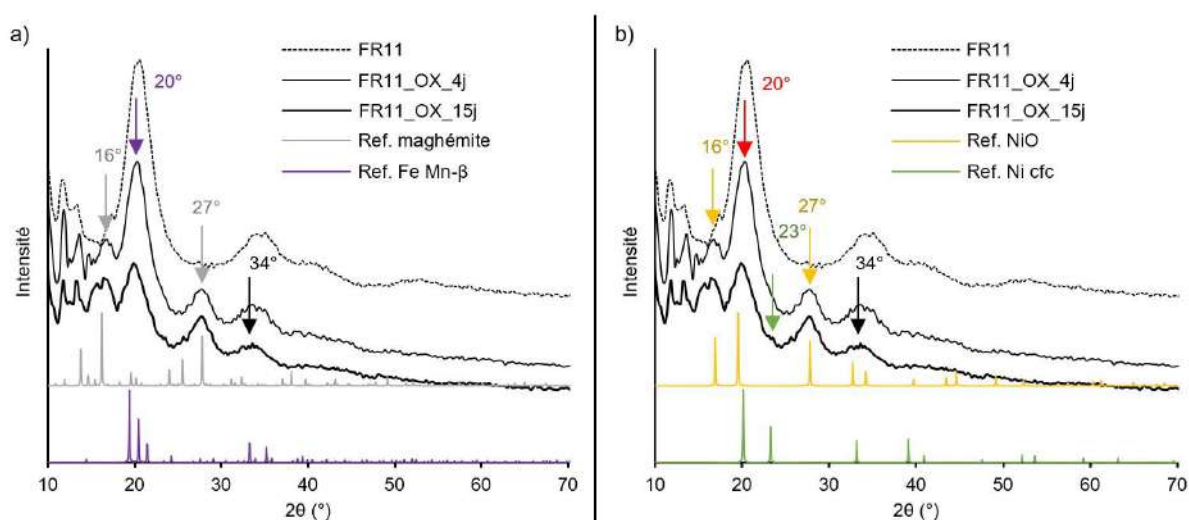


Fig. 10 : Analyse WAXS de FR11_OX, après 4 et 15 jours d'exposition à l'air, en comparaison du système non oxydé FR11, dans l'espace réciproque, en comparaison a) aux références maghémite (PDF-01-089-5894) et Fe Mn-β (ICSD - 163412), et b) aux références Ni cfc (PDF-04-010-6148), NiO (PDF-00-044-1159).

Dans l'espace réel (Fig. 11), la comparaison entre FR11 et FR11_OX_4j, semble indiquer que l'arrangement polytétraédrique est conservé, avec toutefois un épaulement qui apparaît à 0,3 nm, lié probablement à de l'oxydation, et un signal qui croît à 0,5 nm (flèche rouge). Pour FR11_OX_15j, cet épaulement et ce signal ont une intensité augmentée et ne sont plus en accord avec les profils des contributions métalliques de Fe et Ni. Toutefois, une distance commune avec le profil du Fe Mn-β reste présente à 0,6 nm (flèche rouge).

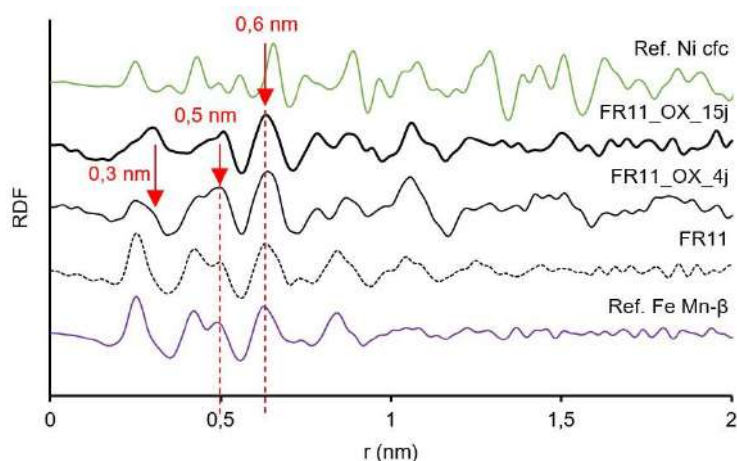


Fig. 11 : Analyse WAXS (espace réel) de FR11_OX, après 4 et 15 jours d'exposition à l'air, en comparaison avec le système non oxydé FR11, la référence Ni NPS cfc et un cluster modèle Fe Mn- β .

S'il est clair qu'après exposition à l'air une contribution de Fe métallique demeure avec la présence d'oxydes de Fe et Ni, conclure précisément quant à la structure des NPs dans FR11_OX n'est pas simple. Une hypothèse plausible est que l'exposition des NPs NiFe d'alliage présentes au départ dans FR11 a induit une ségrégation.

I – 4 – Conclusion

L'étude de l'oxydation des systèmes de NPs bimétalliques a révélé une grande diversité de comportements, en lien avec la structure des NPs de départ.

Ainsi, pour les systèmes NiFe de composition 1/1 et 2/1 (FR1 et FR5, respectivement), la ségrégation des atomes métalliques dans les NPs initiales a permis de protéger le cœur métallique, conduisant à des NPs oxydées avec un cœur métallique entouré d'une couche d'oxyde mixte de Ni et de Fe. Cette protection du cœur métallique de Ni peut être un avantage en catalyse, conservant du Ni réduit et aussi pour des raisons de manipulation des catalyseurs.

Pour le système riche en Fe (Ni1Fe9, FR7), une oxydation totale a été observée, phénomène très compréhensible du fait de petites (et donc très réactives) NPs d'alliage comportant une quantité très importante en Fe, élément très oxophile.

Pour FR11, autre alliage polytétraédrique également constitué de petites NPs Ni1Fe1, l'exposition à l'air a induit une modification de l'ordre chimique dans les NPs, avec une ségrégation métal/oxyde, sans toutefois pouvoir identifier précisément la structure obtenue.

Selon la taille et la composition, l'association des deux métaux Ni et Fe dans chacune des NPs bimétalliques et le comportement de chacun des métaux à l'oxydation (*cf.* Annexe 1) peut entraîner la persistance d'un cœur métallique, principalement Ni, protégé par une couche d'oxyde principalement Fe (dépendant encore une fois de la taille et de la composition). Pour les systèmes FR1_OX et FR5_OX, l'oxyde de surface a été mis à profit pour ancrer un ligand phosphonate et ainsi conférer une solubilité en solution aqueuse à ces systèmes, suffisante pour leur évaluation en OER (*cf.* Chapitre II, V et Annexe 3).

II - Etude des NPs NiFe après dépôt sur support

En vue de leur application en catalyse d'hydrogénation des sucres en polyols, certains systèmes de NPs décrits au Chapitre III ont été déposés sur un support, à savoir une silice. *In fine*, ceci a permis de les comparer à d'autres catalyseurs NiFe supportés sur la même silice auparavant étudiés par nos collaborateurs lillois pour la réaction d'hydrogénation du xylose en xylitol ⁵.

Les catalyseurs de référence ont été préparés par nos collègues à partir de sels métalliques, par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée. De notre côté nous avons procédé par la voie dite d'imprégnation une méthode suivie pour la préparation de bon nombre de catalyseurs supportés dans la littérature ⁶. Classiquement cette approche consiste à imprégner le support choisi (silice ou tout autre oxyde métallique ou support carboné, exemples non exhaustifs) avec une solution de précurseur(s) métallique(s) -sel(s) ou complexe(s)- puis de les décomposer dans les conditions adéquates et de réaliser une calcination-réduction en température sous hydrogène afin d'obtenir des NPs métalliques quasi-nues sur le support. Mais l'imprégnation du support peut aussi être réalisée à partir d'une suspension colloïdale contenant des NPs préformées. Dans ce cas il n'y a pas d'étape de décomposition des précurseurs et généralement pas de calcination non plus. Il s'agit simplement d'imprégner le support avec la suspension de NPs, de laisser décanter le milieu pour séparer le solide du surnageant puis de laver le solide pour éliminer les NPs non fixées sur le support et de le sécher pour disposer du catalyseur supporté. Cette procédure, déjà appliquée avec succès dans l'équipe pour d'autres systèmes de NPs ⁷ est décrite en détail dans la partie expérimentale (Chapitre II). La silice utilisée (Sipernat 50 - Degussa, 400 m²/g, 1,4 cm³/g) nous a été fournie par notre partenaire à l'UCCS de Lille, permettant une comparaison directe de nos catalyseurs avec les leurs. La silice a au préalable été séchée sous vide à 120°C. La charge massique en métaux totale visée est de l'ordre de 10% pour tous les systèmes ainsi préparés (avec des NPs mono- et bimétallique). Toutes les opérations ont été réalisées sous argon jusqu'à l'analyse des échantillons.

Le dépôt de NPs de métaux très sensibles à l'environnement ambiant n'étant pas anodin et leur interaction avec les groupements de la silice possible, la Partie II de ce Chapitre IV est consacrée à l'étude de l'évolution des NPs NiFe après dépôt sur silice. Une étude similaire a été menée pour les NPs de Ni (données présentées en Annexe 1). Aucun système de NPs de Fe n'a été déposé sur silice car compte tenu de la faible réactivité du Fe en hydrogénation des fonctions oxygénées par rapport à celle du Ni, seule une comparaison avec un catalyseur de Ni nous a semblé pertinente. Les systèmes étudiés ci-après n'ayant jamais été exposés à l'air avant leur dépôt sur silice, ils seront donc comparés à leurs homologues non supportés pour en déduire l'influence du support sur l'état d'oxydation des NPs.

II – 1 – NPs synthétisées en présence de HDA : Ni₁Fe₁@SiO₂ et Ni₂Fe₁@SiO₂

Les NPs de composition Ni₁Fe₁ (FR1) et Ni₂Fe₁ (FR5) ont été déposées sur la silice à partir d'une suspension colloïdale dans l'anisole selon le protocole décrit Figure 12, conduisant à leurs homologues supportés NPs@SiO₂ FR1_S et FR5_S. L'analyse ICP-OES a montré que le ratio moyen Ni/Fe est maintenu après dépôt sur silice (composition Ni_{0,52}Fe_{0,48} et Ni_{0,67}Fe_{0,33} respectivement) et l'analyse CHN est en

accord avec la présence de HDA résiduelle dans le matériau final, cette analyse élémentaire suggérant (par calcul sur la proportion des atomes de C, H et N) que l'HMDS formée *in situ* lors de la synthèse des NPs est efficacement éliminée au cours des différentes étapes de traitement contrairement à la HDA.

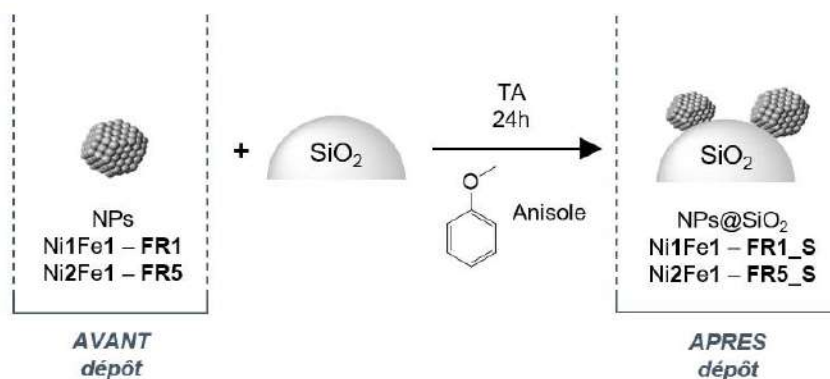


Fig. 12 : Dépôt sur silice des NPs Ni₁Fe₁ (FR_{1_S}) et Ni₂Fe₁ (FR_{5_S}).

Les clichés MET de FR₁ et FR₅ montrent des NPs initiales de tailles moyennes de $3,1 \pm 1,0$ nm et $3,4 \pm 0,8$ nm respectivement (Fig. 13, a et c). Après dépôt sur la silice, les NPs sont plus difficiles à observer du fait de la présence de la silice qui limite leur contraste mais il est néanmoins possible d'en distinguer (Fig. 13, b et d (flèches rouges)) et d'estimer leur taille, respectivement à 2,8 et 3,3 nm.

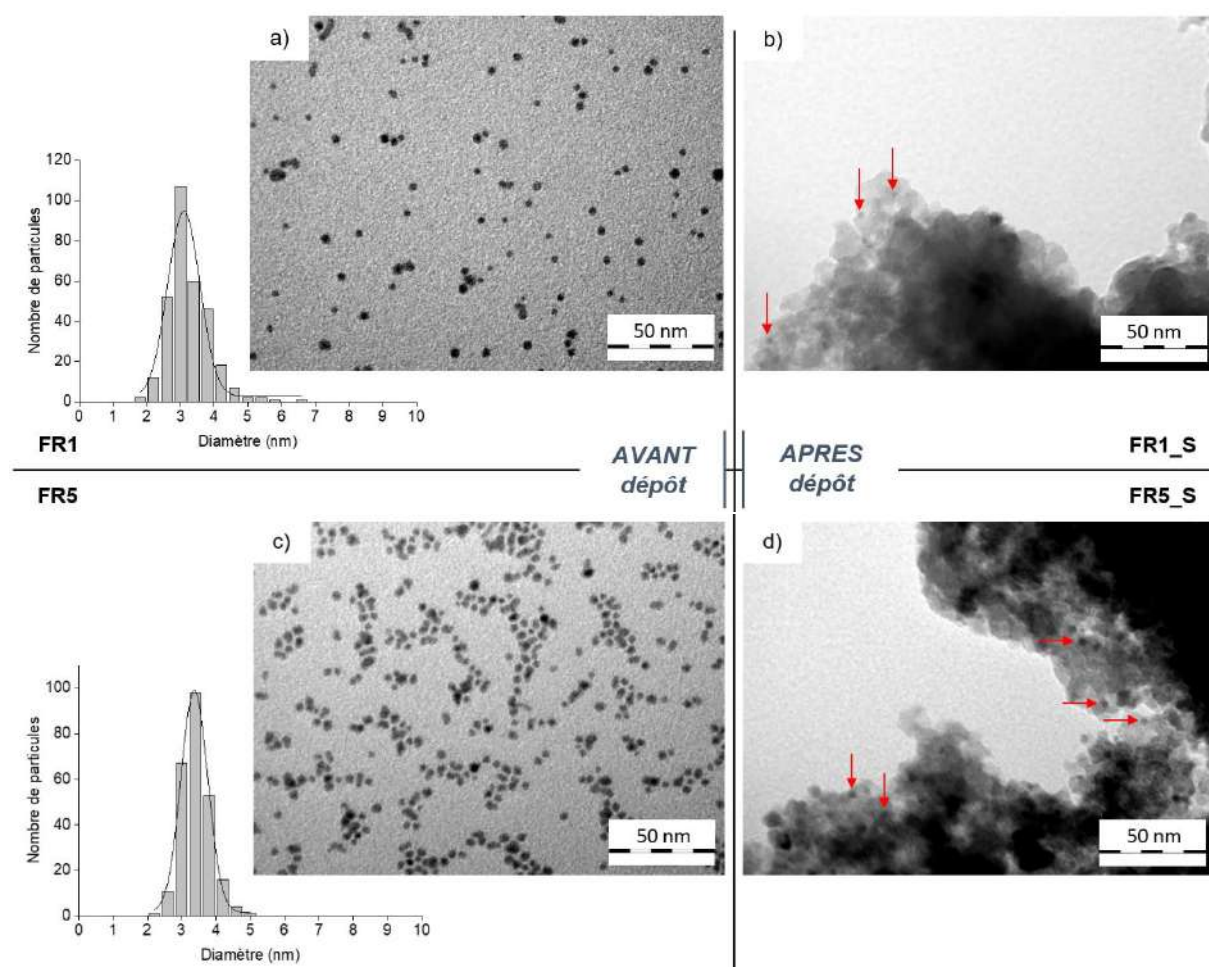


Fig. 13 : Cliché MET des NPs Ni₁Fe₁ : a) avant (FR1) ; b) après (FR1_S) dépôt sur silice ; et des NPs Ni₂Fe₁ : c) avant (FR5) et d) après (FR5_S) dépôt sur silice. Les flèches rouges indiquent, les NPs.

Des clichés de MET haute résolution ont été enregistrés pour les NPs supportées Ni₂Fe₁ (FR5_S ; Fig. 14). Peu d'agrégats sont observés, indiquant une bonne dispersion des NPs sur la silice. Une cartographie élémentaire (Fig. 14c) de la zone correspondant au cliché de STEM-HAADF (Fig. 14b) permet de visualiser les éléments Ni, Fe et Si, confirmant la présence de NPs bimétalliques NiFe sur la silice.

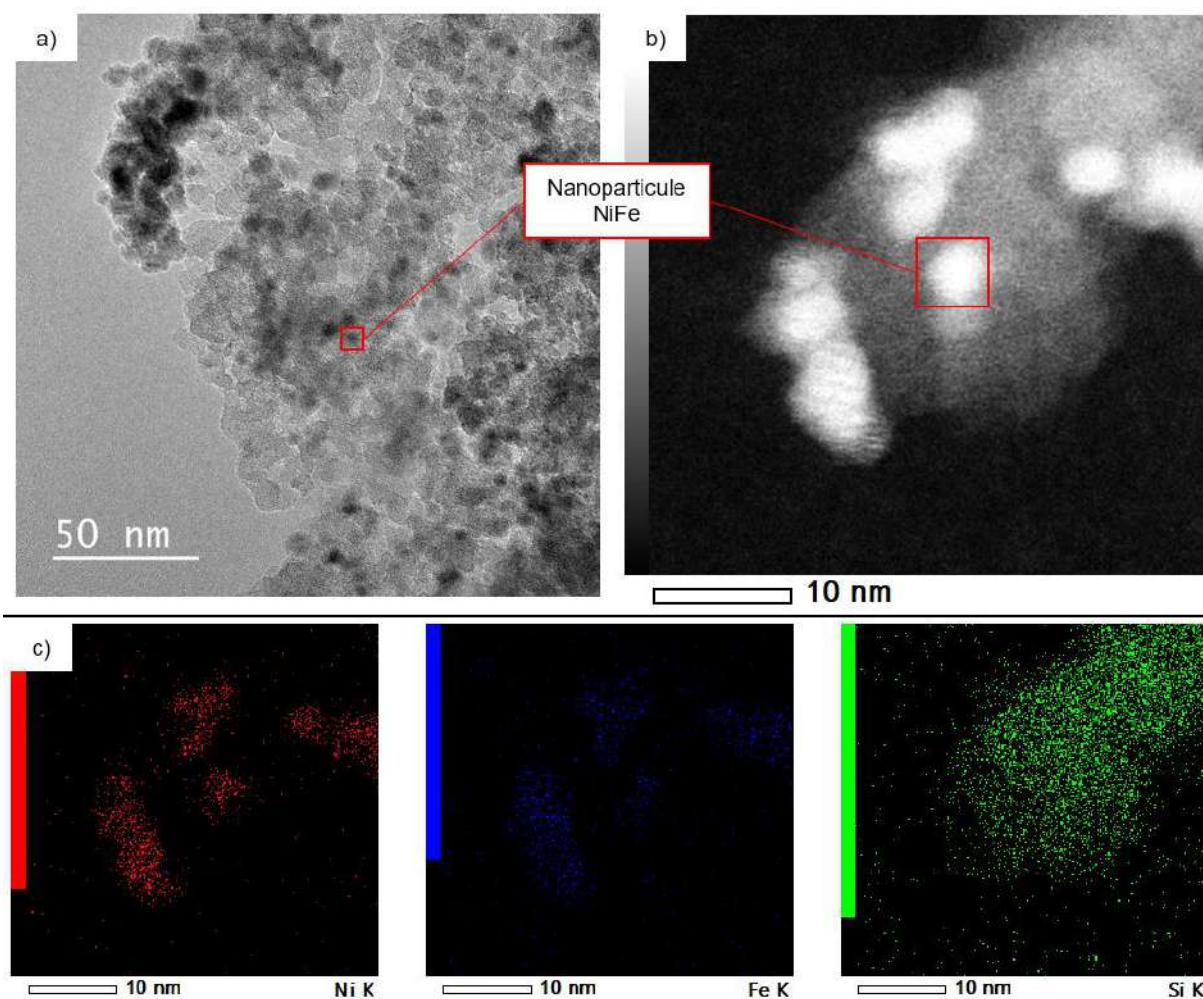


Fig. 14 : Clichés de microscopie pour FR5_S a) MET et b) STEM-HAADF avec en c) une cartographie selon la nature des éléments Ni (rouge), Fe (bleu) et Si (vert).

Après correction de la contribution de la silice, les données WAXS (espace réciproque et espace réel) ont révélé des signatures caractéristiques du Ni cfc et du Fe en empilement polytétraédrique comme pour les NPs initiales, indiquant donc que la structure des NPs est conservée après le dépôt sur silice (Fig. 15).

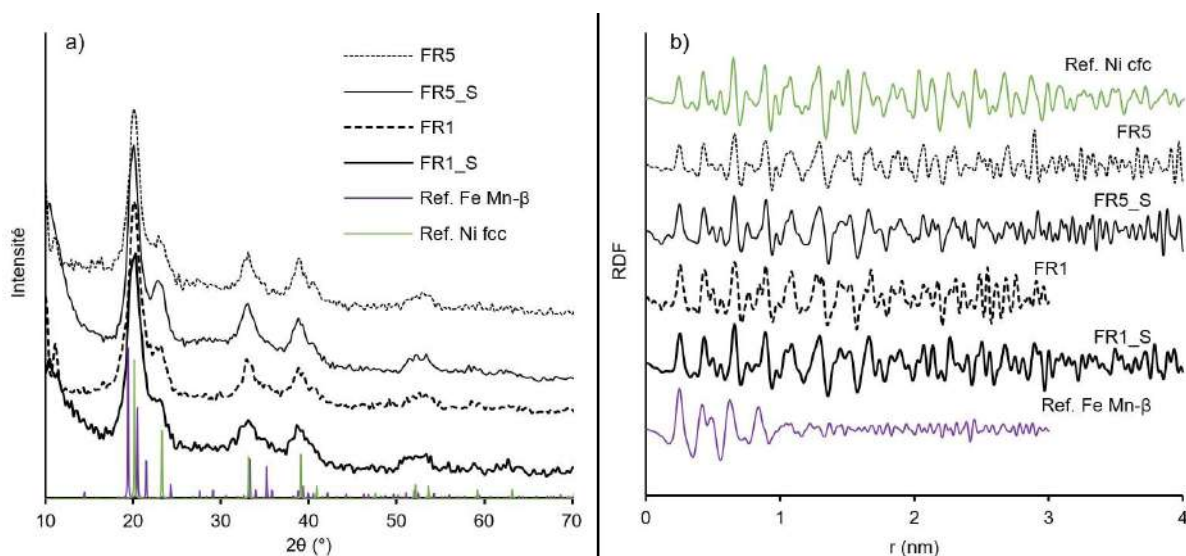


Fig. 15 : Analyse WAXS des NPs de Ni₁Fe₁ supportées (FR1_S) et Ni₂Fe₁ supportées (FR5_S), en comparaison des NPs non supportées (FR1 et FR5 respectivement), a) dans l'espace réciproque, en comparaison des références Ni fcc (PDF-04-010-6148) et Fe Mn- β (ICSD – 163412) ; et b) dans l'espace réel, en comparaison de la référence Ni NP de structure fcc et du cluster modèle Fe Mn- β .

Des analyses de microscopie et WAXS nous pouvons conclure que les systèmes FR1_S et FR5_S comportent des NPs Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁ supportées sur silice non altérées.

II – 2 – NPs synthétisées sans HDA : Ni₁Fe₉@SiO₂

Une étude similaire a été conduite pour la composition Ni₁Fe₉ (FR7), après imprégnation de la silice à partir d'une suspension colloïdale dans le mésitylène (Fig. 16 ; FR7_S). L'analyse ICP-OES confirme le maintien de la composition moyenne Ni_{0,10}Fe_{0,90} et l'analyse élémentaire CHN indique la présence de HMDS résiduelle dans le matériau, malgré les lavages effectués, ce qui diffère des systèmes FR1_S et FR5_S et peut s'expliquer par la présence en grande quantité du ligand HMDS, sans présence d'HDA, dans le cas de FR7_S en raison de l'utilisation d'une grande quantité de précurseur de Fe pour obtenir la composition attendue (Ni₁Fe₉).

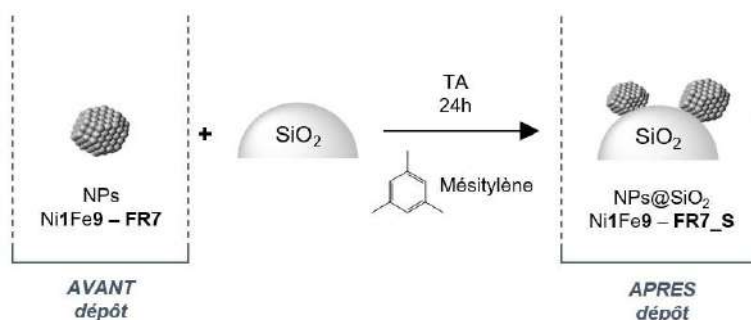


Fig. 16 : Dépôt sur silice des NPs Ni₁Fe₉ (FR7_S)

Les clichés MET montrent des NPs quasi sphériques, de taille moyenne $1,6 \pm 0,4$ nm, et bien dispersées sur le support (Fig. 17). Aucune modification évidente de leur taille ou de leur forme n'a pu être mise en évidence.

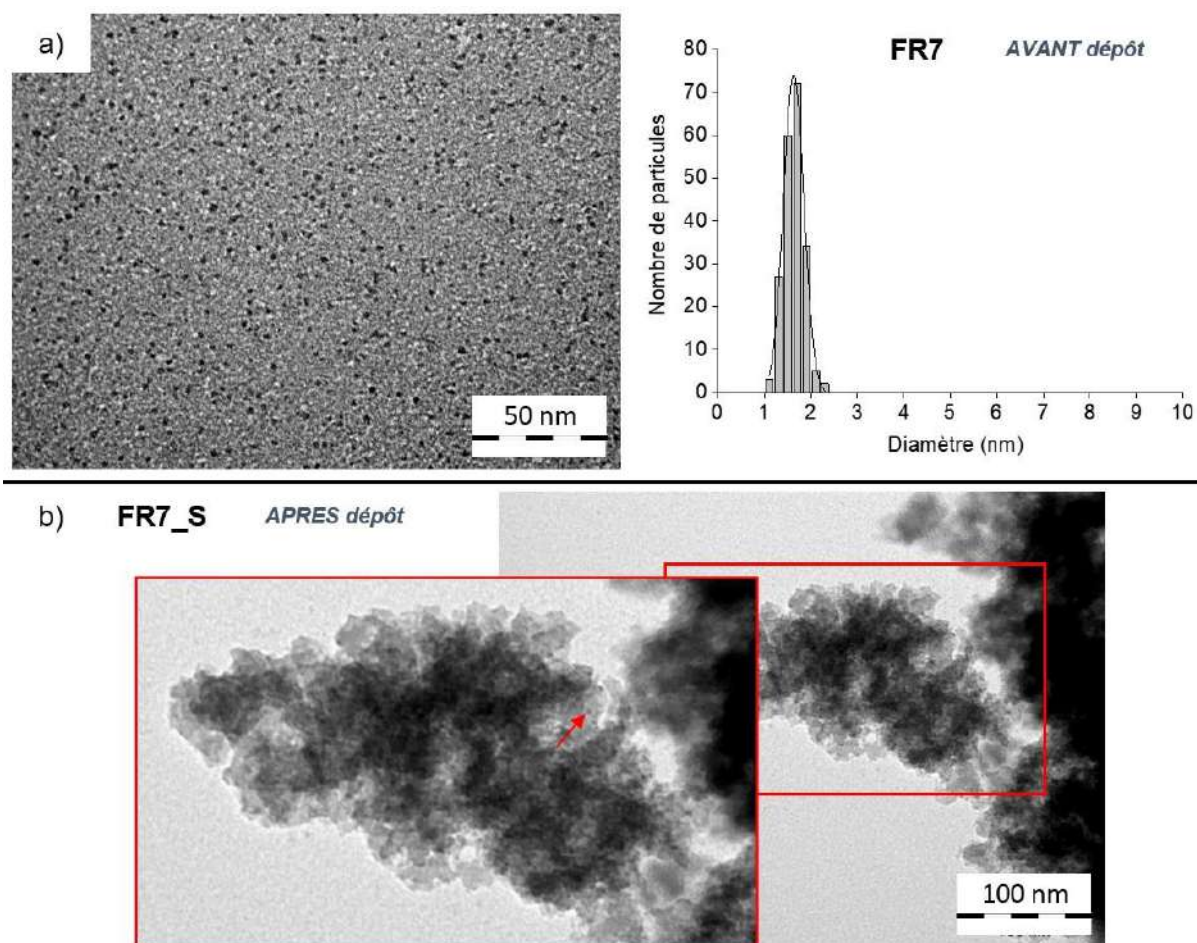


Fig. 17 : Clichés MET basse résolution des NPs Ni₁Fe₉ : avant a) et après b) dépôt sur silice, avec agrandissement de la zone encadrée en rouge. La flèche rouge indique une NP parmi toutes celles présentes dispersées sur le support.

Comme pour les compositions Ni/Fe 1/1 et 2/1, l'analyse WAXS (Fig. 18) ne montre aucune évolution structurale : l'interaction avec la silice ne modifie pas l'empilement polytétraédrique, très stable à cette échelle de taille.

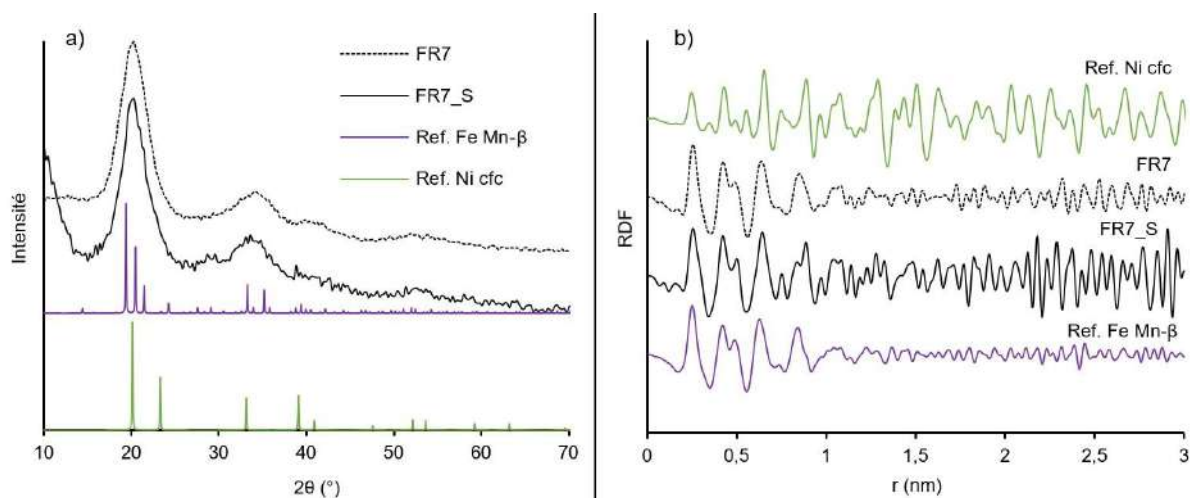


Fig. 18 : Analyse WAXS des NPs Ni₁Fe₉ supportées sur silice (FR7_S) en comparaison des NPs non supportées dans a) l'espace réciproque, en comparaison des références Ni cfc (PDF-04-010-6148) et Fe Mn-β (ICSD – 163412) ; et dans b) l'espace réel, en comparaison de la référence Ni NP de structure cfc et du cluster modèle Fe Mn-β.

II – 3 – Conclusion

Ainsi, trois systèmes de NPs NiFe ont été déposés avec succès sur la silice, conduisant à des NPs assez bien dispersées sur le support et ayant conservée leurs caractéristiques structurales initiales. Aucune étude XAS n'a pas pu être menée sur ces systèmes supportés, par manque de temps, mais l'analyse WAXS n'a pas révélé d'oxydation notable. Il est donc probable que si oxydation il y a, elle ne concerne que l'extrême surface des NPs comme cela a été montré pour les NPs de Ni FR_Ni1_S en Annexe 1.

Ces trois systèmes ont été testés en hydrogénation du xylose en comparaison avec ceux produits par nos partenaires de l'UCCS³. Leur méthode est un dépôt des éléments Ni et Fe par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) à partir de sels métalliques, sous atmosphère inerte. Les solides résultants correspondent à des phyllosilicates mal cristallisés de Ni oxydé contenant du Fe, ce qui nécessite de les réduire pour pouvoir disposer de phases métalliques pour la catalyse. Cette étape de réduction, réalisée par traitement des matériaux sous un flux d'un mélange 10% H₂/He à 700°C, conduit à des NPs NiFe de taille 4-6 nm, de structure cfc, et présentant un enrichissement en Fe en surface. Cette structure chimique est alors proche de celle supposée pour nos échantillons riches en Ni (FR1_S et FR5_S). Il sera donc intéressant de comparer l'influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique des différents systèmes. Toutefois, l'utilisation de ces matériaux en tant que catalyseurs nécessite un transfert de la BàG vers le réacteur, ce qui, même si exécuté rapidement, les expose à l'air, risquant de modifier leurs caractéristiques physico-chimiques. Par ailleurs, le solvant de la réaction catalytique visée (hydrogénation du xylose) est l'eau, autre source de réactivité potentielle pouvant entraîner une évolution des NPs supportées.

Compte tenu de la forte réactivité de nos NPs à l'air (*cf.* Partie I), il est fort probable que l'exposition à l'air des matériaux NiFe@SiO₂ entraîne également leur oxydation, au moins partiellement. C'est pourquoi, nous avons, pour certains lots de NPs, choisi d'effectuer le lavage des solides obtenus après dépôt des NPs sur silice également à l'air. Cette façon de faire a pour avantage de simplifier grandement le protocole expérimental et nous avons considéré que les catalyseurs pourront être réduits dans les conditions de catalyse (20 bar de H₂ ; 80°C). La partie suivante étudiera donc les NPs supportées exposées à l'air, puis soumises à un flux dilué de H₂ (5% de H₂ dans l'He) de façon à tester leur retour à l'état métallique.

III – Evolution des NPs NiFe supportées sur silice en présence d'air et de dihydrogène.

III – 1 – Exposition à l'air

Cette partie a pour but d'étudier l'évolution des NPs supportées sur silice lorsque les lavages sont réalisés à l'air. Une comparaison sera faite avec les matériaux supportés traités en conditions inertes décrits en Partie II.

Les systèmes NiFe ici étudiés ne diffèrent de ceux de la Partie II, que par les lavages des solides (réalisés en atmosphère inerte dans la Partie II, contre à l'air ici). L'étude a été menée pour les trois compositions Ni1Fe1-, Ni2Fe1- et Ni1Fe9@SiO₂ dont les analyses ICP-OES ont confirmé la composition (respectivement : Ni_{0,52}Fe_{0,48}, Ni_{0,66}Fe_{0,34}, Ni_{0,10}Fe_{0,90}). Les références et compositions des systèmes sont indiquées dans le tableau 4.

Tab. 4 : Références des systèmes de NPs de NiFe@SiO₂ étudiés

NPs@SiO ₂	Ni1Fe1	Ni2Fe1	Ni1Fe9
Lavées sous argon	FR1_S	FR5_S	FR7_S
Lavées à l'air	FR1_S_OX	FR5_S_OX	FR7_S_OX
Ligands en surface	HDA	HDA	HMDS

Contrairement au lavage en BâG, le lavage des solides à l'air a pu être réalisé en utilisant une centrifugeuse, permettant ainsi un gain de temps très important car facilitant grandement la décantation des NPs. La séparation des NPs du surnageant est une étape très importante car cela permet d'éliminer les sous-produits éventuels, tels que les ligands relargués ou les NPs non ancrées sur la silice. Pour évaluer l'effet du lavage quant à l'élimination de sous-produits, selon qu'il a été fait en atmosphère inerte ou à l'air, une analyse CPG-SM a été effectuée sur les premiers surnageants de lavage récoltés. Les chromatogrammes CPG-SM du premier surnageant de lavage récolté sont exposés sur la Figure 19. Pour FR5_S (Fig. 19a), ainsi que FR1_S (Fig. 19b), les signaux correspondant à la HDA (flèche bleu) et la HMDS (flèche jaune) sont observés, indiquant le relargage de ces ligands, tandis que seul l'HMDS est détectée pour FR5_S_OX et FR1_S_OX. A noter que le signal large de l'anisole se superpose à celui du cyclooctane. Pour FR7_S et FR7_S_OX (Fig. 19c), un signal très intense pour la HMDS est visible dans les deux surnageants, ainsi que pour le cyclooctane qui est distinct du mésitylène.

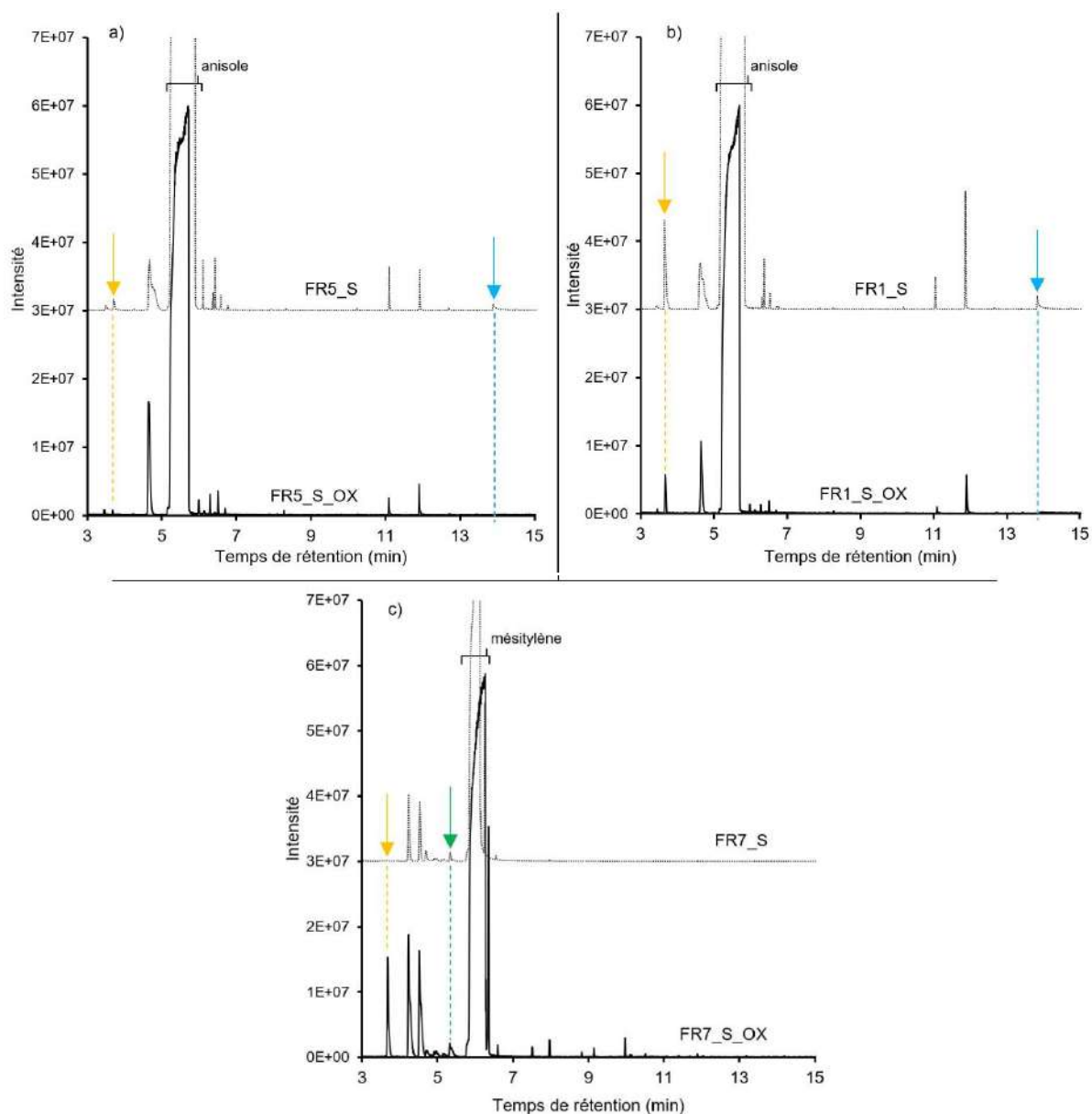


Fig. 19 : Analyse CPG-SM du premier surnageant de lavage pour a) FR5_S et FR5_S_OX b) FR1_S et FR1_S_OX et c) FR7_S et FR7_S_OX

Par conséquent, le lavage n'a pas le même effet sur les ligands stabilisants pour Ni₂Fe₁ (FR5) / Ni₁Fe₁ (FR1) et Ni₁Fe₉ (FR7), selon qu'il est réalisé en BâG ou à l'air. Pour Ni₂Fe₁/Ni₁Fe₁, la HDA n'est pas relarguée avec le lavage à l'air mais elle l'est quand le lavage a été fait en BâG. De la HMDS est relarguée pour tous les systèmes FR1 et FR5. De la HMDS est aussi relarguée pour FR7_S_OX mais pas pour FR7_S.

Les résultats d'analyses CHN et ICP-OES (Tab. 5) indiquent la présence d'organique et une diminution de la teneur en métaux. Cette baisse en métaux peut résulter d'une augmentation de la teneur en oxygène (élément non mesuré) en raison de l'oxydation des matériaux. Au regard des résultats CPG-SM et des analyses CHN et ICP, il n'est pas possible de rationaliser quant à l'état de surface des NPs déposées sur silice en fonction de leur composition et/ou des lavages effectués. Dans la Partie I, nous avons montré que l'oxydation des NPs NiFe et l'évolution de leur structure, était principalement liées à leur taille et à leur composition, plutôt qu'au ligand de surface. C'est pourquoi, l'étude de l'évolution de l'oxydation sur

support des trois systèmes bimétalliques NiFe en parallèle peut être réalisée ici, indépendamment de la responsabilité de l'état de surface.

Tab. 5 : Analyse CHN et ICP pour FR5, FR1 et FR7, selon les lavages : en BâG (FR5_S, FR1_S et FR7_S) ou à l'air (FR5_S_OX, FR1_S_OX et FR7_S_OX).

	Proportion massique éléments dosés (%)				NiFe
	C	H	N	Total CHN	
FR5_S	5,7	0,8	0,4	6,8	7,6
FR5_S_OX	6,7	0,7	0,4	7,8	6,0
FR1_S	6,2	1,4	0,4	8,1	7,2
FR1_S_OX	6,3	0,6	0,5	7,4	6,1
FR7_S	5,7	1,2	0,9	7,8	7,0
FR7_S_OX	5,3	0,6	0,6	6,5	7,0

Les données WAXS des systèmes Ni1Fe1, Ni2Fe1 et Ni1Fe9 lavés en BâG et à l'air sont comparés sur la Figure 20 (dans l'espace réciproque) avec les diagrammes du Ni cfc, de NiO et de la maghémite Fe_2O_3 . Des signaux similaires à ceux de la maghémite (gris) sont observés pour les échantillons traités à l'air (à 16° et 27°), cette contribution étant plus forte que celle du NiO dont ils partagent un signal en commun (27°). Toutefois, le signal caractéristique de la structure cfc du Ni métallique (22°) est encore observé pour les compositions Ni2Fe1 et Ni1Fe1. Pour les échantillons riches en Fe (Ni1Fe9), les signaux initiaux caractéristiques de l'arrangement polytétraédrique (20° et 35°) ont laissé place à ceux de la maghémite.

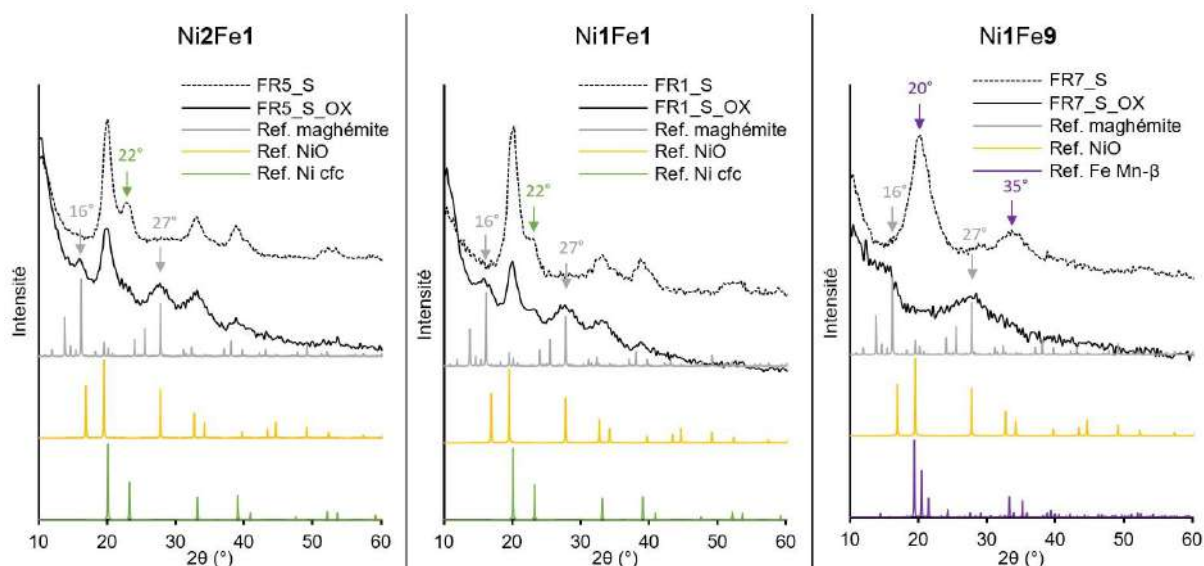


Fig. 20 : Analyse WAXS (dans l'espace réciproque) des systèmes NiFe, lavés à l'air (trait noir plein) et sous argon (trait noir pointillé) en comparaison des références NiO (PDF-00-044-1159, jaune), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF-01-089-5894, maghémite = gris), Ni cfc (PDF-04-010-6148, vert) et Fe Mn- β (ICSD – 163412, violet).

Les trois systèmes ont ensuite été analysés en XAS. Les spectres XANES de FR1_S_OX et FR5_S_OX présentent le même pic de pré-seuil que le spectre de référence de la maghémite (Fig. 21a, tracé pointillé

noir épais). L'allure globale des spectres, et les énergies au seuil permettent de confirmer la bonne adéquation entre les spectres de Ni1Fe1 (FR1_S_OX) et Ni2Fe1 (FR5_S_OX) et celui de la magnétite (Fe_3O_4). Ceci suggère une oxydation non totale du Fe. Tout comme Ni1Fe9 où malgré une différence au niveau du pic de pré-seuil, en bon accord avec celui de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de la magnétite (Fe_3O_4), l'allure globale du spectre XANES, et l'énergie de seuil présentent un accord identique avec la magnétite. Cela suggère un état d'oxydation mixte Fe(II) et Fe(III) pour le Fe dans les trois systèmes, ce que ne montre pas la chimométrie (Tab. 6) où 100% du Fe est oxydé en Fe(III) pour chacun des systèmes étudiés. Au seuil du Ni (Fig. 21b) une différence est aussi visible entre FR1_S_OX/FR5_S_OX et FR7_S_OX comme le montrent les profils de pré-seuils des courbes (rectangle rouge). En effet, pour les deux premières compositions, le profil du pré-seuil reste proche de celui de la référence Ni métallique, ce qui n'est pas le cas pour la troisième composition, plus proche de la référence oxydée. Néanmoins, les trois systèmes affichent un profil de spectre (ligne rouge pointillée, alignée sur la raie blanche de NiO) plus proche de celui de la référence oxydée NiO que de la référence Ni cfc métallique. En chimométrie (Tab. 6), l'oxydation est bien claire, mais la différence entre les compositions Ni2Fe1 et Ni1Fe1, et Ni1Fe9, est également visible, avec la présence majoritaire de Ni métallique pour Ni2Fe1 et Ni1Fe1, mais l'inverse pour le système Ni1Fe9. Ce résultat reste en accord avec la tendance déjà observée pour le niveau d'oxydation entre ces trois systèmes bimétalliques, avant dépôt sur silice.

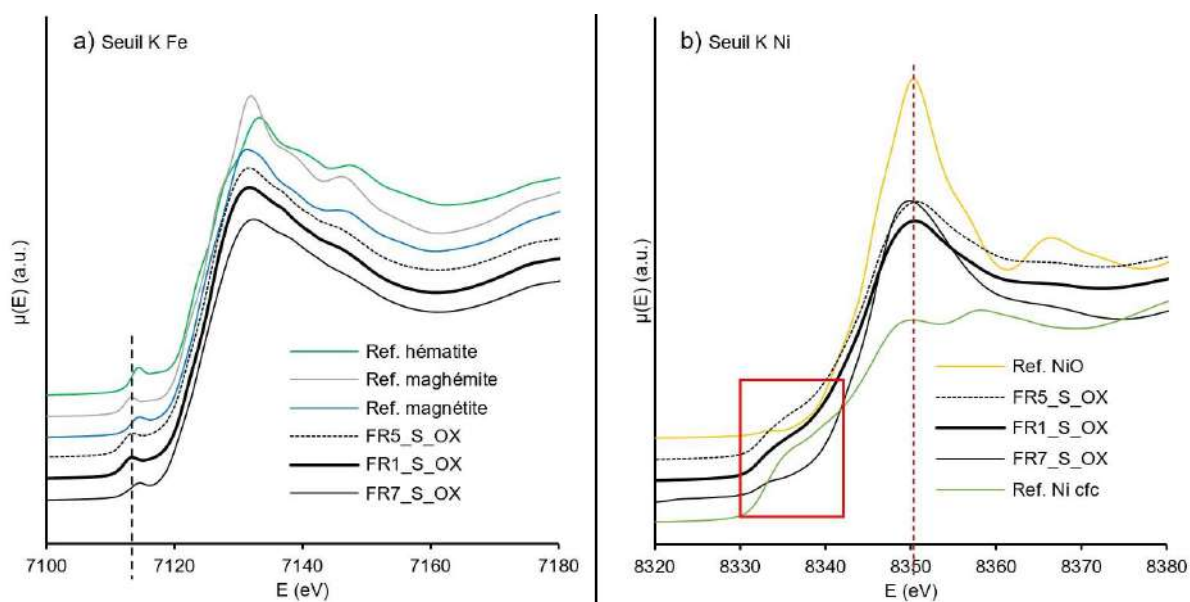
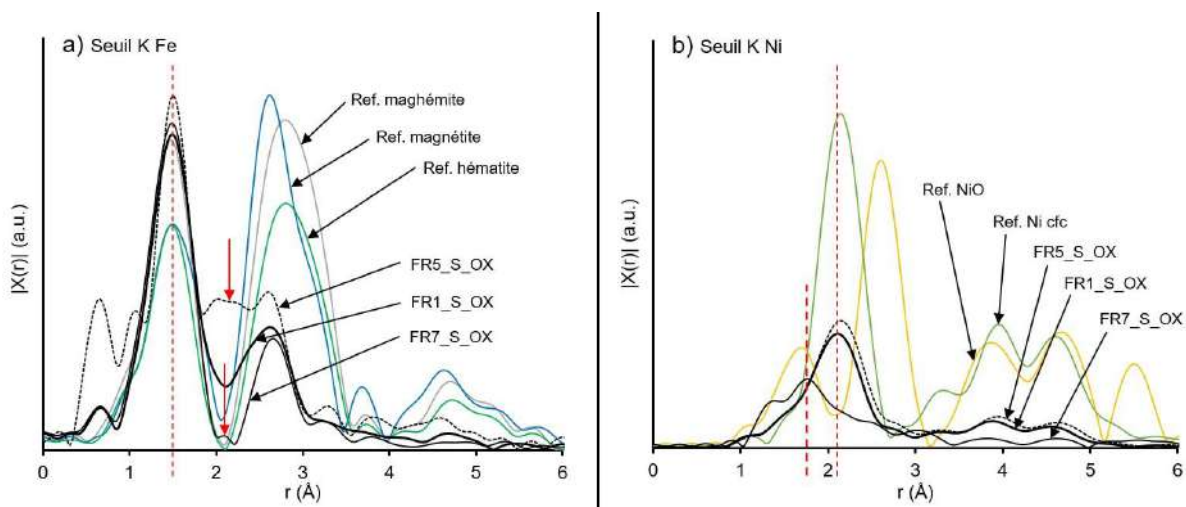


Fig. 21 : Spectres XANES, a) au seuil du Fe et b) au seuil du Ni, pour FR1_S_OX, FR5_S_OX et FR7_S_OX, en comparaison aux références : maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnétite (Fe_3O_4), Ni cfc, et NiO.

Tab. 6 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR1_S_OX, FR5_S_OX, et FR7_S_OX

Référence	Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
FR1_S_OX	Ni	Ni ⁰	60
		Ni ²⁺	40
	Fe	Fe ⁰	0
		Fe ³⁺	100
FR5_S_OX	Ni	Ni ⁰	63
		Ni ²⁺	37
	Fe	Fe ⁰	0
		Fe ³⁺	100
FR7_S_OX	Ni	Ni ⁰	34
		Ni ²⁺	66
	Fe	Fe ⁰	0
		Fe ³⁺	100

L'étude EXAFS ne procure pas plus d'informations au seuil du Fe (Fig. 22a). En effet, les trois oxydes de référence se distinguent principalement par l'allure de leur module de TF dans la gamme de distances correspondant aux liaisons Fe-M (M = Ni ou Fe) dans les motifs Fe-O-M (les premières distances Fe-O sont quasi identiques). Or, les données expérimentales conduisent à un pic très large et de faible amplitude dans cette zone (2-3 Å + flèches rouges) qui ne permet pas l'identification structurale. Au seuil du Ni (Fig. 22b), la différence entre les systèmes FR1_S_OX / FR5_S_OX et FR7_S_OX est clairement confirmée. Une contribution importante de liaisons Ni-M (M = Fe ou Ni), dans une structure de type cfc, est toujours observée (ligne rouge en pointillé fin) pour Ni1Fe1 et Ni2Fe1 ce qui n'est pas le cas pour Ni1Fe9 dont l'état oxydé est bien identifié ici (ligne rouge en pointillé épais).


Fig. 22 : Analyse XAS selon le module TF de la partie EXAFS a) au seuil du Fe et b) au seuil du Ni, pour FR1_S_OX, FR5_S_OX et FR7_S_OX, en comparaison de références maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et magnétite (Fe_3O_4), Ni cfc, et NiO.

On en conclut que pour les systèmes Ni1Fe1 et Ni2Fe1 (FR1_S_OX et FR5_S_OX respectivement), il y a une conservation partielle de la composante cfc imposée par le Ni, probablement au cœur des NPs, et une oxydation préférentielle du Fe. Une couche d'oxyde de surface désordonnée et constituée d'un oxyde mixte peut être proposée, qui passiverait et donc protégerait ces systèmes. Pour le système Ni1Fe9 (FR7_S_OX), l'oxydation est totale. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce système comporte des NPs de petite taille ($1,6 \pm 0,4$ nm) et qu'il est très riche en Fe, élément très oxydable.

L'évolution des NPs déposées sur silice lorsqu'exposées à un environnement oxydant est identique à celle observée pour leurs homologues non supportés ce qui indique que le support n'influence pas leur comportement vis-à-vis de l'oxydation. Malgré l'oxydation, la morphologie des NPs demeure identique quelle que soit la méthode de lavage des NPs NiFe@SiO₂ comme le montre la Figure 23.

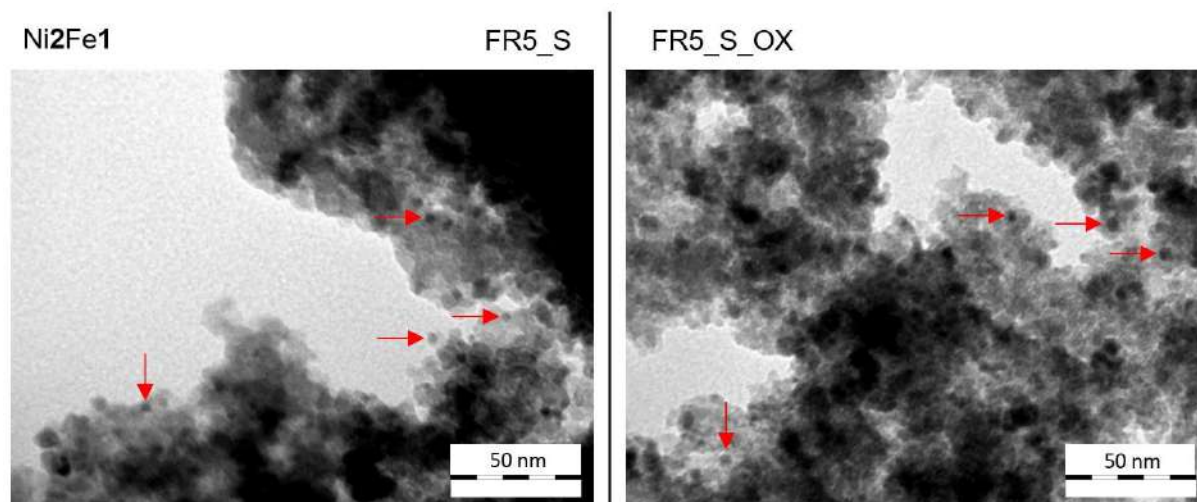


Fig. 23 : Clichés de MET des NPs Ni2Fe1 supportées sur silice avec lavage sous argon (FR5_S) ou à l'air (FR5_S_OX). Les flèches rouges montrent des NPs de NiFe.

III – 2 – Exposition au dihydrogène

La réactivité des NPs@SiO₂ présentées en partie III - 2 vis-à-vis de H₂, a été suivie via des mesures XAS réalisées *in situ*, dans une large gamme de températures (30-600°C). Cette étude est utile pour comprendre le comportement de chacun des systèmes bimétalliques NiFe lors de leur évaluation en catalyse d'hydrogénation même si les conditions appliquées sont différentes : ici les mesures sont réalisées sous flux (50mL/min) de gaz avec une pression partielle faible en H₂ (5% de H₂ dans l'He) et dans une gamme large de température, alors que les tests catalytiques sont réalisés sous pression élevée de H₂ pur (20-30 bar) et dans une gamme de température plus restreinte (80-150°C). L'objectif est d'étudier la possibilité de retour des échantillons à l'état métallique. Nous avons donc travaillé sur l'ajustement des spectres XAS avec différentes composantes métalliques ou oxydes (ou carbure *vide infra*) pour en déduire la proportion de chacune de ces composantes dans l'échantillon en fonction de la température.

Tout d'abord (à t=0, T=30°C), pour chacun des systèmes NiFe (FR1_S_OX/FR5_S_OX et FR7_S_OX), des composantes reliées à l'état électronique des atomes de Ni et Fe ont été déterminées afin d'en suivre la contribution au spectre XAS de l'échantillon en fonction de la température, sous atmosphère de H₂ lors de la mesure *in situ* (étude de chimiométrie). Les spectres XAS de ces composantes, en particulier dans la région du XANES, sont présentés en Figure 24 en comparaison à des modèles bien connus. On remarquera que si les systèmes FR1_S_OX et FR5_S_OX présentent des similitudes, le système riche en Fe FR7_S_OX a un comportement bien différent comme déjà vu au II – 2 et au III – 1 – 2.

Ainsi, au seuil du Ni (Fig. 24a), pour chacun des trois systèmes, deux composantes ont été extraites. L'une est représentative de l'état réduit du Ni (1^e composante - Ni(0)). Son profil XANES est en effet très proche de celui de la référence Ni cfc (ligne verte)). Toutefois le profil de cette composante présente un creux vers 8367 eV, comme la composante représentative d'un carbure de Ni décrite sur les NPs de Ni dans l'Annexe 1 (Fig. 24b). La présence d'une petite quantité de carbure de Ni n'est donc pas exclue pour les systèmes bimétalliques. L'autre composante est représentative de l'état oxydé du Ni (2^e composante - Ni(II)), à travers la concordance de son spectre XANES avec le profil de la référence NiO (ligne jaune).

La 1^e composante du système FR7_S_OX (courbe verte pointillée) diffère de celle des deux autres systèmes, FR1_S_OX et FR5_S_OX (courbe verte gras).

Cette différence est observable sur le tracé de la TF des données EXAFS (Fig. 24c). En effet, le pic principal de la 1^e composante de FR7_S_OX est à une distance $r = 2\text{\AA}$ (ligne en pointillé violet) ce qui est caractéristique de la structure polytétraédrique (structure Mn-β), et suggère la dilution du Ni dans la structure du Fe. Les 1^e composantes des deux autres systèmes présentent, elles, une distance Ni-M (M = Ni ou Fe) plus proche de celle relevée pour la référence Ni cfc (ligne en pointillé vert) en accord avec la présence d'un cœur de structure cfc (Ni pur ou alliage NiFe partiel, ou plus probablement gradient de composition du centre vers l'interface avec la couche oxydée de surface) dans l'état initial.

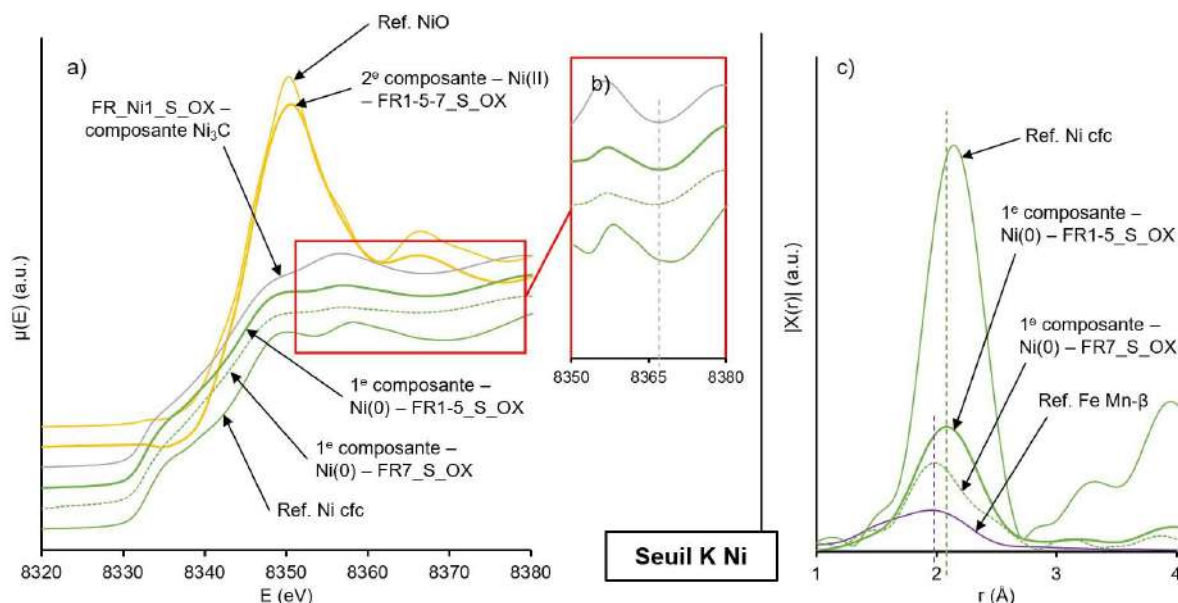


Fig. 24 : Analyse XAS au seuil du Ni des deux composantes pour FR1_S_OX, FR5_S_OX et FR7_S_OX avec : a) leur spectre XANES accompagné des références NiO et Ni cfc ; b) un zoom sur les spectres de la zone délimitée par un rectangle rouge ; et c) la TF des données EXAFS, accompagné d'une référence Fe Mn-β.

Comme on peut s'en douter suite à l'étude en III- 1 – 2, au seuil du Fe, la concordance référence-composante est plus délicate. Trois composantes sont identifiées pour l'atome de Fe, dont les spectres XAS sont présentés Figure 25. Le seuil de la 1^{re} composante est très proche de celui de la référence maghémite composée d'ions Fe(III) (et loin de celui de la référence sel de Mohr contenant des ions Fe(II)) (Fig. 25a). Cette composante est identique pour les trois systèmes. La situation est opposée pour la 2^e composante dont le seuil est très proche de celui de la référence sel de Mohr (Fig. 25b). Cette composante est donc représentative du Fe au degré d'oxydation II. Le profil XANES de la 3^e composante est en accord avec un état réduit pour le Fe (Fig. 25c). Toutefois, entre les systèmes FR1_S_OX/FR5_S_OX et FR7_S_OX, la différence de spectre XANES est là encore visible avec un profil pour les systèmes FR1_S_OX et FR5_S_OX en accord avec celui de la référence Fe cfc (vert ; système référence FR9 - Ni1Fe1 adoptant un profil cfc au seuil du Fe), tandis que l'environnement autour du Fe reste ambigu pour l'échantillon LFR7_S_OX (Fig. 25c-d). A noter qu'aucune composante liée à un carbure de Fe formé dans les conditions de l'étude de réduction est identifié au seuil du Fe pour les trois systèmes. Cela peut sembler étonnant compte-tenu du phénomène de carburation du Ni ayant lieu au seuil du Ni, d'autant plus également que le Fe semble principalement situé en surface, ce qui suggère son contact avec les ligands, source potentielle de carburation⁸⁻¹⁰.

L'étude des données EXAFS confirme que l'environnement local autour de Fe est proche de celui d'une structure cfc pour les systèmes FR1_S_OX/FR5_S_OX (fortes similitudes avec l'allure de la TF des données EXAFS du Fe cfc ; vert (système référence FR9 - Ni1Fe1 adoptant un profil cfc au seuil du Fe)), alors qu'il est plus en accord avec un environnement polytétraédrique pour le système FR7_S_OX (forte similitude avec l'allure de la TF des données du Fe polytétraédrique) (Fig. 25d). Cela suggère que pour les systèmes de composition Ni1Fe1 et Ni2Fe1, le Fe est en partie allié au Ni et confirme le gradient de composition pressenti.

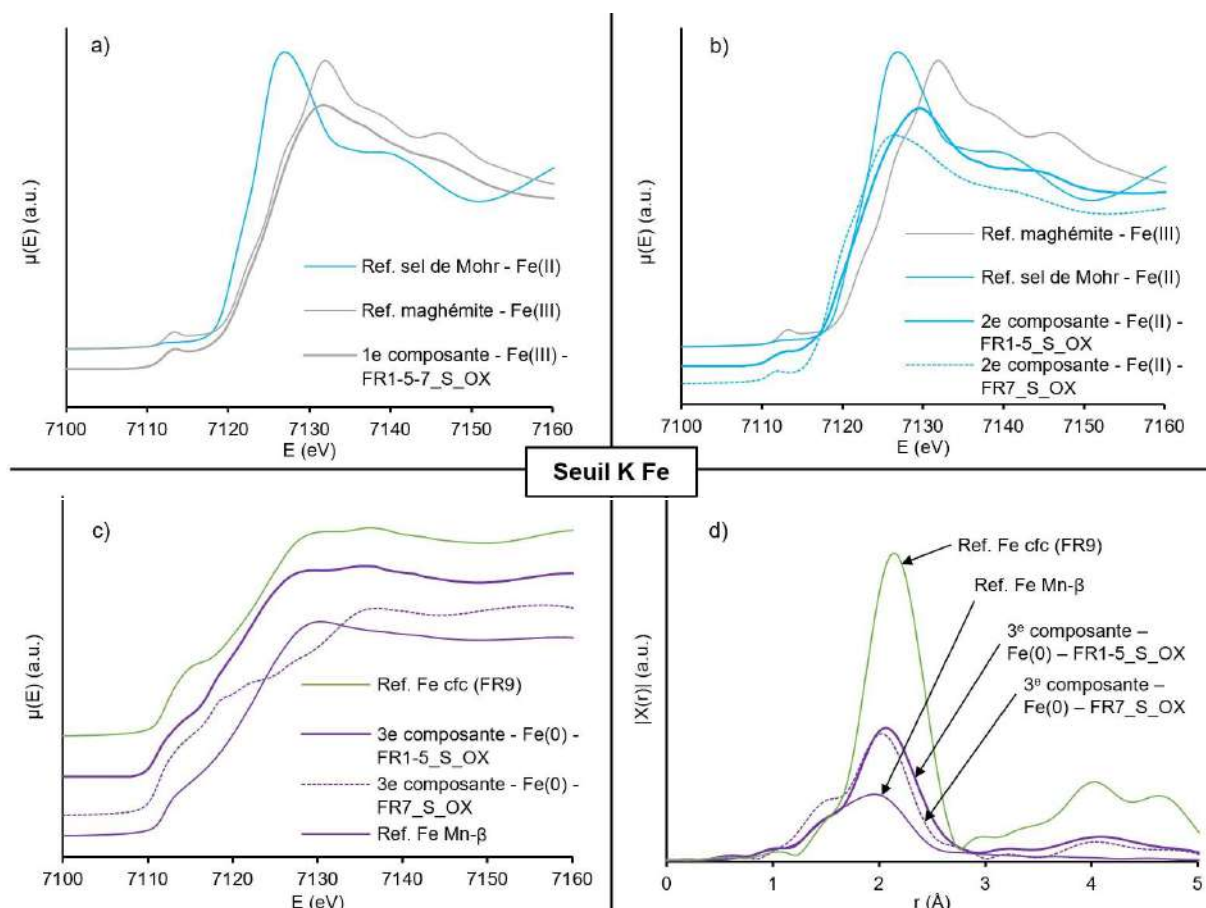


Fig. 25 : XAS au seuil du Fe des trois composantes pour FR1_S_OX, FR5_S_OX et FR7_S_OX avec le spectre XANES a) de la 1^{re} composante accompagnée des références maghémite (Fe_2O_3) et sel de Mohr (FeSO_4) ; b) de la 2^e composante accompagnée des références maghémite (Fe_2O_3) et sel de Mohr (FeSO_4) ; et c) de la 3^e composante accompagnée des références Fe Mn-β et Fe cfc (références NPs NiFe FR9) ; ainsi que d) la TF des données EXAFS de la 3^e composante, accompagnée des références Fe cfc (références NPs NiFe FR9) et Fe Mn-β.

Ainsi, pour chacun des systèmes NiFe, deux composantes pour le Ni, Ni(II) et Ni(0), et trois composantes pour le Fe, Fe(III), Fe(II) et Fe(0), sont identifiées. Nous allons maintenant discuter l'évolution de leur contribution aux spectres des trois systèmes aux différents temps (et températures) de réaction sous dihydrogène.

Pour les systèmes FR1_S_OX et FR5_S_OX, de compositions respectives Ni1Fe1 et Ni2Fe1, affichant un ordre chimique au sein des NPs proche, avec une couche d'oxyde en surface préférentiellement composée de Fe et un cœur métallique riche en Ni, le processus de réduction est très similaire. Il inclut une étape inattendue, mise en évidence ici par l'étude XAS.

En effet, comme le montre la Figure 26, le Fe(III) est partiellement réduit en Fe(II) tandis qu'une fraction du Ni(0) s'oxyde en Ni(II) malgré l'atmosphère réductrice, phénomène également observé lorsque la même expérience est conduite sous flux d'hélium pur. Ceci est interprété comme une réaction d'oxydoréduction interne entre l'oxyde contenant du Fe(III) et le Ni métallique, résultant en une phase intermédiaire (Ni(II), Fe(II))O, située possiblement entre le cœur riche en Ni(0) et la surface riche en oxyde de Fe(III). Cette nouvelle phase reste stable jusqu'à une température autour de 270-280°C, ce qui reste élevé par rapport à la température de début de réduction du Ni(II) en Ni(0) mise en évidence pour le système de NPs

monométallique de Ni, FR_Ni1_S_OX : 150°C. S'ensuit la réduction du Ni(II) en Ni(0) (flèche verte) qui semble déclencher la réduction du Fe (Fe(III) et Fe(II)) à travers l'émergence de la composante Fe(0) (flèche violette). On peut remarquer que plus le système bimétallique contient de Fe (Ni1Fe1 > Ni2Fe1), plus le début de formation du Fe(0) (flèche violette) et la réduction totale du Fe (flèche bleue) sont retardées.

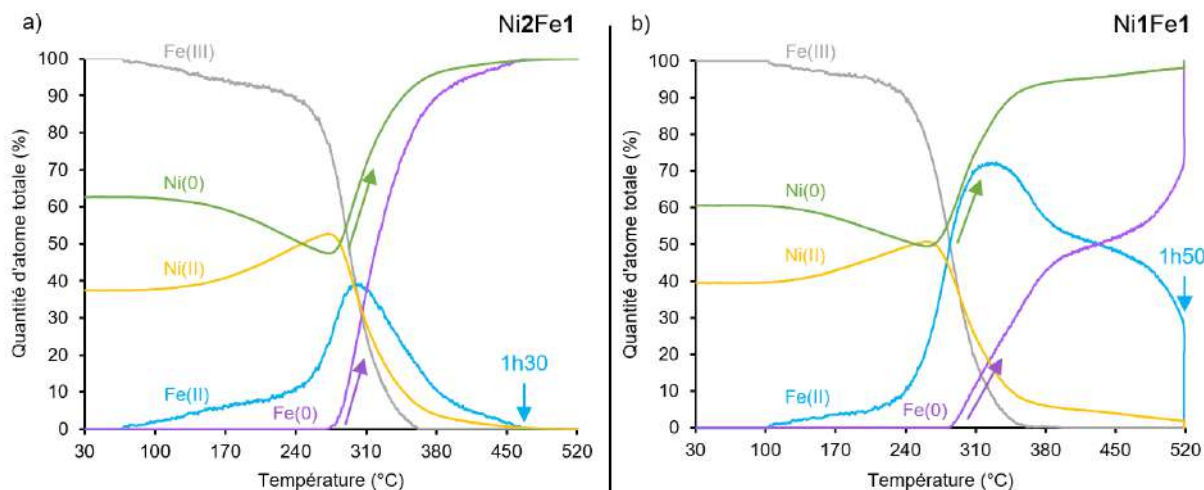


Fig. 26 : Etude par chimimétrie du processus de réduction sous H_2 en fonction de la température (30 à 520°C), pour a) le système Ni2Fe1 (FR5_S_OX) ; et b) le système Ni1Fe1 (FR1_S_OX).

Pour le système Ni1Fe9 (FR7_S_OX) le processus de réduction est différent. En effet, aucun processus d'oxydo-réduction interne n'est observé. Comme le montre la Figure 27, la réduction du Fe(III) en Fe(II) précède clairement ici celle du Ni(II) en Ni(0) (rectangle bleu contre rectangle vert respectivement). Les formations du Ni(0) et du Fe(0) (ligne en pointillé violet) débutent à la même température, ce qui semble cohérent avec une insertion du Ni dans la phase Fe et réciproquement.

Il est à noter que contrairement aux autres systèmes, la réduction totale du Fe n'est pas atteinte. Un taux de seulement 28% de Fe(0) est mesuré à la fin du processus, et ce malgré plusieurs heures sous H_2 à une température de 530°C.

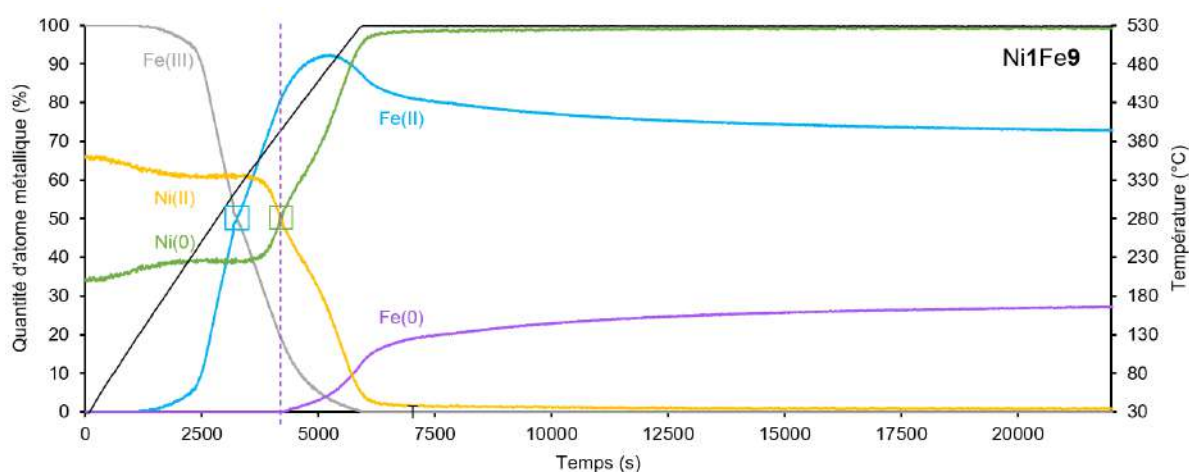


Fig. 27 : Etude par chimimétrie du processus de réduction sous H_2 en fonction de la température (30 – 530°C) et du temps (7h50), pour le système Ni1Fe9 (FR7_S_OX).

Les résultats de ces travaux font l'objet d'une publication acceptée au Faraday Discussion « Nanoalloys : recent developments and future perspectives » qui aura lieu en septembre 2022.

III – 3 – Conclusion

De cette étude, on peut conclure que l'oxydation des NPs supportées sur silice est plus ou moins réversible selon la composition du matériau. Pour les systèmes Ni1Fe1 et Ni2Fe1 un processus similaire de réduction allant jusqu'à une réduction totale dans les conditions appliquées et impliquant un phénomène interne d'oxydoréduction a été observée. A noter plus le système bimétallique est riche en Fe, plus la réduction totale du Fe est retardée (Ni1Fe1 plus lent à réduire que Ni2Fe1). Pour le système Ni1Fe9, une réduction partielle du Fe a été atteinte (28%) après plusieurs heures sous H₂ à une température de 530°C.

Même si cette étude a été réalisée dans des conditions différentes de celles appliquées en catalyse, les résultats indiquent que le retour à l'état métallique est possible, ce qui est une information importante pour la catalyse d'hydrogénation visée. Toutefois ce retour à l'état métallique étant total pour les compositions Ni1Fe1 et Ni2Fe1 et seulement partiel pour Ni1Fe9, on peut s'attendre à une différence de réactivité en catalyse d'hydrogénation. C'est ce que nous discuterons en Chapitre V, lors de la comparaison des activités des échantillons FR5_S et FR5_S_OX pour l'hydrogénation du xylose.

Conclusion

Dans ce Chapitre IV, la réactivité des NPs par rapport à l'environnement ambiant a été étudiée. Trois systèmes de NPs NiFe ont été finement caractérisés en comparaison de références métalliques et oxydes : il s'agit des systèmes Ni1Fe1, Ni2Fe1 et Ni1Fe9. Pour les deux premières compositions (Ni1Fe1 et Ni2Fe1), les NPs, synthétisées selon un mode opératoire identique (la seule différence étant le ratio Ni/Fe), affichent un comportement similaire après exposition à l'air, indépendamment de leur dépôt sur silice. Après oxydation, un cœur de Ni métallique persiste protégé par une couche d'oxyde mixte Ni/Fe passivante. Pour la troisième composition, Ni1Fe9, que les NPs soient supportées ou non, l'exposition à l'air conduit à leur oxydation totale, ce qui peut s'expliquer par leur petite taille et leur très forte teneur en Fe, élément très oxophile.

Quant à l'étude de la réduction des NPs NiFe supportés sur silice, une même différence de comportement entre les deux premières compositions, Ni1Fe1 et Ni2Fe1, et la troisième composition, Ni1Fe9, est observée. La présence d'un cœur de Ni pour les deux premiers systèmes est marqué par la formation d'une phase intermédiaire au sein lors de la réduction, entre le cœur et la surface, disparaissant par la suite au profit de la réduction totale des métaux. Ce qui n'est pas le cas dans le dernier système où une phase oxydée de Fe persiste, même après quelques heures sous H₂ à haute température, pouvant être préjudiciable pour la réactivité des NPs en catalyse d'hydrogénation.

Bibliographie

- (1) Cordente, N.; Toustou, B.; Collière, V.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Verelst, M.; Respaud, M.; Broto, J.-M. New Procedure towards Well-Dispersed Nickel Oxide Nanoparticles of Controlled Size. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **2001**, *4* (2), 143–148. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01191-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01191-9).
- (2) Creus, J.; Drouet, S.; Suriñach, S.; Lecante, P.; Collière, V.; Poteau, R.; Philippot, K.; García-Antón, J.; Sala, X. Ligand-Capped Ru Nanoparticles as Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catalysis* **2018**, *8*(12), 11094–11102. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03053>.
- (3) Shi, D.; Yang, Q.; Peterson, C.; Lamic-Humblot, A.-F.; Girardon, J.-S.; Griboval-Constant, A.; Stievano, L.; Sougrati, M. T.; Briois, V.; Bagot, P. A. J.; Wojcieszak, R.; Paul, S.; Marceau, E. Bimetallic Fe-Ni/SiO₂ Catalysts for Furfural Hydrogenation: Identification of the Interplay between Fe and Ni during Deposition-Precipitation and Thermal Treatments. *Catal. Today* **2019**, *334*, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.041>.
- (4) Nguyen, Q. T.; Rousset, E.; Nguyen, V. T. H.; Collière, V.; Lecante, P.; Klysubun, W.; Philippot, K.; Esvan, J.; Respaud, M.; Lemercier, G.; Tran, P. D.; Amiens, C. Covalent Grafting of Ruthenium Complexes on Iron Oxide Nanoparticles: Hybrid Materials for Photocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*(45), 53829–53840. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c15051>.
- (5) Sadier, A.; Shi, D.; Mamede, A.-S.; Paul, S.; Marceau, E.; Wojcieszak, R. Selective Aqueous Phase Hydrogenation of Xylose to Xylitol over SiO₂-Supported Ni and Ni-Fe Catalysts: Benefits of Promotion by Fe. *Appl. Catal., B* **2021**, *298*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120564>.
- (6) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem* **2009**, *2*(1), 18–45. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800227>.
- (7) Ayvali, T.; Philippot. Chapter 3 - On the Use of Organometallic Chemistry Concepts for the Synthesis of Nanocatalysts. *New Materials for Catalysis Applications* **2016**, 41–79. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7.00003-2>.
- (8) Schnepf, Z.; Wimbush, S. C.; Antonietti, M.; Giordano, C. Synthesis of Highly Magnetic Iron Carbide Nanoparticles via a Biopolymer Route. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5340–5344. <https://doi.org/10.1021/cm101746z>.
- (9) Snovski, R.; Grinblat, J.; Sougrati, M.-T.; Jumas, J.-C.; Margel, S. Synthesis and Characterization of Iron, Iron Oxide and Iron Carbide Nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, *349*, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.08.043>.
- (10) Li, S.; Yang, J.; Song, C.; Zhu, Q.; Xiao, D.; Ma, D. Iron Carbides: Control Synthesis and Catalytic Applications in CO_x Hydrogenation and Electrochemical HER. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (50), 1–12. <https://doi.org/10.1002/adma.201901796>.

Chapitre V

Application en catalyse :
hydrogénation des sucres et électro-
oxydation de l'eau

Chapitre V – Application en catalyse : hydrogénation des sucres et électro-oxydation de l'eau

Introduction	229
I - Hydrogénation des sucres.....	230
I – 1 – Les systèmes testés.....	230
I – 2 – Catalyse dans l'eau	233
I – 2 – 1 – Catalyseurs monométalliques de Ni	234
I – 2 – 2 – Catalyseurs bimétalliques NiFe	238
I – 2 – 2 – 1 – Effet de la composition chimique	238
I – 2 – 2 – 2 – Effet du vieillissement des catalyseurs	240
I – 2 – 2 – 3 – Effet du traitement.....	243
I – 2 – 2 – 4 – Etude de durabilité	245
I – 2 – 2 – 5 – Effet de l'activation	249
I – 2 – 2 – 6 – Effet de la température	250
I – 2 – 2 – 7 – Conclusion	252
I – 3 – Catalyse dans un DES	256
I – 3 – 1 – Qu'est-ce qu'un DES ?	256
I – 3 – 2 – Conditions de catalyse	257
I – 3 – 3 – Effet du traitement	258
I – 3 – 4 – Effet du co-solvant.....	259
I – 3 – 5 – Effet du support	261
I – 3 – 6 – Conclusion.....	262
II – Electro-oxydation de l'eau	263
II – 1 – Les systèmes testés.....	263
II – 2 – Catalyse en OER	265
II – 2 – 1 – Activité électrocatalytique en OER	265
II – 2 – 2 – Stabilité électrocatalytique	266
II – 2 – 3 – Etude de voltampérométrie cyclique.....	267
II – 2 – 4 – Conclusion.....	270
Conclusion	272

Bibliographie	273
---------------------	-----

Introduction

Le Chapitre V est dédié à l'évaluation en catalyse des nanoparticules NiFe, pour les deux applications ciblées dans ce projet : l'hydrogénation des sucres en polyols, plus particulièrement du xylose en xylitol, et l'électro-oxydation de l'eau (OER). Les systèmes nanoparticulaires utilisés pour ces études sont ceux qui ont été présentés dans les chapitres précédents, en particulier les NPs Ni₁Fe₁ (FR1), Ni₂Fe₁ (FR5) et Ni₁Fe₉ (FR7). Au préalable, ces nanoparticules ont été traitées en fonction de la réaction catalytique visée (voir Chapitre IV). Les caractéristiques des NPs engagées en catalyse seront résumées en début de chaque partie.

I - Hydrogénation des sucres

L'hydrogénation des sucres en polyols est une réaction chimique ayant trait à la valorisation de la biomasse ¹. En effet, à partir de sucres provenant de cette biomasse, des polyols peuvent être obtenus, par hydrogénation de la fonction carbonyle du substrat de départ. Les polyols sont des molécules à forte valeur ajoutée, utilisés dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique entre autres ².

Dans cette étude, l'objectif était de catalyser la réaction d'hydrogénation d'un sucre en particulier, le xylose, avec des catalyseurs nanoparticulaires à base de métaux non nobles, Ni et Fe, pour obtenir sélectivement le xylitol. Le choix du xylose est relié à la formation du polyol correspondant, le xylitol, qui est une molécule édulcorante à très forte valeur ajoutée comme indiqué au Chapitre I ³. Le choix des métaux (Ni et Fe) intervient dans un contexte environnemental. En effet, les catalyseurs efficaces pour cette réaction sont à base de métaux nobles (ruthénium, palladium, etc.) ⁴ et utiliser des métaux non nobles tels que Ni et Fe est une alternative intéressante en raison de leur abondance et de leur faible coût. De plus, le Ni est très connu pour ses performances en hydrogénation (Ni de Raney) ^{5,6} et l'ajout de Fe aux catalyseurs est étudié pour l'amélioration de la sélectivité envers le produit attendu, le xylitol dans notre cas ⁷.

Dans ce projet, l'approche organométallique a permis de disposer de façon contrôlée de NPs NiFe de différentes compositions. La composition d'un catalyseur bimétallique est un paramètre qui peut influencer fortement sur les performances catalytiques. ⁸⁻¹⁰ Cet effet a été étudié via la mise en œuvre de NPs de compositions différentes : Ni₂Fe₁, Ni₁Fe₁ et Ni₁Fe₉.

Les NPs ont préalablement été déposées sur silice pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus avec des NPs de NiFe sur silice, préparées par dépôt-précipitation à l'urée chez nos collaborateurs à Lille ^{7,11}. Cette comparaison sera étendue à d'autres catalyseurs proches décrits dans la littérature.

Le contexte partenarial du projet ANR NobleFreeCat a permis d'évaluer l'intérêt des NPs NiFe en hydrogénation du xylose dans deux solvants différents : 1) l'eau, pour les tests catalytiques réalisés lors d'un séjour à l'UCCS-Lille, en collaboration avec les Dr. A. Sadier, Dr. E. Marceau et R. Wojcieszak ; 2) un solvant eutectique profond (DES), lors des tests catalytiques réalisés à l'IC2MP-Poitiers en collaboration avec le Dr. N. Ullah et le Pr K. De Oliveira Vigier. Les résultats ainsi obtenus seront présentés dans la Partie I de ce chapitre dans l'ordre établi ci-dessus.

I – 1 – Les systèmes testés

Afin d'évaluer l'influence de la composition sur la réaction d'hydrogénation du xylose en xylitol des NPs NiFe de trois ratios Ni/Fe différents et supportées sur silice ont été testées. Il s'agit de Ni₁Fe₁, Ni₂Fe₁ et Ni₁Fe₉. Ces systèmes de NPs ont été décrits dans le Chapitre III, et leur caractérisation après dépôt sur silice présentée dans le Chapitre IV. Dans un objectif de comparaison, deux systèmes de NPs monométalliques de Ni supportées sur silice, ont également été testés à titre de références. Le Tableau 1 récapitule les caractéristiques de tous les échantillons de NPs évalués. La notation FRXX_S, correspond à des NPs déposées sur silice avec lavage du solide post-dépôt et conservation des NPs à l'abri de l'air.

La notation FRXX_S_OX correspond à des NPs déposées sur silice avec lavage du solide post-dépôt et conservation des NPs à l'air. Les NPs FRXX_S_OX ont été décrites dans le Chapitre IV, dans la partie traitant de l'oxydation après exposition à l'air ambiant (Partie III – 1).

Tab. 1 : Caractéristiques des NPs NiFe supportées sur silice et évaluées en catalyse d'hydrogénation du xylose. HDA = hexadécylamine, NDIPAA = N-N'-diisopropylacetamidine, et HMDS = hexaméthylidisilazane.

Catalyseur	Composition	Taille moyenne (nm)	Ordre chimique / Etat d'oxydation	Ligands en surface	Charge en métaux (wt. %)
FR_Ni1_S	Ni _{1,00}	8,5 ± 4,8	Cœur de Ni (0) + couche superficielle de NiO en surface	HDA	Ni : 6,6
FR_Ni3_S		6,8 ± 2,2	Cœur de Ni (0) + couche superficielle de NiO en surface	HDA + NDIPAA	Ni : 7,6
FR_Ni3_S_OX			Cœur de Ni (0) + surface Ni(II) amorphe	HDA + NDIPAA	Ni : 3,4
FR1_S	Ni _{0,52} Fe _{0,48}	3,1 ± 1,0	Cœur riche en Ni(0) + surface riche en Fe(0)	HDA	Ni : 3,8 / Fe : 3,4 → NiFe : 7,2
FR5_S	Ni _{0,67} Fe _{0,33}	3,4 ± 0,8	Cœur riche en Ni(0) + surface riche en Fe(0)	HDA	Ni : 5,2 / Fe : 2,4 → NiFe : 7,6
FR5_S_OX			Cœur riche en Ni(0) + surface riche en Fe oxydé	HDA	Ni : 4,0 / Fe : 2,0 → NiFe : 6,0
FR7_S	Ni _{0,10} Fe _{0,90}	1,6 ± 0,4	Alliage métallique NiFe	HMDS	Ni : 0,7 / Fe : 6,3 → NiFe : 7,0

I – 2 – Catalyse dans l'eau

Dans un premier temps, les tests catalytiques d'hydrogénation du xylose en xylitol ont été réalisés dans l'eau, selon les conditions rapportées dans le Chapitre II et rappelées sur la Figure 1. A noter, l'eau est le solvant le plus utilisé dans l'hydrogénation du xylose en xylitol, et plus généralement dans la formation de polyols à partir des sucres. Ce choix provient de la forte solubilité des sucres dans l'eau (le xylose ici) en raison de la grande polarité de ces molécules, favorisant la formation de liaisons de Van der Waals avec le solvant polaire protique qu'est l'eau. Outre son caractère non toxique et son coût abordable, la polarité de l'eau peut avoir des effets sur la catalyse¹². L'évolution de la catalyse a été suivie par analyse HPLC (voir Chapitre II). Un rapport $n_{\text{xylose}}/\Sigma n_{\text{M}}$ (avec M = métal) a été fixé à 10,5 afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux de nos collaborateurs à l'UCCS-Lille qui ont étudié la performance de catalyseurs NiFe hétérogènes préparés par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée.

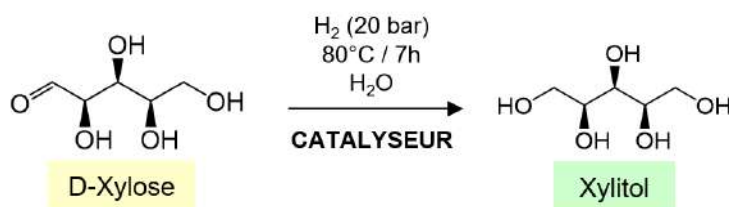


Fig. 1 : Hydrogénation du xylose en xylitol en présence d'un catalyseur (eau, 20 bar H_2 , 80°C, 7h)

Les tests catalytiques ayant été réalisés à deux périodes différentes, des lots différents de NPs ont été utilisés en ce qui concerne FR5_S (*cf.* Partie I – 2 – 2 – 2). A noter également, un test réalisé sans catalyseur n'a conduit à aucune conversion du xylose.

Préalablement à leur évaluation en catalyse, un test de stabilité sur un lot de NPs NiFe a été réalisé. Ce test a consisté à soumettre l'un des catalyseurs à des conditions proches de celles adoptées lors de la catalyse à Lille (agitation, eau milli-Q, 80°C, 3 bar H_2 , 12h) afin d'étudier une potentielle lixiviation, c'est-à-dire un décrochage des NPs/métaux du support. Le catalyseur à base de NPs Ni1Fe1 supportées sur silice a été l'échantillon test (FR1_S). La Figure 2a montre la bonne dispersion de ce catalyseur dans l'eau, avant la mise en bain à 80°C et la pressurisation du réacteur sous dihydrogène. Après le test, l'aspect du milieu réactionnel s'est avéré inchangé, indiquant la stabilité du catalyseur dans les conditions appliquées. La centrifugation de la suspension aqueuse a conduit à la séparation de deux phases (Fig. 2b) : un surnageant incolore et un dépôt noir sur les parois correspondant à la silice chargée. La couleur du surnageant s'apparente à la couleur de l'eau milli-Q, indiquant, à l'œil nu, une séparation efficace du catalyseur de l'eau par centrifugation. Les analyses ICP-OES (Tab. 2) montrent que la teneur totale en métaux dans le solide est très proche avant et après le test de stabilité, avec seulement 1,67 ppm de NiFe détecté dans le surnageant, ce qui est très faible. Ce test de stabilité d'un catalyseur dans des conditions proches de celle de la catalyse ayant été positif, les études de catalyse ont ensuite été menées en présence du substrat, le xylose.

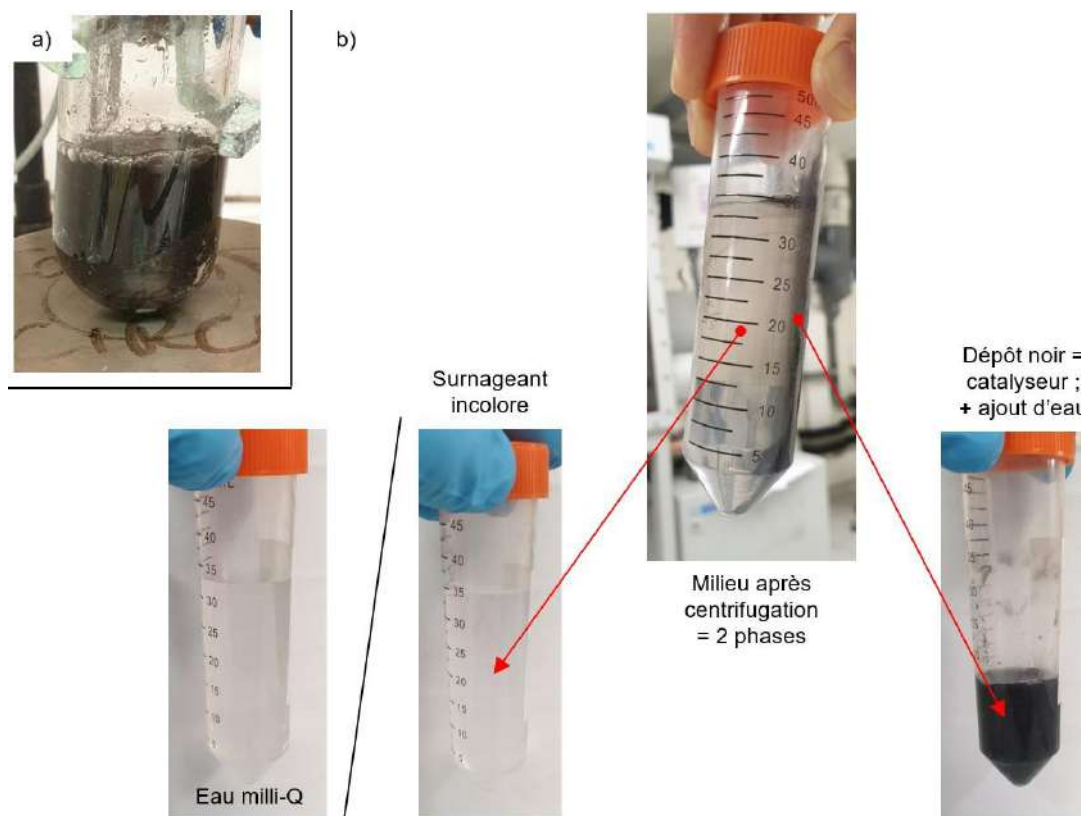


Fig. 2 : a) Dispersion du catalyseur dans l'eau avant le test de stabilité ; b) Milieu réactionnel obtenu après le test de stabilité suivi d'une centrifugation montrant la séparation des deux phases : à gauche, photo du surnageant séparé en comparaison d'eau milli-Q ; à droite, culot noir correspondant au catalyseur redispersé dans l'eau.

Tab. 2 : Résultats d'analyse ICP-OES sur le solide (après séchage), et le surnageant séparés par centrifugation

Métal	Catalyseur (en %)		Surnageant (en ppm)
	Avant le test	Après le test	
Ni	4,2	4,4	1,27
Fe	3,8	3,9	0,40
Total	8,0	8,3	1,67

I – 2 – 1 – Catalyseurs monométalliques de Ni

L'étude a démarré par l'évaluation de NPs monométalliques de Ni à titre de catalyseurs de référence. Le Ni est connu pour être très actif dans la catalyse d'hydrogénation visée tandis que l'addition de Fe peut moduler la sélectivité.

Les NPs de Ni sur silice ont été testées selon les conditions expérimentales exposées en Figure 1 (80°C, 20 bar H₂, 7h.), pour une concentration initiale en xylose de *ca.* 0,13 mol/L et un rapport molaire $n_{\text{xylose}}/n_{\text{Ni}}$ visé de 10,5. Les deux systèmes testés sont FR_Ni1_S et FR_Ni3_S. Comme le montre la Figure 3a (concentration molaire en xylose en fonction du temps), pour chaque catalyseur de Ni, la concentration en xylitol évolue 5 à 10 fois plus lentement que la conversion du xylose, indiquant que la sélectivité en xylitol n'est pas totale et que d'autres composés sont formés. Après 7h de réaction, le taux de conversion du

xylose est de 18% pour FR_Ni1_S contre 26% pour FR_Ni3_S, avec une sélectivité en xylitol de 12 et 18 % respectivement, soit un rendement en xylitol de 2% et 5%, respectivement (Fig. 3b).

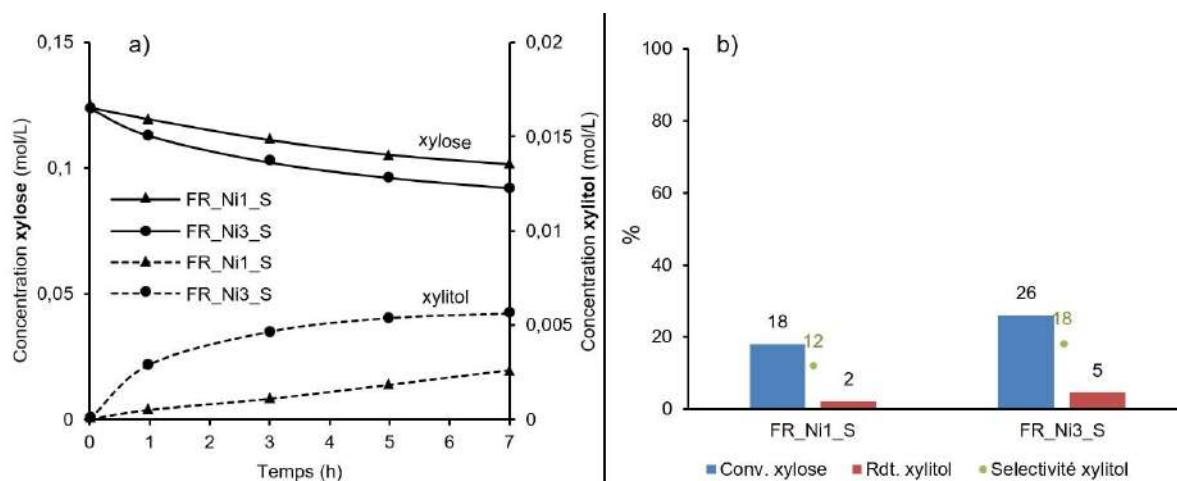


Fig. 3 : a) Concentration molaire de xylose et de xylitol en fonction du temps pour les catalyseurs FR_Ni1_S et FR_Ni3_S ; b) Taux de conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. Bilan Carbone : FR_Ni1_S = 91,4% ; FR_Ni3_S = 90,8%.

Un faible pourcentage de xylose a donc été converti avec ces deux catalyseurs au Ni, ce qui est très étonnant compte-tenu de la bonne réactivité des catalyseurs monométalliques de Ni rapportée dans la littérature pour l'hydrogénation du xylose^{5,13,14}. Une raison possible est la présence des ligands organiques en surface des NPs (HDA et NDIPAA) pouvant bloquer des sites et inhiber la réactivité des catalyseurs. De plus, nous avons vu au Annexe 1, lors de l'étude du système monométallique de Ni, FR_Ni1_S_OX, sous flux d'un mélange 5% H₂/He en fonction de la température, qu'un phénomène de carburation du Ni peut se produire dès 40°C, ce qui peut diminuer l'accessibilité du Ni et donc sa réactivité en catalyse¹⁵.

L'analyse des produits de réaction a permis d'identifier la formation de xylulose, un isomère de constitution du xylose, en proportion importante, d'où la faible sélectivité observée en xylitol. Comme le montre la Figure 4a, la concentration en xylulose augmente au cours du temps, avec une sélectivité de 41% pour FR_Ni1_S et 47% pour FR_Ni3_S et des rendements respectifs atteignant 8% et 11% après 7 h de réaction (Fig. 4b). La formation de cet isomère est connue dans la littérature. En effet, l'isomérisation de l'aldéhyde d'un pentose (xylose) en une cétone (xylulose) est rapportée pour des catalyseurs de Ni, tels des nanoclusters de Ni synthétisés à partir de pérovskites contenant du Ni dont les sites acides de surface favorisent cette réaction parallèle^{16,17}. Dans ces travaux, le xylulose n'est toutefois pas le seul produit formé en plus du xylitol, une réaction d'hydrogénolyse est également observée. L'addition des rendements des deux produits identifiés, xylitol et xylulose, ne correspond pas au taux de conversion du xylose, ce qui nous amène à penser que d'autres produits sont aussi formés. Ils n'ont toutefois pas été identifiés par HPLC.

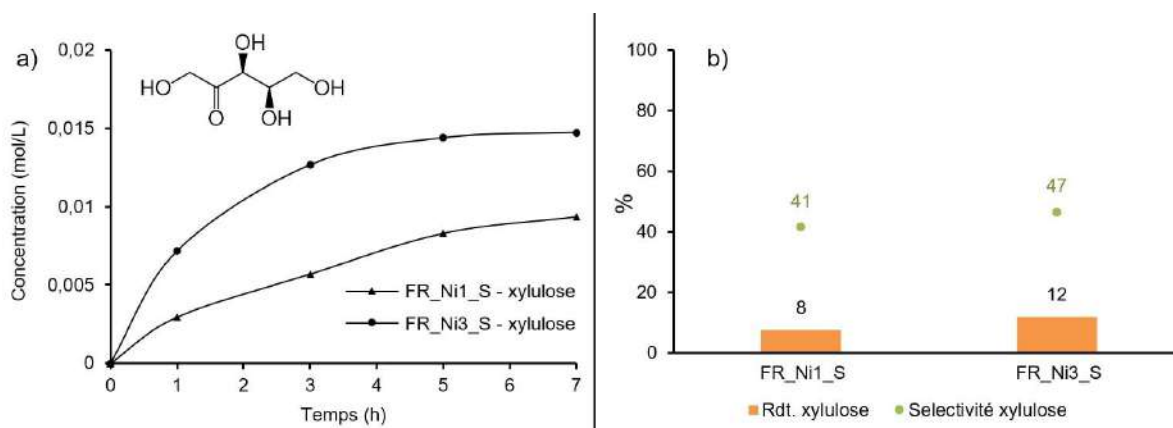


Fig. 4 : a) Concentration molaire de xylulose en fonction du temps pour les catalyseurs FR_Ni1_S et FR_Ni3_S, avec une représentation topologique de la molécule ; b) sélectivité et rendement (rdt.) en xylulose.

Le catalyseur FR_Ni3_S présente de meilleurs résultats que le catalyseur FR_Ni1_S. Une première hypothèse est le taux de Ni qui n'est pas le même dans les deux catalyseurs. En effet, le catalyseur FR_Ni3_S présente une plus forte teneur en Ni (7,6%) que FR_Ni1_S (6,6%) ce qui peut influencer sur la catalyse. On peut notamment s'attendre à ce qu'un catalyseur avec un plus fort taux de Ni ait plus de sites actifs et donc une activité supérieure à un temps donné. Une autre raison possible est la taille moyenne des NPs de Ni, différente entre les deux systèmes. En effet, pour FR_Ni1_S, celle-ci est plus grande ($8,5 \pm 4,8$ nm) que pour FR_Ni3_S ($6,8 \pm 2,2$ nm). Une plus faible taille augmentant la surface spécifique des NPs, la meilleure performance de FR_Ni3_S pourrait en résulter. Enfin, les catalyseurs FR_Ni1_S et FR_Ni3_S avaient un niveau de vieillissement différent au moment des tests catalytiques, l'échantillon FR_Ni1_S étant plus âgé que FR_Ni3_S. Un effet de vieillissement sur la réactivité ayant été observé ultérieurement (*cf.* Partie I – 2 – 2 – 2), cela peut être une autre explication à la différence de performance observée.

Quoiqu'il en soit, l'activité du Ni ici observée est loin de ce que l'on peut rencontrer dans la littérature, et la production de xylitol est très faible en raison de la formation de xylulose, un isomère souvent formé dans cette réaction^{16,17}.

L'analyse ICP-OES sur le filtrat de fin de catalyse pour FR_Ni3_S indique qu'il contient du Ni (1.53 ppm) et du silicium (90.09 ppm). Ceci pourrait provenir de l'entraînement de fines particules de catalyseur avec l'eau lors de la filtration ou/et d'un phénomène de lixiviation.

Les teneurs en Ni, C, N et H déterminées après catalyse par analyse ICP-OES et CHN, pour FR_Ni1_S (Tab. 3) posent question. En effet, par rapport à la valeur mesurée avant le test catalytique, la charge en Ni dans le catalyseur récupéré (FR_Ni1_S – AP. CATA.) a augmenté significativement. Une augmentation de la teneur en carbone est aussi observée, avec une faible diminution des proportions en hydrogène et azote. Pour FR_Ni3_S, une perte de Ni est observée (les teneurs en C, H, et N n'ont pas été déterminées).

L'augmentation de la teneur en Ni observée après catalyse pour FR_Ni1_S est difficile à expliquer. La possibilité pour ce système de former des carbures de Ni sous dihydrogène (vu dès 40°C sous mélange 5% H₂/He dans le Chapitre IV) pourrait en partie expliquer l'augmentation du taux de C dans le matériau et la perte de ligands par dégradation (HDA) celle de la diminution en H et N. Toutefois, en WAXS, aucune

contribution de la phase Ni_3C n'est constatée sur les catalyseurs après catalyse. Si ce carbure se forme, il est donc sous forme amorphe. En revanche, la structure cfc du Ni est toujours observée pour les deux catalyseurs, avec pour FR_Ni1_S la présence nette de NiO (flèche jaune, Fig. 5a) pouvant résulter de l'âge plus avancé de ce matériau avant la catalyse et de l'exposition du matériau à l'air après la catalyse, pendant les lavages, lors de sa récupération et de son stockage à l'air avant la mesure. Pour FR_Ni3_S, l'oxydation est moins franche (flèche jaune, Fig. 5b) sans doute parce que ce catalyseur était moins âgé au départ. Néanmoins ces observations confirment le caractère passivant de la couche d'oxyde de Ni.

Tab. 3 : Analyse par ICP-OES et CHN des teneurs en Ni, C, H, et N pour FR_Ni1_S et FR_Ni3_S, avant (AV. CATA.) et après (AP. CATA.) catalyse (% wt).

Catalyseur	Ni	C	H	N
FR_Ni1_S – AV. CATA.	6,6	18,4	3,7	1,3
FR_Ni1_S – AP. CATA.	12,8	22,3	3,5	1,1
FR_Ni3_S – AV. CATA.	7,6	9,2	1,6	1,5
FR_Ni3_S – AP. CATA.	4,34	-	-	-

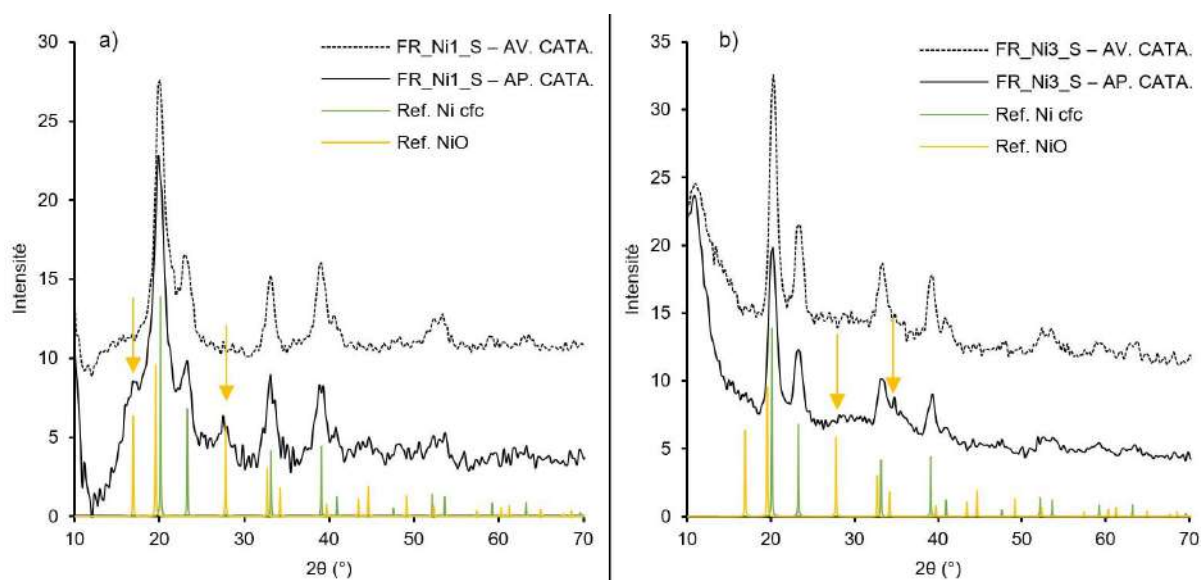


Fig. 5 : Analyse WAXS des systèmes avant et après catalyse pour a) FR_Ni1_S et b) FR_Ni3_S, et comparaison avec les références NiO (PDF-00-044-1159) et Ni cfc (PDF-04-010-6148).

I – 2 – 2 – Catalyseurs bimétalliques NiFe

I – 2 – 2 – 1 – Effet de la composition chimique

Les tests catalytiques avec les systèmes FR1_S (Ni1Fe1), FR5_S (Ni2Fe1) et FR7_S (Ni1Fe9), ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que celles exposées Figure 1 (80°C, 20 bar H₂, 7h) avec une concentration en xylose fixée à *ca.* 0,13 mol/L, et un rapport $n_{\text{xylose}}/\Sigma n_M$ égal à 10,5. Les résultats obtenus seront comparés à ceux du catalyseur monométallique de Ni, FR_Ni1_S, du fait d'un état de vieillissement similaire entre ces NPs de Ni et celles de NiFe (Fig. 6). A noter, l'échantillon FR5_S dans cette étude correspond à FR5_S1 de la Partie I – 2 – 2 – 2.

Tout d'abord, la conversion du xylose est bien supérieure avec les catalyseurs NiFe qu'avec celui de Ni (FR_Ni1_S) (29, 44 et 73 % de conversion *vs.* 18% pour le Ni). De plus, elle croît quand la teneur en Ni augmente. Ainsi la conversion du xylose est de 44% et 73% pour les catalyseurs Ni1Fe1 (FR1_S) et Ni2Fe1 (FR5_S) respectivement, avec une sélectivité en xylitol de 99% pour chaque. Comme pour le catalyseur au Ni (FR_Ni1_S), avec le catalyseur riche en Fe (Ni1Fe9 ; FR7_S) l'activité est faible, la formation de xylitol étant observée avec un rendement de 2% et 3% respectivement. A noter, le catalyseur FR7_S (Ni1Fe9) présente une conversion du xylose supérieure à celle du catalyseur de Ni (29% *vs.* 18%) mais une sélectivité plus faible en xylitol (9% *vs.* 12%).

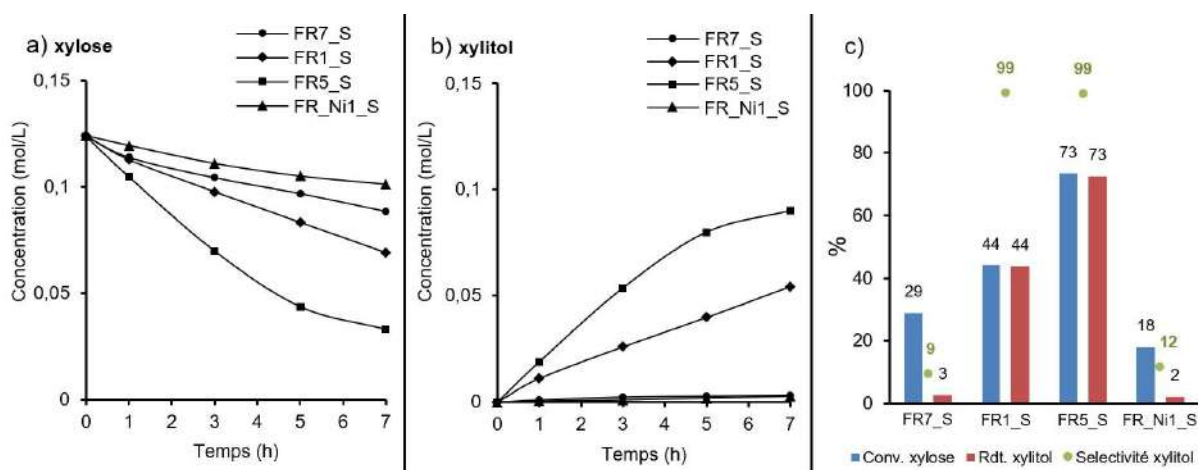


Fig. 6 : a) Concentration molaire du xylose en fonction du temps pour les catalyseurs FR7_S (Ni1Fe9), FR1_S (Ni1Fe1), FR5_S (Ni2Fe1) et FR_Ni1_S (Ni) ; b) Concentration molaire du xylitol en fonction du temps ; c) Conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. Bilan Carbone : FR7_S = 86,5% ; FR1_S = 99,7% ; FR5_S = 99,2% ; FR_Ni1_S = 91,4%.

S'il est compréhensible d'avoir un meilleur résultat pour le catalyseur bimétallique le plus riche en Ni, Ni2Fe1 (FR5_S), puisque ce métal est rapporté comme plus actif pour cette catalyse, il est particulièrement intéressant de noter que son activité est bien supérieure à celle du catalyseur monométallique de Ni, ce qui montre l'aspect bénéfique que le Fe peut apporter à la réaction lorsqu'il est associé au Ni. Mais la teneur en Fe ne doit pas être trop importante car comme le montrent les résultats des catalyseurs Ni1Fe1 (FR1_S) et Ni1Fe9 (FR7_S), la réactivité et la sélectivité en xylitol diminuent à forte teneur en Fe. Le ratio Ni2Fe1 (FR5_S) est le meilleur ici en termes de conversion et de sélectivité. Ainsi, selon le travail réalisé par nos collaborateurs à Lille (à 80°C, sous 20 bar d'H₂) pour des catalyseurs

à base de NPs NiFe supportées sur silice mais synthétisés par DPU ^{7,11}, une plus forte activité est également observée pour le système bimétallique par rapport au système Ni seul (en termes de conversion en xylose et de sélectivité en xylitol). Pour FR7_S, la sélectivité en xylitol n’est pas élevée, et deux autres produits ont été identifiés en HPLC : le xylulose et l’arabitol (un diastéréoisomère du xylitol). Le rendement et la sélectivité en xylulose sont plus élevés qu’en arabitol.

En traçant $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps, avec C_0 la concentration molaire initiale en xylose et C_t celle à un temps t (Fig. 7), les fonctions linéaires tracées répondent à la loi de vitesse d’ordre 1 en xylose, ce qui est en accord avec les données de la littérature. En effet, le même ordre 1 est rapporté pour les catalyseurs NiFe, plus particulièrement pour la composition $Ni_{62}Fe_{38}$ dans le travail de Sadier et coll. ^{5,7}.

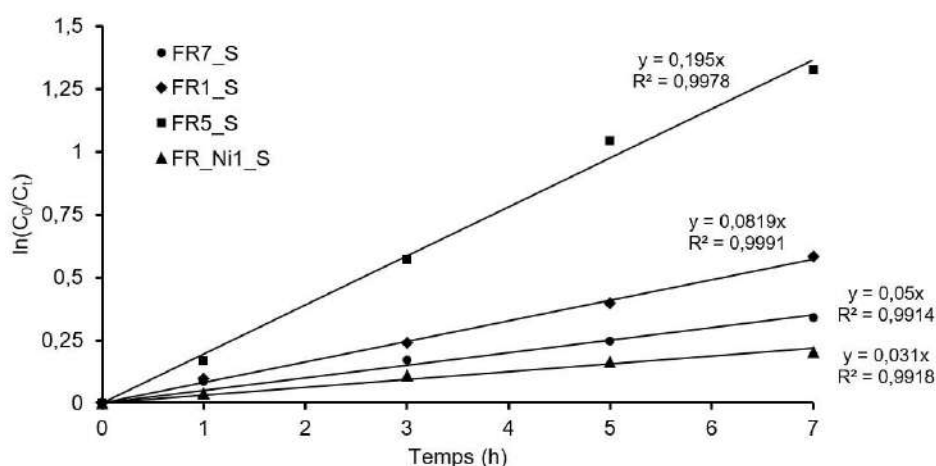


Fig. 7 : Ajustement de l’évolution de la concentration en xylose au cours du temps pour les catalyseurs FR7_S, FR1_S, FR5_S et FR_Ni1_S par une loi de vitesse d’ordre 1, et paramètres de la fonction linéaire pour chaque courbe.

Une analyse du filtrat obtenu après catalyse a été réalisée par ICP-OES (Tab. 4) pour les catalyseurs FR7_S et FR5_S. Avec une valeur totale de *ca.* 7,3 ppm pour FR7_S et 1,3 ppm pour FR5_S, les résultats montrent une très faible libération de métaux dans la phase aqueuse, ce qui est prometteur et comparable aux résultats du test de stabilité effectué dans l’eau (Tab. 2).

Tab. 4 : Analyse ICP-OES des filtrats catalytiques pour FR7_S, FR1_S, FR5_S, et FR_Ni1_S (en ppm).

Catalyseur	Ni	Fe	Si
FR7_S	0,61	6,68	470,77
FR5_S	1,35	0	785,35

A l’issu des tests catalytiques, une étude structurale a été réalisée par WAXS afin de sonder l’évolution des catalyseurs (Fig. 8). La contribution de la silice a été soustraite et les données des catalyseurs ont été comparées à celles des références Ni cfc, Fe Mn- β , maghémite (Fe_2O_3) et NiO. Une comparaison a également été faite avec les systèmes de NPs NiFe supportés sur silice oxydés (car lavés à l’air) pour évaluer les différences entre l’oxydation à l’air (FRXX_S_OX) et à l’eau, dans le milieu réactionnel (FRXX_S – AP. CATA.). Le profil de FR7_S – AP. CATA. (Fig. 8a) est dominé par la contribution d’un oxyde (profil proche de celui de la maghémite), ce qui indique une forte oxydation de ce catalyseur, par ailleurs assez

similaire à celle du système traité à l’air. Pour FR1_S – AP. CATA. (Ni1Fe1) comme pour FR5_S – AP. CATA. (Ni2Fe1) (Fig. 8b et Fig. 13, respectivement), une contribution de Ni cfc est bien visible (voir signal à 23°, flèche verte), ce qui indique une conservation de l’état métallique du cœur des NPs, avec toutefois une contribution nette d’oxyde (en accord avec le diagramme de la maghémite ou/et de NiO : signaux 16°, 27°, flèche rouge). Toutefois, par rapport au système traité à l’air, cette contribution oxyde à 27° est légèrement décalée vers la gauche (flèche noire). Une hypothèse serait la formation d’hydroxyde de Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) lorsque l’oxydation se produit en présence d’eau, comme déjà rapporté dans la littérature ^{7,18}. Pourtant aucun décalage n’est observé pour FR_Ni1_S (voir Fig. 5, Partie I – 2 – 1) qui correspond au catalyseur à base de NPs de Ni pur, pour lequel la formation d’hydroxydes de Ni devrait être plus facile à détecter.

Une autre alternative serait la formation d’un oxyde mixte NiFe. Faute de comparaison avec d’autres références cristallines, la question quant à l’origine du décalage observé pour les compositions Ni1Fe1 et Ni2Fe1 reste en suspens.

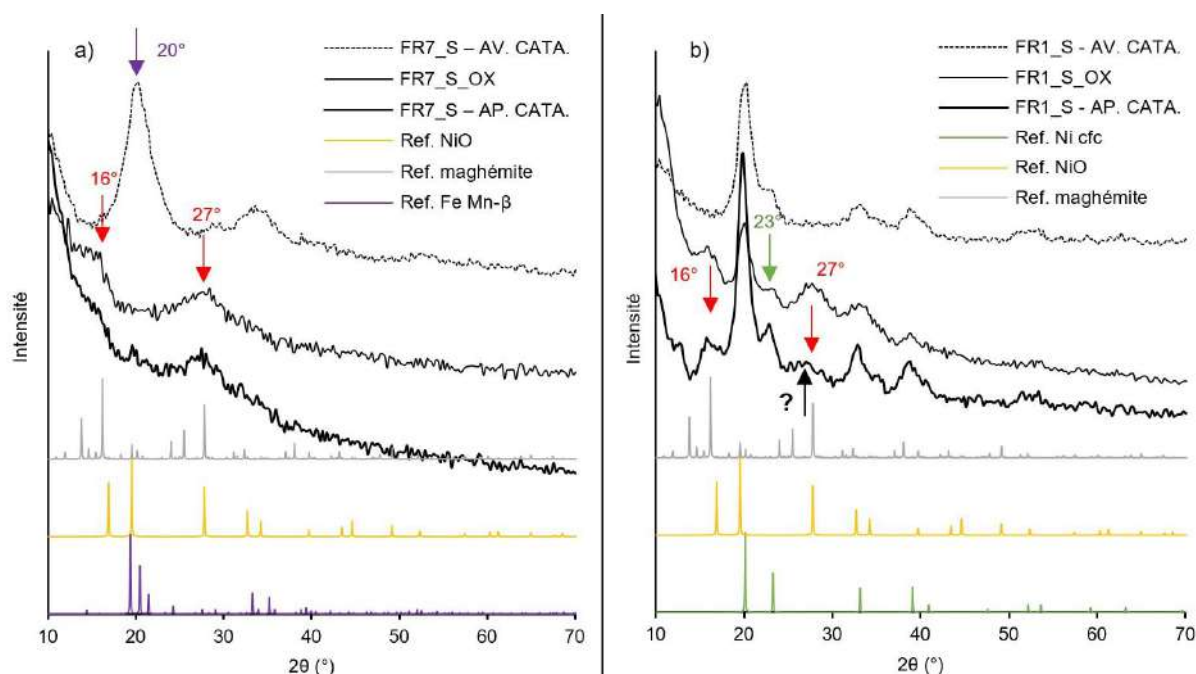


Fig. 8 : Analyse WAXS des catalyseurs FR7_S (a) et FR1_S (b), avant et après catalyse, en comparaison des systèmes homologues oxydés à l’air (FRXX_S_OX) et aux références Ni cfc (PDF-04-010-6148), Fe Mn-β, NiO (PDF-00-044-1159) et maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF-01-089-5894).

En conclusion de cette partie, dans les conditions appliquées, le catalyseur le plus actif vis-à-vis de l’hydrogénation du xylose en xylitol, est le catalyseur de composition Ni2Fe1 (FR5_S). Ce système sera donc sélectionné pour d’autres tests catalytiques en variant différents paramètres.

I – 2 – 2 – 2 – Effet du vieillissement des catalyseurs

Afin d’étudier l’effet du vieillissement sur la performance catalytique, trois lots de catalyseur FR5_S à trois stades de vieillissement différents ont été testés : un échantillon de 7 mois (FR5_S1, catalyseur étudié dans la partie précédente, I – 2 – 2 – 1), un autre de 4 mois (FR5_S2) et un dernier fraîchement synthétisé, de seulement 4 jours (FR5_S3). Tous ces catalyseurs avaient été stockés de la même façon,

dans le congélateur de la BâG (-37°C). La Figure 9 illustre les résultats obtenus en catalyse avec ces trois lots de catalyseurs contenant des NPs NiFe de composition Ni₂Fe₁.

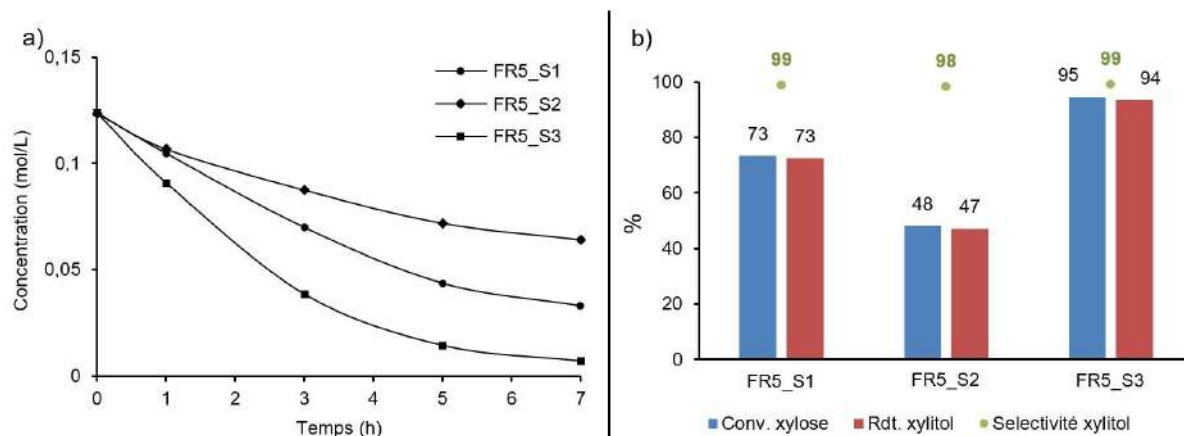


Fig. 9 : a) Concentration molaire du xylose en fonction du temps pour FR5_S1, FR5_S2 et FR5_S3; b) conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. Bilan Carbone : FR5_S1 = 99,2% ; FR5_S2 = 99,2% ; FR5_S3 = 99,1%.

Pour ces trois lots, une bonne activité catalytique est observée, avec une sélectivité en xylitol très élevée (98% et 99%). Le lot le plus fraîchement synthétisé, FR5_S3, est celui qui présente la réactivité la plus élevée, avec une conversion en xylose de 95% et un rendement en xylitol de 94%. Ces valeurs sont très élevées, montrant la très bonne activité de ce catalyseur Ni₂Fe₁ pour l'hydrogénation du xylose en xylitol. Les résultats obtenus sont comparables à ceux observés à l'UCCS-Lille avec un catalyseur Ni₆₂Fe₃₈ synthétisé par DPU⁷. En effet, pour un test réalisé dans les mêmes conditions de température et pression (80°C, 20 bar H₂) avec un rapport $n_{\text{xylose}}/\Sigma n_{\text{M}}$ identique et une concentration en xylose deux fois plus élevée, une conversion totale du xylose a été atteinte en 3h de réaction contre 7h environ avec FR5_S3. La sélectivité est supérieure à 98% pour les deux types de catalyseurs bimétalliques (synthèse par DPU et voie organométallique). Il en découle que FR5_S3, qui comporte des ligands organiques en surface car n'ayant pas subi de calcination/activation préalable avant son évaluation en catalyse, est très compétitif par rapport au catalyseur supporté préparé par DPU.

Quant aux catalyseurs âgés de 4 (FR5_S2) et 7 mois (FR5_S1) lors des tests catalytiques, la réactivité atteint respectivement 48% et 73 %. Ces valeurs sont surprenantes car la logique voudrait que la réactivité soit supérieure pour un catalyseur plus jeune. Or ici, le catalyseur FR5_S2 (4 mois), présente une réactivité plus faible que celle de FR5_S1, système le plus âgé (7 mois). Sur le plan structural, une analyse WAXS confirme la similitude entre les deux catalyseurs, que ce soit dans l'espace réciproque et réel. Ces résultats posent donc questions. Une agrégation des NPs sur la silice peut en être la cause. La Figure 10 montre des clichés MET à haute résolution des catalyseurs FR5_S2 et FR5_S3 avant catalyse. Quelques gros amas de NPs sont observés pour FR5_S2. Cette agrégation des NPs pourrait être à l'origine d'une diminution de l'accessibilité de la surface et donc d'une baisse de performance du catalyseur FR5_S2 par rapport à FR5_S3. Les observations TEM ne permettant l'analyse que d'une partie de l'échantillon, cette hypothèse est difficile à confirmer/infirmer. Quant à la différence d'agrégation, elle peut résulter de conditions légèrement différentes lors de l'imprégnation du support à partir de la suspension colloïdale. Même s'il s'agit d'une technique déjà très éprouvée, cela pointe une éventuelle difficulté de répétabilité pour la préparation des catalyseurs.

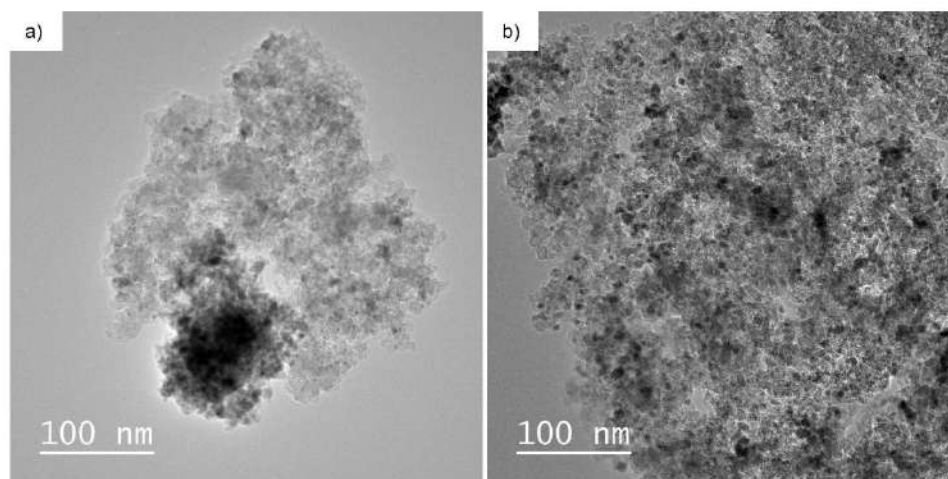


Fig. 10 : Clichés HRTEM des NPs Ni_2Fe_1 déposées sur silice a) FR5_S2 et b) FR5_S3 avant catalyse

Pour compléter cette investigation, deux tests catalytiques ont été réalisés avec le même catalyseur, FR5_S3, à 5 jours d'intervalle (stockage en BâG). Comme le montre la Figure 11, l'évolution de la concentration en xylose est très similaire pour les deux tests. Comparativement aux différences d'âge entre les catalyseurs, le temps entre les deux tests est sans doute trop faible pour pouvoir observer une différence notable.

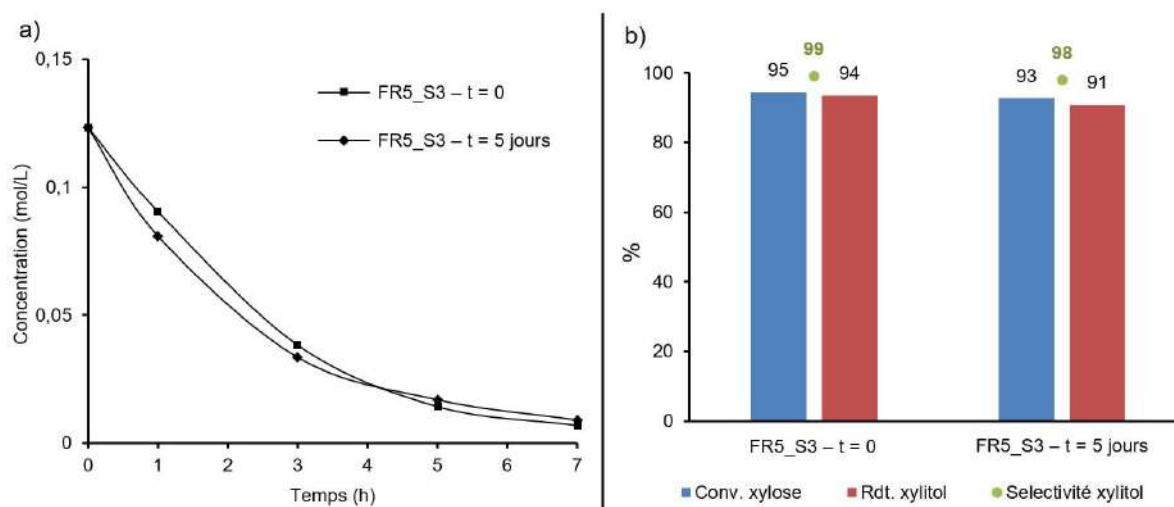


Fig. 11 : a) Concentration molaire du xylose en fonction du temps pour FR5_S3 à intervalle de temps de 5 jours ; b) conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. Bilan Carbone : FR5_S3 - t = 0 = 99,1% ; FR5_S3 - t = 5 jours = 98,1%.

Cette comparaison de performance sur FR5_S3 met donc en évidence la bonne reproductibilité de la réactivité de ce catalyseur. Si une très légère baisse de performance est observée après 5 jours, la sélectivité en produit cible demeure très élevée (98% contre 99%). Cet effet lié au vieillissement du catalyseur pourrait provenir de sa détérioration au cours du temps, peut-être par la présence de silice induisant une oxydation lente des métaux présents et ce, malgré une conservation structurale et électronique des NPs supportées sur silice comme montrée dans le Chapitre IV.

Cette étude de l'effet du vieillissement n'ayant pu être réalisée que pour la composition Ni_2Fe_1 , il pourrait être intéressant de l'étendre aux compositions Ni_1Fe_1 et Ni_1Fe_9 .

I – 2 – 2 – 3 – Effet du traitement

Cette partie, qui fait un parallèle avec ce qui a été discuté dans le Chapitre IV, a pour objectif de comparer l'effet du traitement des catalyseurs lors de leur préparation (dépôt des NPs sur la silice par imprégnation), c'est-à-dire réalisation des lavages en BâG (notation FRXX_S) ou à l'air (notation FRXX_S_Ox). A noter, l'échantillon FR5_S dans cette étude correspond à FR5_S3 de la Partie I – 2 – 2 – 2. A cet effet, FR5_S et FR5_S_OX ont été évalués (Fig. 12). Ces deux catalyseurs sont issus d'un même lot de NPs Ni₂Fe₁ et étaient donc d'âge identique (4 jours) au moment des tests catalytiques, éliminant ainsi un éventuel effet de vieillissement. La seule différence est donc le traitement qu'ils ont subi.

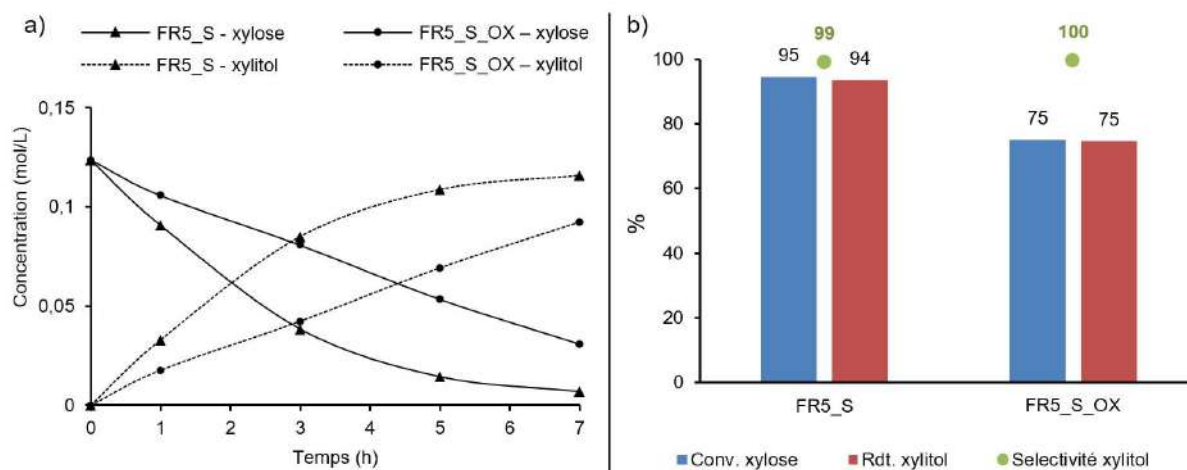


Fig. 12 : a) Concentration molaire du xylose et du xylitol en fonction du temps pour FR5_S et FR5_S_OX; b) conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. Bilan Carbone : FR5_S = 99,1% ; FR5_S_OX = 99,6%.

Avec une conversion du xylose s'élevant à 75% contre 95%, l'échantillon traité à l'air (FR5_S_OX), présente une performance plus faible que celui maintenu sous argon (FR5_S) ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un matériau oxydé. Il reste toutefois très compétitif et il conduit aussi à une excellente sélectivité (100%). Ces résultats sont très intéressants car ils mettent en évidence que l'on peut s'affranchir du maintien sous argon du catalyseur. Comme vu dans le Chapitre IV, les NPs oxydées présentent un cœur de Ni métallique recouvert par une couche mixte d'oxydes de FeNi qui le protège, ce qui doit contribuer à la bonne réactivité observée en catalyse. Par ailleurs, nous avons aussi montré que l'oxydation est réversible. En effet, une réduction a été observée lorsque le système oxydé a été traité avec un mélange 5% H₂/He en température. Les conditions de la catalyse (20 bar H₂, 80°C) sont donc susceptibles d'induire le même effet.

Une étude structurale des deux catalyseurs après catalyse a été réalisée par WAXS et XAS en comparaison aux mêmes systèmes avant catalyse ainsi qu'aux références maghémite (Fe₂O₃), NiO et Ni cfc. Selon la première technique, pour FR5_S – AP. CATA. (Fig. 13a), on remarque une diminution de la contribution cfc du Ni métallique (diminution des signaux à 20° et 23° par exemple), et une phase oxyde croissante en raison notamment du signal intense à 16°. Cependant l'identification de la phase oxyde demeure complexe, en raison de la concordance du pic à 20° avec la contribution de Ni cfc résiduelle, et de celle du pic à 27° avec les références oxydes de Fe et Ni. Une même observation est faite pour

FR5_S_OX – AP. CATA. (Fig. 13b), avec toutefois une contribution cfc du Ni qui semble s'éteindre (absence du signal à 23°) pour faire place à celle de l'oxyde NiO (signaux à 20° et 32°).

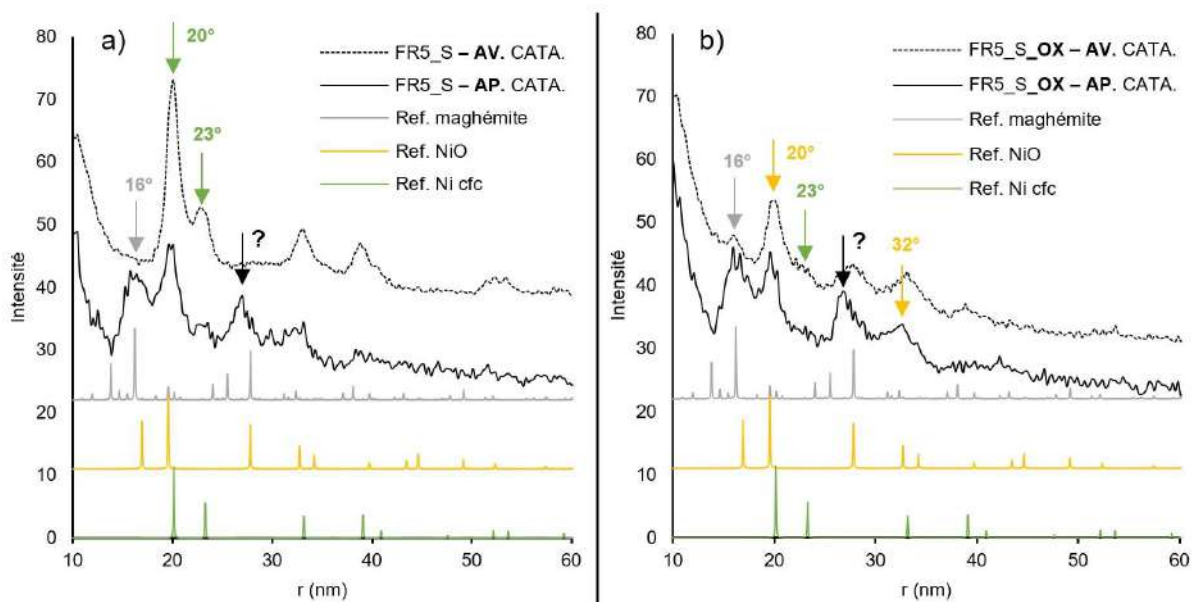


Fig. 13 : Analyse WAXS des systèmes avant et après catalyse pour a) FR5_S et b) FR5_S_OX, et comparaison avec les références maghémite (Fe_2O_3) (PDF-01-089-5894), NiO (PDF-00-044-1159) et Ni cfc (PDF-04-010-6148).

Par XAS, l'avantage est de pouvoir analyser l'environnement du Fe et du Ni séparément. Ainsi, selon les spectres XANES, les systèmes FR5_S et FR5_S_OX, après catalyse, présentent les mêmes profils aux deux seuils. De plus, le profil oxydé des catalyseurs, par comparaison aux références d'oxydes, est confirmé aux deux seuils. Au seuil du Fe (Fig. 14a), en prenant en compte le pré-seuil (ligne noire pointillée), un alignement avec la référence magnétite (Fe(II), Fe(III)) peut être envisagé, alors qu'en prenant l'énergie du seuil (7125,6 et 7125,8 eV pour FR5_S et FR5_S_OX respectivement) (en calculant l'énergie à mi-hauteur du maximum d'absorption), un rapprochement avec la référence maghémite (Fe(III) (7125,2 eV) est obtenu, mettant en évidence la complexité du système oxydé du côté du Fe. Au seuil du Ni (Fig. 14b), la concordance avec le profil oxydé de NiO est forte. En ce qui concerne la TF des données EXAFS, les deux systèmes FR5_S et FR5_S_OX affichent la même évolution après catalyse, à savoir une oxydation assez forte aux deux seuils. Au seuil du Fe (Fig. 14c), la contribution oxyde est présente, avec une distance Fe-O très similaire aux références Fe oxydes (ligne noire pointillée), toutefois, une légère marque de la distance Fe-Fe (lié à Fe(0) métallique) semble être présente pour FR5_S (flèche rouge). Au seuil du Ni (Fig. 14d), on peut remarquer une petite contribution de Ni cfc (flèche rouge), plus marquée pour FR5_S, témoignant d'une possible conservation de la partie Ni métallique dans ce catalyseur, tout comme au seuil du Fe.

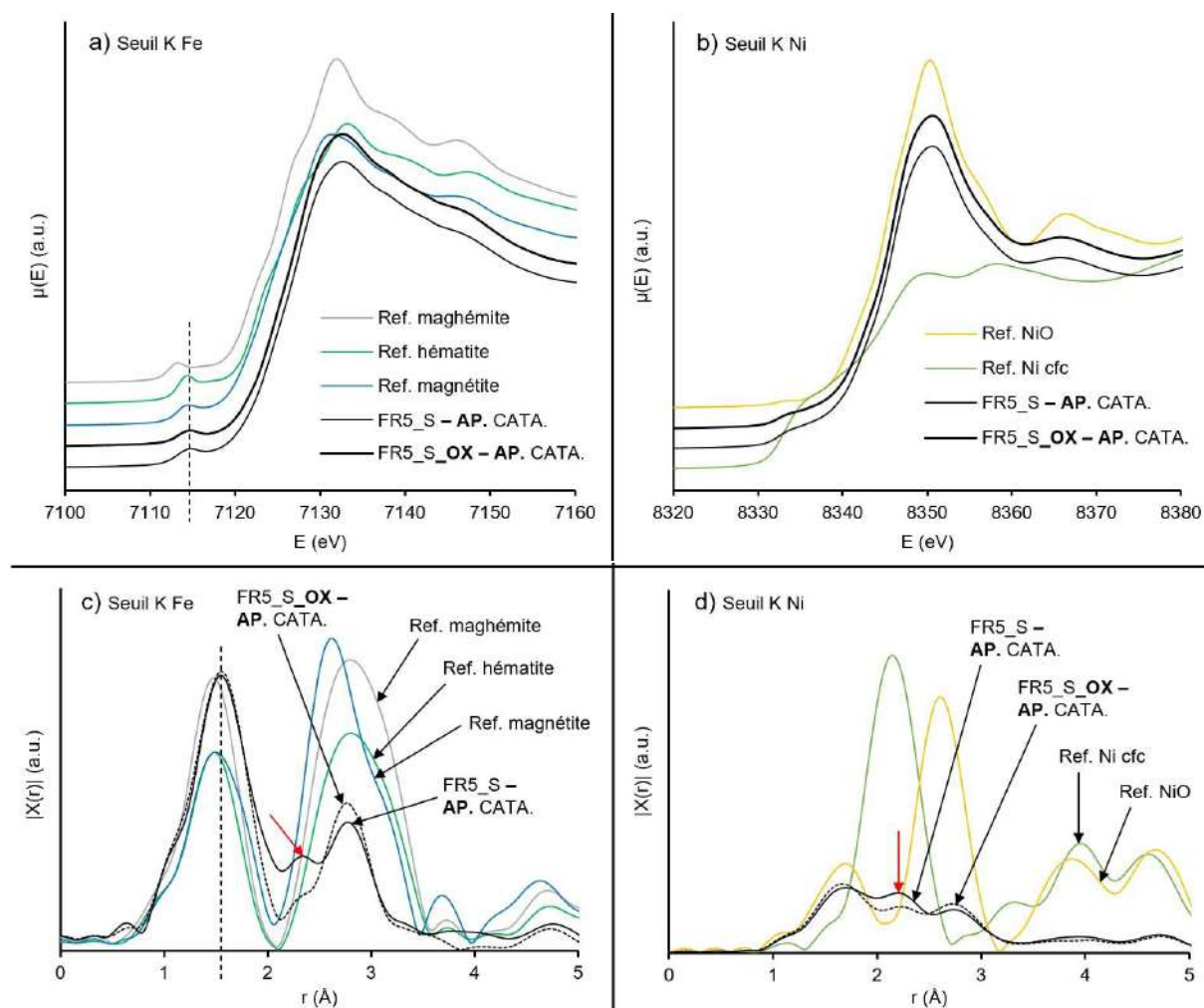


Fig. 14 : Analyse XAS des systèmes FR5_S et FR5_S_OX, après catalyse, et comparaison aux références maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnétite (Fe_3O_4), NiO et Ni cfc, et spectres XANES a) au seuil du Fe et b) au seuil du Ni ; et TF des données EXAFS c) au seuil du Fe et d) au seuil du Ni.

Pour conclure sur la caractérisation structurale des catalyseurs, qu'ils soient stockés en BâG (FR5_S) ou à l'air (FR5_S_OX), une évolution similaire vers la formation d'oxydes est constatée après la catalyse. Cette oxydation est en partie due à l'exposition à l'air des catalyseurs après ouverture du réacteur à l'air ambiant. Toutefois, pour FR5_S_OX, les conditions d'exposition à l'air sont identiques entre avant et après catalyse, du fait des lavages du solide obtenu après dépôt des NPs sur la silice réalisés à l'air. Par conséquent, l'oxydation quasi-totale du catalyseur constatée à l'issue de la catalyse met en évidence une diffusion de l'oxydation au cœur des NPs et indique que la couche oxyde présente avant catalyse (Chapitre IV) n'est pas passivante en conditions humides.

I – 2 – 2 – 4 – Etude de durabilité

Un aspect important à analyser pour un catalyseur est sa durabilité pour la réaction ciblée. A noter, l'échantillon FR5_S dans cette étude correspond à FR5_S2 de la Partie I – 2 – 2 – 2. Après un premier test catalytique, le réacteur a été rechargé deux fois (Tab. 5), en appliquant les mêmes conditions de catalyse qu'auparavant (20 bar H_2 , 80°C). La Figure 15 affiche les résultats obtenus. A noter que la procédure suivie a impliqué l'ouverture et la fermeture rapide du réacteur à l'air afin d'ajouter une nouvelle

solution de xylose au milieu réactionnel pour le cycle suivant, ce qui peut avoir exposé le catalyseur à l’air et entraîné son oxydation.

Tab. 5 : Conditions expérimentales des tests de durabilité sur FR5_S.

	Temps (h)	Concentration en xylose (mol/L)	Rapport $n_{\text{xylose}}/\Sigma n_M$
Run 1	7h	0,13	10,5
Run 2	4h	0,19	16,1
Run 3	4h	0,23	19,1

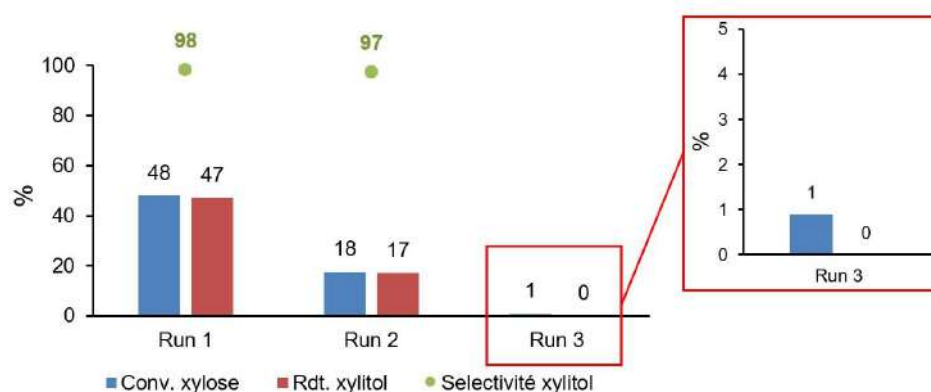


Fig. 15 : Conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol lors des tests de durabilité avec FR5_S. Bilan Carbone : Run1 = 99,2% ; Run2 = 99,5%.

Malgré une forte baisse de la conversion du xylose (18% *vs.* 48%), une très bonne sélectivité en xylitol est conservée au cycle 2 (97%). La baisse de performance peut découler de plusieurs paramètres dont la durée de la catalyse plus faible pour les tests 2 et 3, une perte en catalyseur ou/et en métaux entre deux tests et donc une quantité relative de xylose plus importante pour les tests 2 et 3.

Pour évaluer la perte de métaux dans la solution après catalyse, une analyse ICP-OES a été réalisée sur le filtrat après séparation du catalyseur. Le Tableau 6 présente les teneurs en ppm en Ni, Fe et Si, après un cycle et après trois cycles catalytiques consécutifs. Après trois cycles, la perte de Ni et de Fe s’avère très faible (3.75 ppm), et même plus faible que celle observée après seulement un cycle (8.84 ppm). La présence de silicium dans les filtrats repose la question de l’entraînement de fines particules de silice (avec ou sans métaux) dans la phase aqueuse lors de la séparation du catalyseur, comme indiqué lors de la discussion sur les catalyseurs au Ni (Partie I – 2 - 1). Toutefois, la faible quantité en métaux mesurée dans les filtrats indiquent une bonne stabilité du catalyseur dans les conditions de catalyse appliquées, et si lixiviation il y a, elle ne peut suffire à expliquer la désactivation du catalyseur observée dès le cycle 2.

Tab. 6 : Analyse ICP-OES du filtrat pour FR5_S après un et trois cycles catalytiques (en ppm).

Nombre de cycles catalytiques	Ni	Fe	Si
1 run	4,69	4,15	790,23
3 runs	3,73	0,02	496,80

Des clichés de MET en haute résolution ont été enregistrés à partir du solide FR5_S récupéré après un seul cycle catalytique et après les trois cycles catalytiques consécutifs. Comparativement au système FR5_S avant catalyse (Fig. 16a), on peut observer une évolution du support vers la formation de feuillets pour les deux solides récupérés après un et trois tests catalytiques (Fig. 16b-d). Les flèches rouges sur la Figure 16 (b, c, d) permet de les visualiser. La présence de ces feuillets dans le catalyseur est également visible pour les catalyseurs mono- et bimétalliques NiFe étudiés par Sadier et coll.⁷. En l'absence de mesures complémentaires, il est difficile d'identifier ces structures à des feuillets de silice ou à la formation de tubes/fibres de carbone.

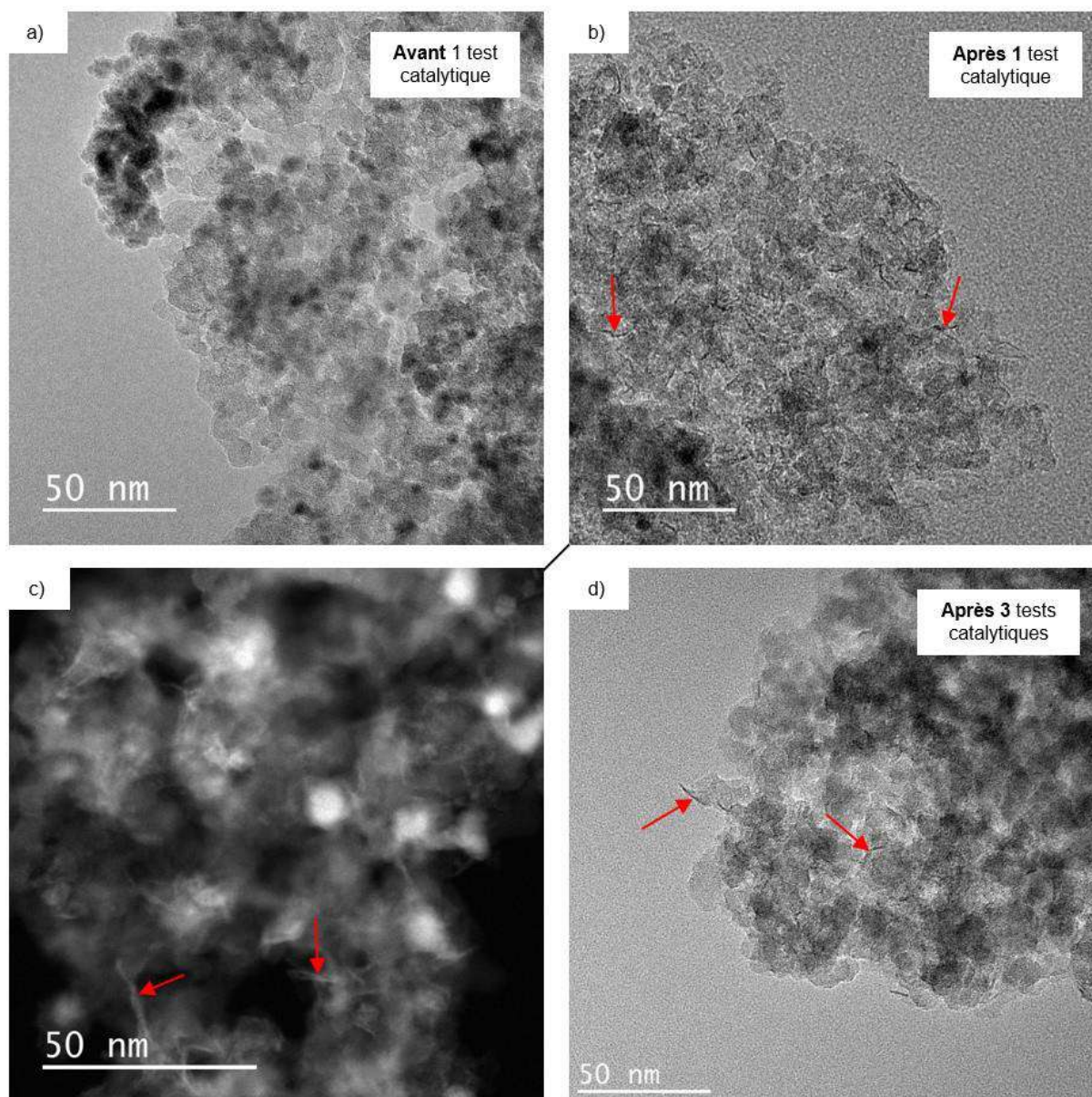


Fig. 16 : Clichés de microscopie haute résolution, en MET (a-c) et en STEM-HAADF (c) pour FR5_S (a) avant catalyse, b-c) après un cycle catalytique, et d) après trois cycles catalytiques.

Il est aussi possible de visualiser les NPs présentes sur la silice avec toutefois une différence entre les catalyseurs récupérés après un ou trois cycles catalytiques. En effet, comme observé sur la Figure 17, après un cycle catalytique (Fig. 17a), des NPs de taille en accord avec la taille des NPs avant catalyse et

aussi avant dépôt sur silice ($3,4 \pm 0,8$ nm, Tab. 1), sont présentes, organisées en agrégats, ainsi que des NPs de plus faible taille. Ces dernières sont prépondérantes après trois cycles catalytiques (Fig. 17b). Cette évolution de la taille des particules avec le nombre de cycles catalytiques peut provenir d'une redistribution atomique ou bien d'une perte de métaux. Mais au vu des analyses ICP, la perte en métal est très faible, ce qui permet d'écarter la seconde hypothèse. Cette évolution de taille des NPs pour les matériaux avant et après catalyse est contraire aux observations de nos collaborateurs lillois. En effet, ils ont observé que la taille des NPs $\text{Ni}_{62}\text{Fe}_{38}$ sur silice augmente jusqu'au double de leur taille initiale, expliquant la désactivation qu'ils observent au cours des tests de recyclabilité ⁷. C'est le cas également dans les travaux de Fu et coll. pour des NPs de NiFe supportées sur carbone synthétisées par une méthode sol-gel et évaluées en hydrogénation du glucose ¹⁰. Par conséquent, la perte d'activité catalytique que nous avons observée lors de l'étude de recyclabilité ne peut pas être imputée à la variation de la taille des NPs compte tenu de sa diminution d'un cycle à l'autre. Une hypothèse pourrait être l'oxydation des NPs lors de l'ouverture du réacteur pour la recharge en xylose, oxydation qui pourrait être d'autant plus drastique que la taille des NPs diminue.

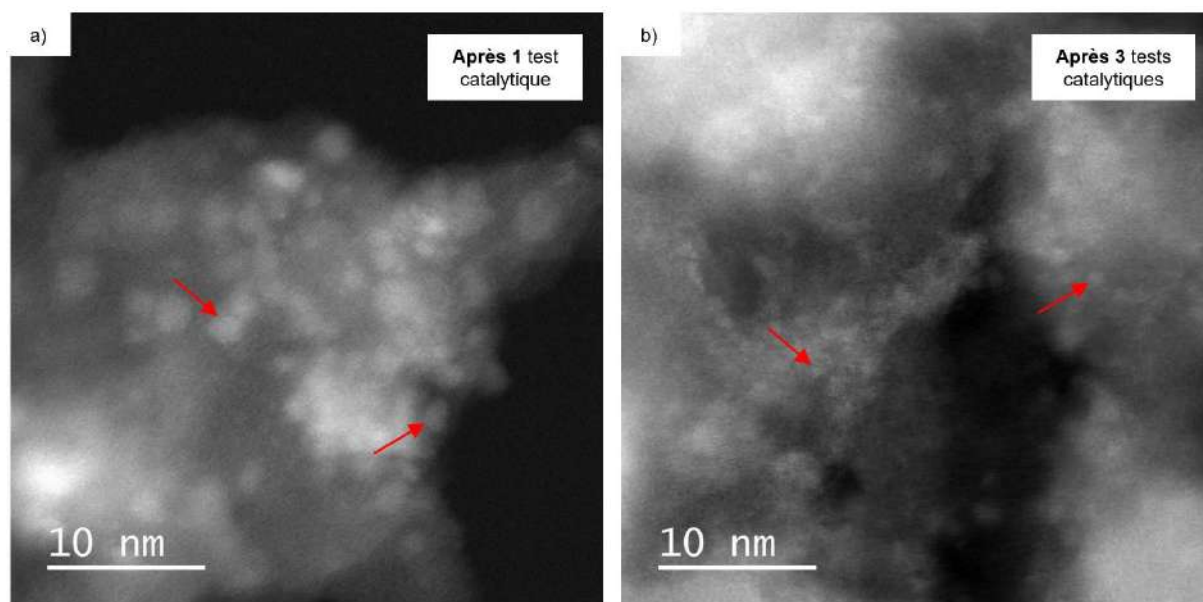


Fig. 17 : Clichés de STEM-HAADF du catalyseur FR5_S après a) un test catalytique, et b) trois tests catalytiques consécutifs. Les flèches rouges pointent des NPs.

Une étude de la composition chimique par EDX a été réalisée sur les clichés de MET du catalyseur FR5_S récupéré après trois cycles catalytiques, c'est-à-dire sur les petites NPs, organisées en agrégats. Sur la Figure 18a, la composition en métaux déterminée sur une zone large s'avère en accord avec la composition Ni_2Fe_1 des NPs initiales. Ce résultat renforce l'idée que le catalyseur est stable comme suggéré par le faible relargage de métaux mesuré par ICP-OES. Sur la Figure 18b, le Ni et le Fe sont bien présents dans les agrégats de NPs.

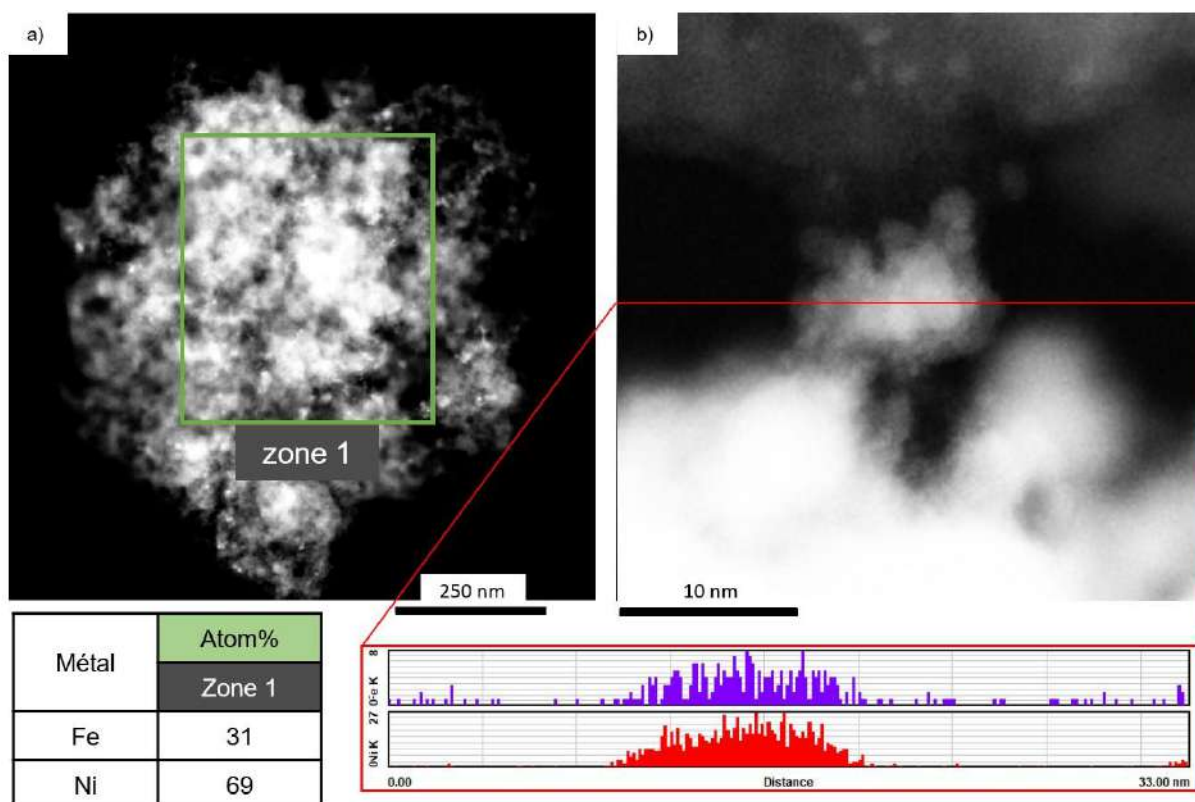


Fig. 18 : Etude de la composition chimique par EDX à partir des clichés de STEM-HAADF avec a) la quantification de la teneur massique en Ni et en Fe, et b) une analyse en ligne des éléments présents (rouge = Ni, et en violet = Fe)

De cette étude de la morphologie et de la composition du catalyseur FR5_S ($\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{@SiO}_2$) après catalyse, nous pouvons conclure que 1) le matériau évolue avec formation de feuillets, 2) la taille des NPs diminue, et 3) la composition en métaux est conservée. Ces résultats montrent au final que ce catalyseur n'est pas stable dans les conditions de catalyse appliquée, ce qui explique la baisse drastique d'activité observée dès le 2nd cycle catalytique. Ce manque de stabilité peut être imputé à l'eau utilisée comme solvant de réaction et/ou à l'oxydation du catalyseur lors de la recharge du réacteur. De plus, les petites NPs observées semblent s'organiser ensuite en agrégats de grande taille (Fig. 18), ce qui peut être une autre explication à la perte de surface active, et donc, d'activité catalytique.

I – 2 – 2 – 5 – Effet de l'activation

Contrairement aux observations faites par nos collaborateurs à l'UCCS-Lille pour leurs catalyseurs NiFe supportés sur la même silice (préparation à partir de sels métalliques par dépôt-précipitation à l'urée en présence du support)⁷, l'activation de nos catalyseurs sous dihydrogène à haute température n'est pas nécessaire pour obtenir une bonne activité catalytique. Néanmoins, une activation a été réalisée dans le but d'en étudier l'effet en termes de performance. A noter, l'échantillon FR5_S dans cette étude correspond à FR5_S2 de la Partie I – 2 – 2 – 2. Pour se faire, le catalyseur FR5_S a été exposé sous 20 bar de dihydrogène pendant 12h à 150°C. Après ce traitement, la réaction d'hydrogénation du xylose en xylitol a été mise en œuvre avec le catalyseur activé (FR5_S_ACT) selon les mêmes conditions expérimentales que précédemment (20 bar d' H_2 , 80°C ; 7h). La Figure 19 expose les résultats de ce test catalytique par comparaison au test sans activation préalable du catalyseur (FR5_S).

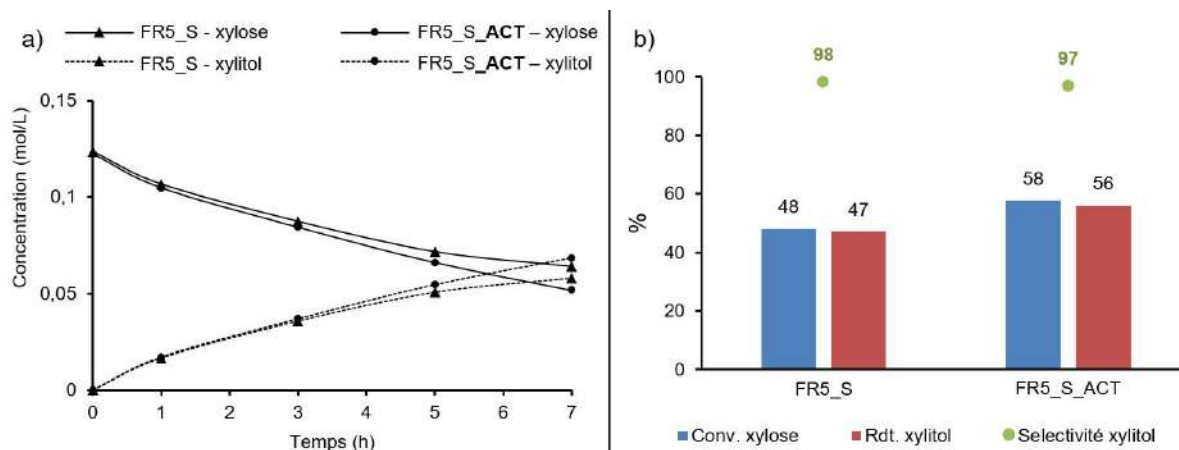


Fig. 19 : a) Concentration molaire du xylose et du xylitol en fonction du temps pour FR5_S (sans activation) et FR5_S_ACT (après activation sous 20 bar d'H₂, à 150°C, pendant 12h) ; b) conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. Bilan Carbone : FR5_S = 99,2% ; FR5_S_ACT = 98,4%.

L'augmentation de la conversion du xylose et de la production du xylitol observées après 7h de réaction traduisent une amélioration de la performance catalytique pour le catalyseur traité sous 20 bar de dihydrogène à 150°C, et qui plus est, sans changement de la sélectivité. Ce résultat indique que le traitement appliqué a induit une meilleure réactivité du catalyseur, soit par un effet de réduction des oxydes métalliques de surface soit en libérant des sites actifs auparavant bloqués par des ligands. Ceci va dans le sens des observations faites lors de l'étude des catalyseurs sous flux d'un mélange 5% H₂/He, à haute température (Chapitre IV). A noter, l'amélioration de la réactivité semble croître avec le temps, étant supérieure après 7h comparativement à 5h ou 3h de réaction. Cette observation peut traduire que, outre l'activation de la surface du catalyseur, un autre paramètre intervient au cours du temps, par exemple le relargage des ligands loin de la surface qui pourrait être facilité par la présence d'eau dans le milieu (l'activation a été réalisée à l'état solide). Il aurait pu être intéressant de suivre la réaction sur une plus longue durée afin de savoir si cette différence perdure ou pas.

I – 2 – 2 – 6 – Effet de la température

Pour terminer cette étude sur l'hydrogénation du xylose en xylitol dans l'eau, des tests catalytiques menés à différentes températures (autres paramètres inchangés) ont permis de mettre en évidence une accélération de la réaction. A noter, l'échantillon FR5_S dans cette étude correspond à FR5_S3 de la Partie I – 2 – 2 – 2. Les résultats obtenus (Fig. 20), montrent que le xylose et la formation de xylitol, ont leurs concentrations minimales (consommation optimale pour le xylose) et maximales (formation optimale pour le xylitol), respectivement, atteintes au bout de 7h à 80°C, 5h à 115°C et 2h à 150°C. La sélectivité en xylitol demeure très élevée dans les trois cas, proche de 100%. L'augmentation de la température a donc un effet positif notable sur la vitesse de conversion du xylose, selon l'ordre 150°C > 115°C > 80°C, tout en maintenant une excellente sélectivité en xylitol. La même conclusion quant à l'effet de la température a été déduite des travaux de nos collaborateurs lillois⁷.

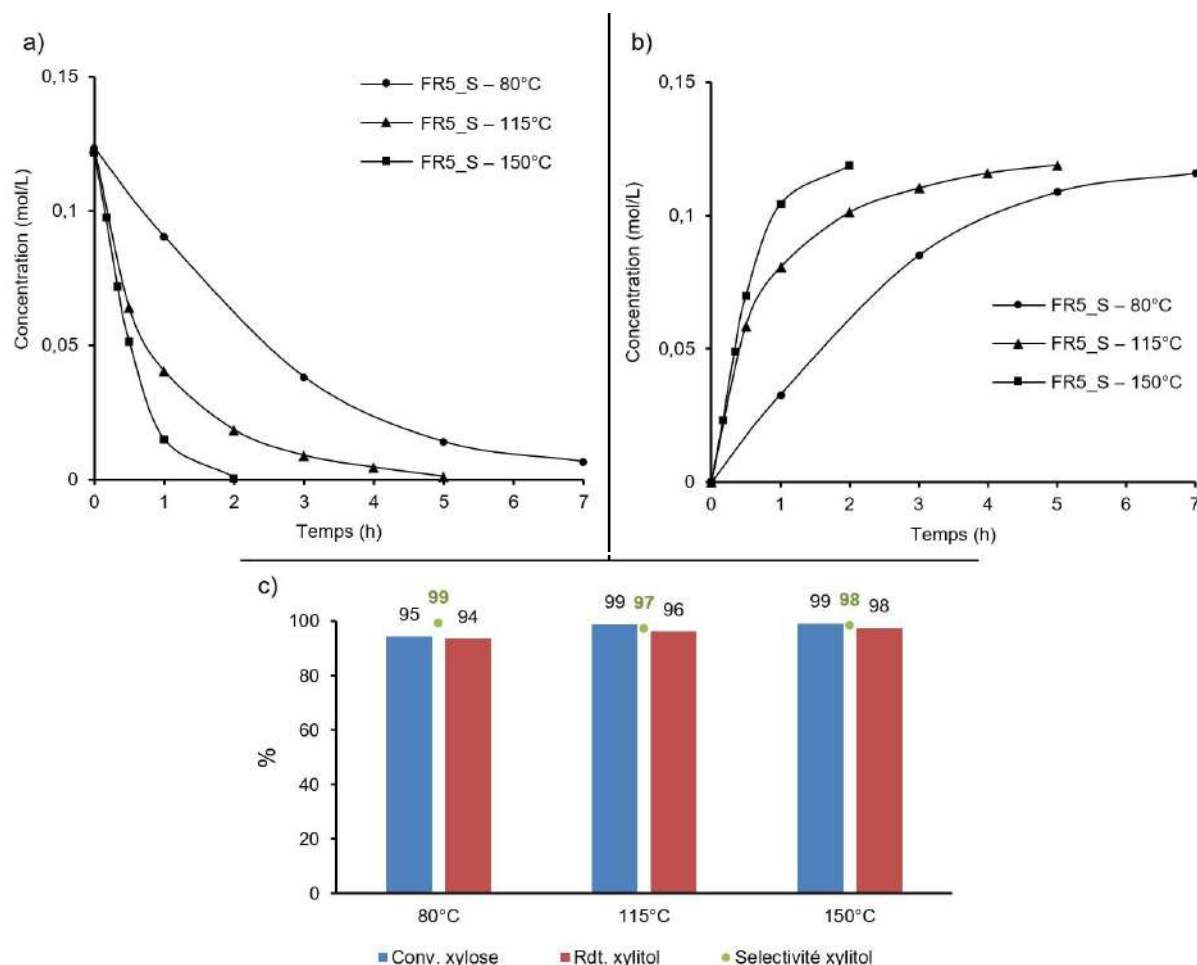


Fig. 20 : Concentration molaire du a) xylose et b) xylitol en fonction de la température pour FR5_S ; c) Conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol. *Bilan Carbone* : 80°C = 99,1% ; 115°C = 97,1% ; 150°C = 98,3%.

La teneur en métaux dans les filtrats catalytiques, a été déterminée par ICP-OES (Tab. 7).

Tab. 7 : ICP-OES des filtrats catalytiques pour FR5_S à différentes températures (en ppm).

Température	Ni	Fe	Si
80°C	4,69	4,15	790,23
115°C	12,28	10,13	842,83
150°C	8,28	11,63	900,08

Comme observé précédemment, outre du Ni et du Fe, les filtrats catalytiques contiennent aussi du silicium laissant penser qu'un entrainement de fines particules de silice (chargées ou non en métaux) a lieu lors de la séparation du catalyseur du milieu réactionnel. Dans le travail de Sadier et coll., une tendance similaire a été observée quant à la perte des éléments Ni, Fe et Si pour le catalyseur contenant des NPs $\text{Ni}_{62}\text{Fe}_{38}$ ⁷. On remarque qu'augmenter la température tend à augmenter la perte en métaux, mais la perte ne semblant pas linéaire avec l'augmentation de la température, la question d'une perte par lixiviation ou par dégradation du catalyseur en raison de l'évolution de la silice dans les conditions de catalyse se pose.

Rester à 80°C limite *a priori* le taux de relargage vraisemblablement parce que la stabilité du catalyseur est maintenue à cette température, ce qui semble être moins vrai à 115°C et 150°C.

De ces résultats, il peut être conclu que l'augmentation de la température augmente significativement la réactivité des NPs mais qu'elle semble aussi avoir un effet sur la stabilité des nanomatériaux utilisés. En particulier, la question de la stabilité de la silice dans les conditions de réaction appliquées et son incidence sur la lixiviation éventuelle en métaux se pose.

1 – 2 – 2 – 7 – Conclusion

Pour compléter cette étude sur les NPs bimétalliques à base de NiFe supportées sur silice comme catalyseurs de la réaction d'hydrogénation du xylose en xylitol, le Tableau 8 ci-après récapitule les données de catalyse disponibles dans la littérature pour des catalyseurs de NiFe ou à base de métaux nobles.

L'étude catalytique d'hydrogénation du xylose dans l'eau menée avec la série de NPs NiFe déposées sur silice a permis de mettre en évidence que ces NPs sont actives pour cette catalyse. Plus particulièrement, une excellente sélectivité en xylitol a été obtenue avec les catalyseurs de composition Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁, la meilleure activité ayant été observée avec le catalyseur le plus riche en Ni, Ni₂Fe₁. Un tel catalyseur, lorsque fraîchement synthétisé, s'avère très compétitif par rapport à d'autres catalyseurs NiFe ou à base de métaux nobles décrits dans la littérature, en termes de conversion de xylose, de sélectivité et rendement en xylitol, pour des conditions de température et pression plus faibles. L'avantage de notre approche de synthèse est qu'elle permet de disposer de NPs dans un état de valence zéro, certes en les préservant de l'oxydation par conservation à l'abri de l'air jusqu'à la catalyse, sans activation en température sous pression de dihydrogène au préalable, comme souvent décrit dans la bibliographie. Se passer d'étape d'activation permet de conserver l'ordre chimique initial des NPs après synthèse, ordre chimique maintenu après leur dépôt sur silice par imprégnation, et donc de disposer de bons modèles pour étudier la relation structure chimique/réactivité. Si les résultats des études de durabilité ont montré une perte d'activité, celle-ci peut avoir un lien avec l'évolution du support de silice vu par MET et la diminution de la taille des NPs qui deviennent alors plus sensibles à leur environnement. Notons qu'une baisse d'activité a aussi été observée pour un système catalytique Ni₂Fe₁@SiO₂ préparé par DPU par nos collaborateurs à l'UCCS de Lille ⁷. Enfin, notre meilleur catalyseur Ni₂Fe₁ se situe en très bonne position par rapport aux autres catalyseurs NiFe décrits dans la littérature (Tab. 8). Ces très bons résultats indiquent que la démarche suivie est intéressante et qu'elle mériterait d'être poursuivie.

Tab. 8 : Résumé des performances en hydrogénation du xylose en xylitol pour des catalyseurs comparables décrits dans la littérature.

Ref.	Méthode de synthèse du catalyseur	Catalyseur	Ratio $n_{\text{xylose}}/\Sigma n_{\text{M}}$ (M = metal)	Conditions	Xylose		Xylitol	Autres produits
				T(°C) / pression H ₂ (bar) / durée / solvant	Conc.	Conv.	Sélectivité	
Ce travail	Synthèse des NPs par approche organométallique + dépôt sur silice à partir de la suspension colloïdale (10 wt. % métal)	FR_Ni1_S = Ni@SiO ₂	10,5	80 / 20 / 7h / eau	0,13 mol/L	18	12	Xylulose + autres (non identifiés)
		FR5_S = Ni _{0,67} Fe _{0,33} @SiO ₂		80 / 20 / 7h / eau		95	99	-
		FR1_S = Ni _{0,52} Fe _{0,38} @SiO ₂		80 / 20 / 7h / eau		44	99	-
		FR7_S = Ni _{0,10} Fe _{0,90} @SiO ₂		80 / 20 / 7h / eau		29	9	Xylulose + Arahitol + autres (non identifiés)
Sadier et coll. ⁷	Dépôt-précipitation à l'urée en présence de silice (DPU)	Ni@SiO ₂ (40 wt. % Ni)	9,7	80 / 20 / 4h / eau	0,26 mol/L	95	> 98	-
		Ni _{0,68} Fe _{0,38} @SiO ₂ (Ni : 26 et Fe : 16 wt. %)	10,6	80 / 20 / 3h / eau		95	> 98	-
Scholz et coll. ¹⁹	Co-précipitation d'un dérivé hydrotalcite (hydroxyde double lamellaire)	Cu _{0,39} Ni _{0,41} Al _{0,20}	-	150 / 15 / 5h / 1,4-butanediol (80 wt. %)/H ₂ O (20 wt. %)	0,09 mol/L	85	70	Arahitol
Perez et coll. ²⁰	Imprégnation par voie humique sur des nanotubes de carbone multi-feuilletés (MWCNT)	Ru (1 wt. %)@MWCNT	-	130 / 30 / 6h / 2- propanol (50 wt. %)/H ₂ O (50 wt. %)	0,083 mol/L	100	71	Alcool furfurylique
		Pt (1 wt. %)@MWCNT	-			52	67	Alcool furfurylique
		Au (1 wt. %)@MWCNT	-			41	75	Alcool furfurylique
		Pd (1 wt. %)@MWCNT	-			66	77	Alcool furfurylique

		Rh (1 wt.%)@MWCNT	-			43	62	Alcool furfurylique
Yadav et coll. ²¹	Imprégnation sur NiO-TiO ₂	Ru (1,0%)@(NiO (5,0%)-TiO ₂)	-	120 / 55 / 2h / eau	1,33 mol/L	99,9	99,8	Arabitol
	Commercial	Ni de Raney	-			96,9	96,7	Arabitol
Pham et coll. ²²	Imprégnation sur une mousse de carbone (CF)	Ru (3,0%)@CF	-	100 / 40 / 2h30 / eau	0,33 mol/L	99,7	98,4	Arabitol
Zhang et coll. ²³	Imprégnation par voie humique sur des nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNT)	Ru (5 wt.%)@MWCNT	269,4	100 / 30 / 2h / eau	0,74 mol/L	99,8	99,2	-
Xia et coll. ²⁴	Imprégnation par voie humide sur carbone activé (AC)	Ni _{0,50} Re _{0,50} @AC (Ni : 5 et Re : 15,8 wt. %)	39,2	140 / 20 / 1h / eau	0,33 mol/L	99	98	-
Chieffi et coll. ²⁵	Imprégnation sur papier filtre de cellulose ayant subi une réduction carbothermique (CPF = papier filtre carbonisé)	Ni _{0,58} Fe _{0,42} @CPF	-	150 / 50 / 3mL/min / eau	0,1 mol/L	> 99	> 99	-
Deng et coll. ²⁶	Imprégnation sur silice SBA-15	Cu@SBA-15	0,03	130 / 30 / 6h / eau/butanol (1/3 vol.)	0,00083 mol/L	52,8	92,2	Xylulose
Morales et coll. ¹⁶	Auto-combustion de pérovskite contenant du Ni	La _{0,30} Ce _{0,70} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	-	100 / 25 / 6h40 / eau	0,083 mol/L	98	51	Glycérol, éthylène glycol, alcool furfurylique, xylulose
Mishra et coll. ²⁷	Imprégnation-réduction sur un support zéolite Y (HYZ-80 pour un ratio Si/Al = 80)	Ru (3,0 wt. %)@HYZ-80	897,9	120 / 55 / 1h / eau	1,3 mol/L	77	98	Arabitol

	Commercial	Ru (5,0 wt. %) $@C$	538,7			78	96	Arabitol + autres (non identifiés)
Hernandez-Mejia et coll. ²⁸	Imprégnation par voie humide sur support oxyde de titane (type anatase et rutile)	Ru (1,0 wt. %) $@TiO_2$	67,3	120 / 20 / 3h / eau	0,07 mol/L	100	98	-
Audemar et coll. ²⁹	Imprégnation par voie humide sur silice	Co (10 wt. %) $@SiO_2$	78,6	150°C / 50 / 5h / eau	0,33 mol/L	100	90	Non identifiés

I – 3 – Catalyse dans un DES

Dans un deuxième temps, des tests catalytiques d'hydrogénation du xylose en xylitol ont été réalisés dans un autre milieu que l'eau, à savoir dans un DES (pour « deep eutectic solvent » en anglais). Cette étude a été menée lors d'un séjour à l'IC2MP-Poitiers, en collaboration avec le Dr. N. Ullah et le Pr K. De Oliveira Vigier, autre partenaire du projet ANR NobleFreeCat et expert dans le domaine des solvants non conventionnels que sont les DES ^{30,31}. Après la définition d'un DES, les résultats obtenus seront décrits.

I – 3 – 1 – Qu'est-ce qu'un DES ?

Une alternative à l'utilisation de l'eau comme solvant pour l'hydrogénation du xylose en xylitol peut être le recours à un solvant eutectique profond (DES). Un « DES » est généralement constitué de deux ou trois composants bon marché et non toxiques qui sont capables de s'associer entre eux par des interactions de type liaisons hydrogène pour former un mélange eutectique. Il en résulte un point de fusion plus faible que celui de chacun des composés pris individuellement ³². On peut citer comme solvant eutectique profond connu, le mélange 1 : 2, chlorure de choline (ChCl) : urée, dont le point de fusion eutectique est de 12°C, considérablement plus faible que celui du chlorure de choline seul (302°C) et de l'urée seule (133°C). La plupart des solvants eutectiques profonds connus sont liquides à une température comprise entre 25°C (la température ambiante) et 70°C. Une revue récente de Hansen et coll. présente une large bibliothèque de « DES » connus à ce jour ³³. Cinq catégories principales de « DES » existent selon le type de composés utilisés. Dans la plupart des cas, le mélange constituant un tel solvant est composé d'un sel d'ammonium quaternaire, jouant le rôle d'accepteur de liaison hydrogène par l'intermédiaire de son contre-anion- (HBA), et de chlorure métallique et/ou de molécule organique (amide, acide carboxylique, polyol), jouant le rôle de donneur de liaison hydrogène (HBD), ayant ainsi la capacité de former un complexe avec l'anion halogénure du sel d'ammonium quaternaire. L'intérêt de l'utilisation des solvants eutectiques profonds intervient dans un contexte où le choix du solvant en catalyse est crucial. Le solvant ne permet pas seulement un meilleur contact entre réactifs et catalyseur, il détermine le choix des procédés industriels en termes de stratégies de recyclage et/ou de traitement. Il est donc important de privilégier un solvant de réaction bon marché, non-toxique, biodégradable et bon pour l'environnement, ce que représentent les « DES ». Les DES sont souvent comparés aux liquides ioniques, lesquels présentent des performances identiques mais ont un impact environnemental inférieur ^{34,35}. A noter, un co-solvant (H₂O, méthanol, isopropanol) peut-être ajouté pour favoriser la solubilité du catalyseur.

Ce type de solvant est particulièrement intéressant en catalyse des sucres. En effet, un DES peut être obtenu à partir d'un sel quaternaire (chlorure de choline, Cl⁻ = HBA) et d'une molécule de sucre (HBD) ce qui pourra faciliter la transformation de ce dernier en produit d'hydrogénation et ce, à faible température, avec un fort rendement, et tout en étant peu toxique et biodégradable ³⁰. Le sucre de départ est alors à la fois un réactif et un composant du solvant. Un exemple est la déshydratation de différents sucres (fructose, glucose, etc.) en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) catalysée par un acide de Lewis (FeCl₃, ZnCl₃, CrCl₃) ou de Bronsted (l'acide paratoluènesulfonique (*p*TsOH)) où le solvant DES est obtenu entre le sucre de départ et le chlorure de choline selon différentes compositions (rendement en HMF entre 40-60%) ³⁶.

L'utilisation du xylose comme composé de DES est décrite dans la littérature, mais n'a pas été exploitée dans l'hydrogénation de ce sucre en xylitol^{37,38}. L'utilisation de DES pour catalyser la formation de furfural à partir d'un sucre tel que le xylose a été étudiée mais le sucre n'était pas l'un des constituants du solvant eutectique profond³⁹. L'étude ci-après constitue donc un point de départ à l'investigation du xylose en tant que constituant du solvant et réactif pour son hydrogénation en xylitol.

I – 3 – 2 – Conditions de catalyse

La réaction d'hydrogénation du xylose en xylitol en solvant eutectique profond a été réalisée en deux étapes : une première étape a consisté à former le DES (Fig. 21a) par réaction entre le xylose (HBD) et le chlorure de choline (HBA) selon un mélange 3:1, pendant 30 min à 110°C ; la deuxième étape a été l'hydrogénation du xylose en xylitol (Fig. 21b) sous pression de dihydrogène (30 bar), à 110°C, pendant 3h. Le DES joue ainsi à la fois le rôle de solvant réactionnel mais aussi de substrat de départ pour la catalyse. La température de réaction, 110°C, a été choisie car le DES est liquide à cette température.

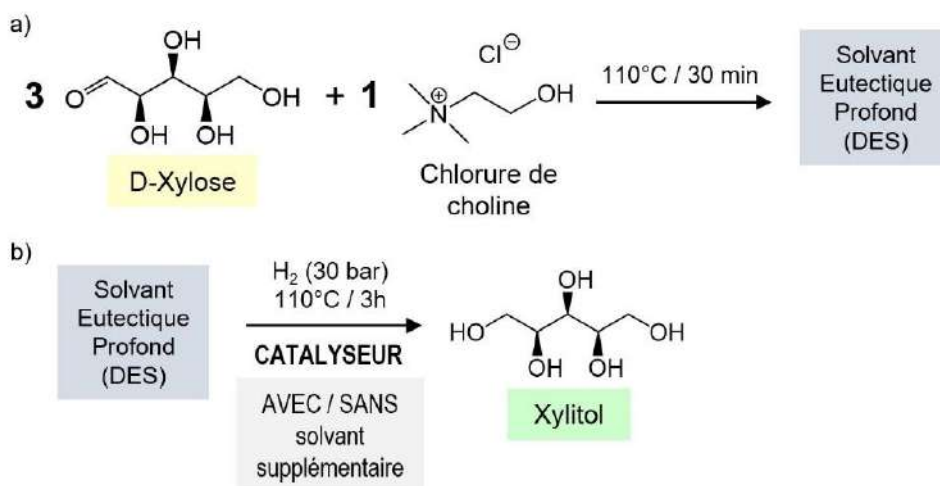


Fig. 21 : Hydrogénation du xylose en xylitol dans un DES : a) formation du DES à partir de xylose et chlorure de choline et b) conditions de catalyse (30 bar H₂, 110°C, 3 h)

Une analyse HPLC au début et à la fin de la réaction a permis de suivre l'évolution de la réaction. Pour des raisons techniques (difficulté de prélèvement, viscosité du DES, etc.), seul le xylose et le xylitol ont été analysés, les sous-produits potentiels n'ont pas été identifiés. La concentration en xylose a été fixée à 5 mol/L, en prenant en compte la masse volumique des composés constituant le DES, conduisant à un volume de solution de 1,5 mL environ. Le rapport moyen $n_{\text{xylose}}/\Sigma n_{\text{M}}$ a été fixé à 53, un ratio bien supérieur à celui utilisé lors des tests de catalyse dans l'eau à l'UCCS de Lille. Ces paramètres ont été initialement choisis afin de pouvoir comparer les résultats de catalyse avec ceux obtenus avec des catalyseurs de notre collaborateur à l'IC2MP de Poitiers. Malheureusement, une telle comparaison n'a pas été possible faute de résultats pertinents de leur côté.

Faute de temps, et compte-tenu de ses meilleures performances catalytiques lors de l'étude dans l'eau, seul le système de NPs NiFe de composition 2/1 a été testé. Aucun système monométallique n'a pu être testé. Ces contraintes font qu'il s'agit d'une étude très préliminaire.

I – 3 – 3 – Effet du traitement

Comme pour l'hydrogénation des sucres dans l'eau (Partie I – 2 – 2 – 3), l'influence du traitement subi par le catalyseur après dépôt des NPs sur la silice (lavages/stockage sous argon ou à l'air) a été étudié en comparant la performance des catalyseurs FR5_S (argon) et FR5_S_OX (air ambiant) (Fig. 22). FR5_S était fraîchement préparé (âgé d'1 semaine) et stocké en BâG au moment du test catalytique alors que FR5_S_OX était stocké depuis 9 mois à l'air ambiant.

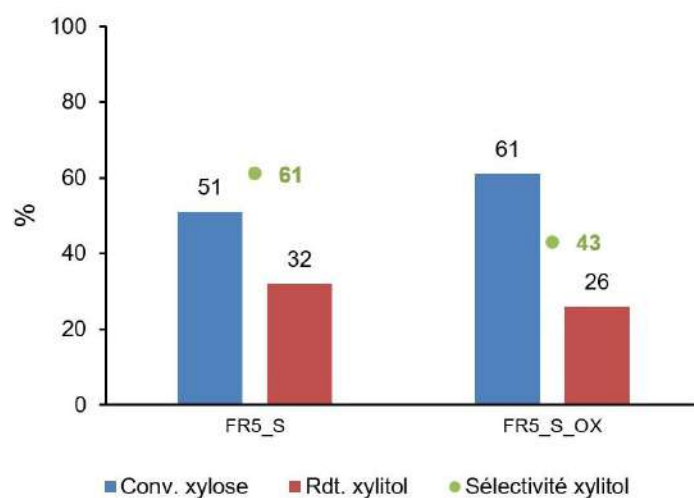


Fig. 22 : Conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol sur : FR5_S et FR5_S_OX. Bilan Carbone : FR5_S = 80,0% ; FR5_S_OX = 64,8%.

Tout d'abord, les taux de conversion sont plus faibles que ceux précédemment observés dans l'eau (95% pour FR5_S et 75% pour FR5_S_OX) laissant penser que le DES n'est pas le meilleur solvant pour ces catalyseurs. Par ailleurs, une différence de réactivité est observée entre les deux systèmes : le catalyseur traité en atmosphère inerte (FR5_S) présente une conversion du xylose plus faible que celui traité à l'air et donc partiellement oxydé (FR5_S_OX) (51% contre 61%). Le fait que le catalyseur FR5_S_OX soit plus actif que FR5_S est surprenant et difficile à expliquer. Une hypothèse pourrait être une meilleure affinité/solubilité avec le DES pour FR5_S_OX que pour FR5_S. En ce qui concerne la sélectivité en xylitol, elle est plus élevée pour FR5_S que pour FR5_S_OX (61% contre 43%) et les valeurs de sélectivité sont bien plus faibles que celles observées dans l'eau (99-100%). L'utilisation du DES à la place de l'eau conduit donc à une baisse de performance à la fois en termes d'activité et de sélectivité pour les deux catalyseurs qui pourrait être due à une mauvaise dispersion des catalyseurs dans ce solvant. A noter le catalyseur oxydé est plus actif mais moins sélectif que le non oxydé.

La teneur en métaux dans le surnageant obtenu après centrifugation du milieu réactionnel, a été déterminée par ICP-OES après filtration sur filtre PTFE (filtrat, Tab. 9). Une perte de métaux dans le DES est observée, plus forte pour FR5_S_OX, mais se situant dans les mêmes ordres de grandeur que lors de la catalyse dans l'eau. La couleur brune du surnageant de lavage suggère d'ailleurs la dégradation du catalyseur et de la libération de métaux en solution ; mais cette interprétation doit être relativisée puisque le sucre est susceptible de polymériser dans les conditions de réaction et donner cette couleur au surnageant (Fig. 23a et c). La température de réaction, plus élevée dans le DES que dans l'eau (110°C

contre 80°C) pourrait expliquer la dégradation des catalyseurs, mais cette hypothèse paraît peu probable compte-tenu du résultat du test de stabilité des catalyseurs NiFe réalisé dans l'eau à 80°C où une lixiviation très faible a été constatée (Fig. 2, Tab. 2). Il semble donc plus logique d'imputer cette dégradation aux composants du DES et plus particulièrement aux ions chlorure apportés par le chlorure de choline. En tout cas, la perte en métaux observée peut justifier les performances moindres comparativement aux tests catalytiques réalisés dans l'eau.

Tab. 9 : Analyse ICP-OES du filtrat catalytique pour FR5_S et FR5_S_OX (en ppm).

Catalyseur	Ni	Fe	Total
FR5_S	4,44	3,02	7,46
FR5_S_OX	11,09	5,84	16,93

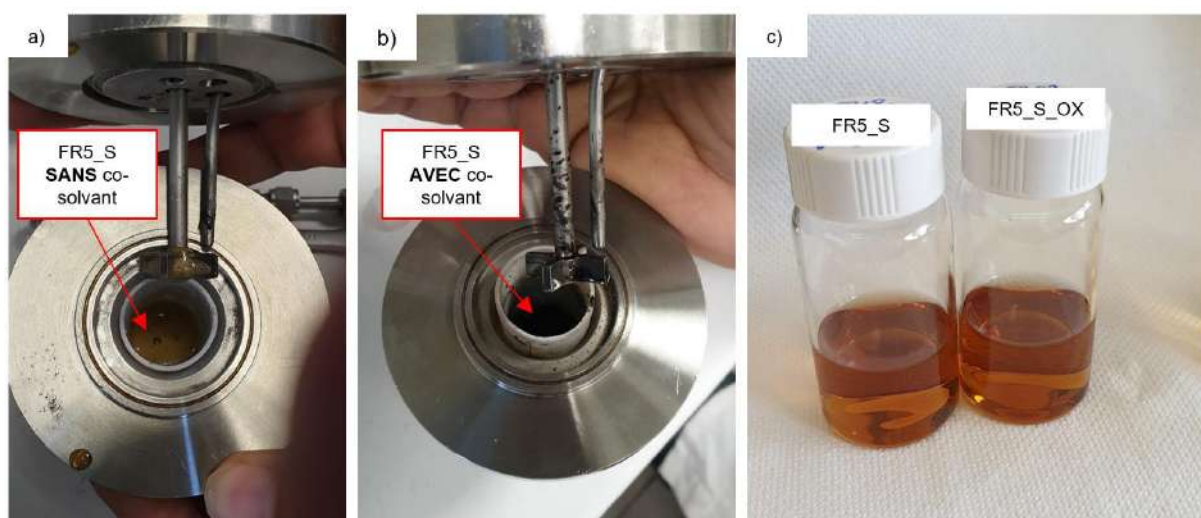


Fig. 23 : Clichés du milieu réactionnel après catalyse, pour FR5_S, a) sans et b) avec co-solvant (l'eau ici mais observation identique pour tous les co-solvants) ; c) cliché des surnageants pour FR5_S et FR5_S_OX sans co-solvant.

I – 3 – 4 – Effet du co-solvant

Un solvant eutectique profond a la particularité d'être liquide à une température donnée, 110°C dans le cas du DES ici étudié, gardant tout de même une certaine viscosité. Par conséquent, la dispersion homogène d'un catalyseur solide dans le DES peut s'avérer difficile à atteindre, même à la température ciblée. Une alternative consiste à ajouter au milieu réactionnel un co-solvant. Cet ajout peut néanmoins avoir un effet sur l'activité catalytique car susceptible de diminuer l'approche du substrat à la surface du catalyseur par effet de dilution, ce qui peut néanmoins être compensé par la meilleure dispersion du catalyseur.

Différents co-solvants ont été testés pour FR5_S : l'eau, l'isopropanol et le méthanol, afin de déterminer l'influence du co-solvant sur la performance en catalyse (Fig. 24a). Pour FR5_S_OX seul l'effet de l'addition d'eau a pu être étudié (Fig. 24b).

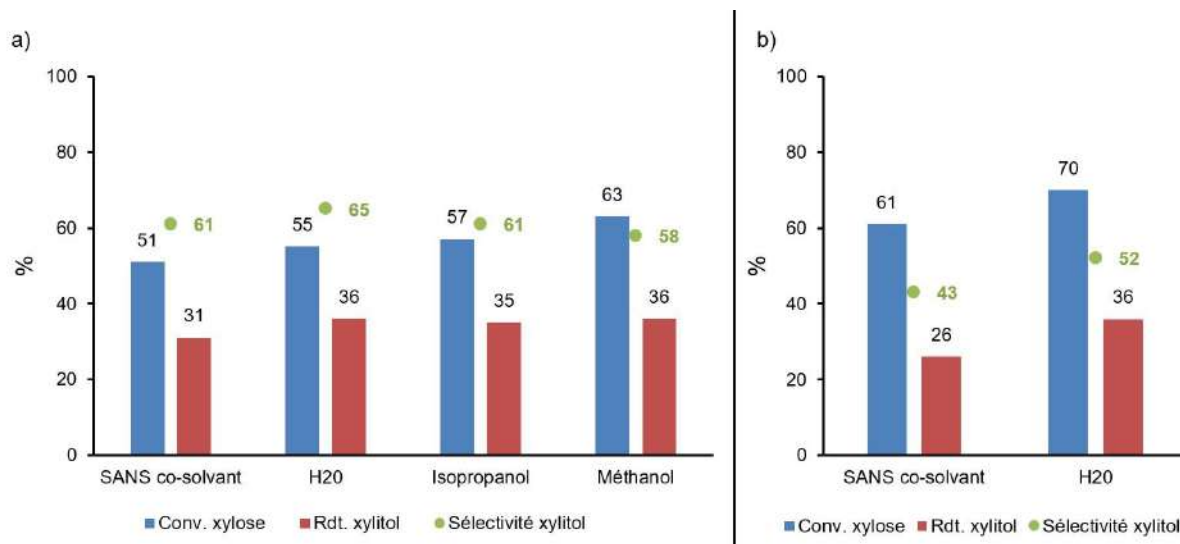


Fig. 24 : Conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol en présence d'un co-solvant pour a) FR5_S et b) FR5_S_OX. Bilan Carbone : a) SANS co-solvant = 80,0% ; H₂O = 80,7% ; Isopropanol = 78,1% ; Méthanol = 73,5% ; b) SANS co-solvant = 64,8% ; H₂O = 66,7%.

Par rapport aux résultats obtenus dans le DES pur (données « SANS co-solvant »), une augmentation de l'activité du catalyseur est observée en présence d'un co-solvant pour les deux catalyseurs testés. Même si un seul co-solvant a été testé, cette augmentation semble plus significative pour le catalyseur traité à l'air (Fig. 24b). Cette augmentation de l'activité en fonction du solvant est en accord avec le travail de Mikkola et coll.¹² sur l'hydrogénation du xylose en xylitol par du Ni de Raney, où l'utilisation de solvant contenant une fonction hydroxyle (alcool tel que l'éthanol, le 2-propanol) accélère la réaction par l'amélioration de la solubilité du dihydrogène dans le milieu ; néanmoins, il faut savoir que le xylose est faiblement soluble dans les alcools, nécessitant donc un mélange eau/alcool. Ainsi, l'ajout de co-solvant semble améliorer la dispersion du catalyseur et la solubilité du gaz, améliorant les performances catalytiques. D'ailleurs, comme le montre la Figure 23b, une solution noire, homogène, ressort du réacteur, contrairement au milieu marron visqueux et non homogène (grains noirs) observé dans le DES sans co-solvant (Fig. 23a). L'étude comparative menée avec trois co-solvants sur FR5_S indique que l'activité augmente de manière croissante selon l'ordre eau < isopropanol < méthanol. Il est à noter que, comme dans le DES pur, la conversion en xylose reste plus élevée pour FR5_S_OX, ce qui tend à confirmer que ce catalyseur est plus actif en milieu DES que dans l'eau. En ce qui concerne la sélectivité, celle-ci se stabilise quel que soit le co-solvant pour FR5_S et reste supérieure à celle de FR5_S_OX.

La teneur en métaux dans les surnageants obtenus après séparation du catalyseur a été mesurée par ICP-OES après filtration de celui-ci sur filtre PTFE (filtrat, Tab. 10). On remarque une perte en métaux plus forte pour le système stocké à l'air, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans le DES pur. Par contre, l'ajout d'un co-solvant semble diminuer ce phénomène pour les deux catalyseurs FR5_S et FR5_S_OX. La meilleure dispersion du catalyseur dans le DES lors de l'addition d'un co-solvant peut expliquer les meilleures performances obtenues dans ces conditions. L'interaction du xylose avec la surface du catalyseur étant favorisée on peut attendre une meilleure activité catalytique.

Tab. 10 : Analyse ICP-OES des filtrats catalytiques pour FR5_S et FR5_S_OX (en ppm).

Catalyseur	co-solvant	Ni	Fe	Total
FR5_S	-	4,44	3,02	7,46
	H ₂ O	1,72	2,26	3,98
	Isopropanol	3,06	2,91	5,97
	Méthanol	2,20	2,65	4,86
FR5_S_OX	-	11,09	5,84	16,93
	H ₂ O	5,95	5,37	11,32

I – 3 – 5 – Effet du support

Un test catalytique a été réalisé avec un échantillon de NPs Ni₂Fe₁ non supportées (FR5) et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec les mêmes NPs déposées sur silice en conditions inertes (FR5_S). Ces deux catalyseurs ayant des caractéristiques morphologiques et structurales identiques (*cf.* Chapitre IV), cette comparaison a permis d'étudier l'effet du support de silice. Pour optimiser la réactivité, ce test a été effectué en présence d'un co-solvant, le méthanol, car ce co-solvant a permis au catalyseur FR5_S d'avoir la meilleure activité catalytique (*cf.* Partie I – 3 – 4). Les résultats de cette étude sont exposés Figure 25.

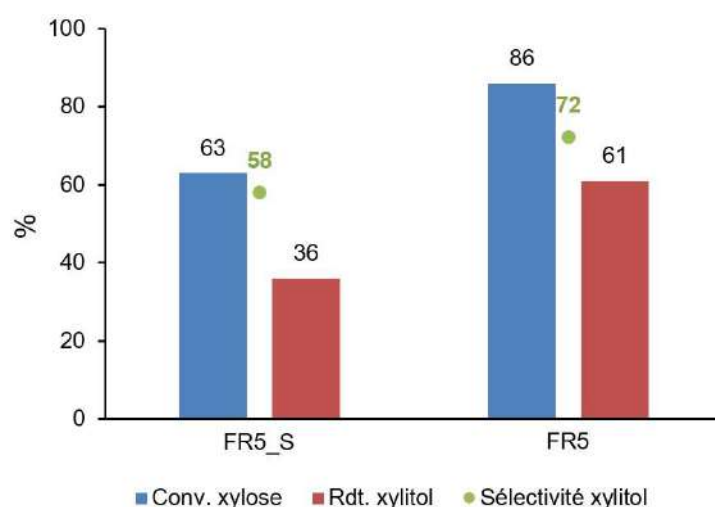


Fig. 25 : Conversion (conv.) du xylose, sélectivité et rendement (rdt.) en xylitol pour a) FR5_S (NPs Ni₂Fe₁ supportées sur silice) et b) FR5 (NPs Ni₂Fe₁ non supportées). *Bilan Carbone* : FR5_S = 73,5% ; FR5 = 75,3%.

Les NPs non supportées (FR5) présentent une réactivité significativement meilleure que leurs analogues supportés sur silice (FR5_S), dans les conditions de pression et température appliquées. Le catalyseur non supporté conduit à une conversion en xylose, et une sélectivité/rdt en xylitol beaucoup plus élevés que le catalyseur supporté sur silice (86% contre 63 % de conversion du xylose ; 72% contre 58 % de sélectivité en xylitol). Ces résultats mettent en évidence un effet de la silice sur la performance catalytique. Cet effet peut provenir de la difficulté à obtenir un mélange réactionnel homogène dans le DES, comme observé depuis le début de cette étude. Si cette limitation a pu être partiellement levée par l'ajout d'un co-solvant,

l'absence de silice conduit à des résultats encore meilleurs. La silice semble donc limiter l'interaction du xylose avec la surface active des NPs supportées : soit parce qu'une partie de la surface active est au contact direct de la silice ce qui bloque des sites actifs, soit parce que la silice entrave l'approche du xylose qui est déjà en interaction avec le chlorure de choline, soit parce que la dispersion du catalyseur est alors moins bonne d'où une baisse de surface active accessible. Le cliché du milieu réactionnel après catalyse en présence d'un co-solvant s'avère similaire à celui observé avec le catalyseur supporté (Fig. 23b), montrant également la bonne dispersion du catalyseur (Fig. 26).



Fig. 26 : Cliché du milieu réactionnel après catalyse avec le catalyseur non supporté FR5.

I – 3 – 6 – Conclusion

Pour conclure sur cette étude de catalyse d'hydrogénation du xylose en xylitol dans un solvant eutectique profond avec des catalyseurs à base de NPs Ni₂Fe₁ déposées sur silice, la viscosité du DES a limité l'interaction du substrat avec les sites actifs en surface des NPs déposées sur la silice. L'addition d'un co-solvant a permis d'atteindre une meilleure réactivité aussi bien en termes de conversion du xylose qu'en termes de sélectivité en produit cible, le xylitol. Toutefois les NPs Ni₂Fe₁ non supportées ont conduit à des résultats encore meilleurs, confirmant ainsi l'effet négatif de la silice sur leur performance. Un résultat étonnant et inexplicable, mais néanmoins prometteur, est la bonne activité catalytique observée avec le catalyseur supporté oxydé (FR5_S_OX) comparativement à son homologue non oxydé (FR5_S), inversant la tendance par rapport aux résultats de catalyse dans l'eau. Ce résultat indique que même un catalyseur oxydé peut présenter un intérêt, voire un intérêt supérieur, ce qui peut faciliter la manipulation et le stockage, paramètres importants en contexte industriel.

Cette étude inédite d'hydrogénation du xylose dans un DES, laisse entrevoir de belles perspectives dans l'utilisation des NPs développées par approche organométallique en tant que catalyseurs en milieu DES pour la catalyse d'hydrogénation ou d'autres réactions.

II – Electro-oxydation de l'eau

Comme introduit dans le Chapitre I, le dihydrogène est une molécule qui connaît un intérêt grandissant comme carburant et vecteur d'énergie. C'est en effet une alternative durable et renouvelable aux composés fossiles du fait de son utilisation à très faible impact environnemental ⁴⁰. Malheureusement, actuellement sa production n'est pas propre du fait du relargage de CO₂ dans l'atmosphère, responsable principal des problèmes de climat grandissants ⁴¹. C'est pourquoi, produire du dihydrogène de façon plus respectueuse de l'environnement est un défi d'actualité.

Dans notre projet, nous nous sommes penchés sur l'électrolyse de l'eau comme mode de production du dihydrogène, et plus particulièrement, sur la réaction anodique d'oxydation de l'eau en dioxygène qui en est l'étape limitante, en raison de la bonne réactivité et stabilité des catalyseurs à base d'oxydes ou hydroxydes de NiFe pour cette réaction ^{42,43}, comme discuté au Chapitre I.

La mise en œuvre des NPs de NiFe synthétisées en tant qu'électrocatalyseurs pour cette réaction a été réalisée en collaboration avec Thi Quyen N'Guyen, une doctorante de l'équipe dont la thèse portait sur l'utilisation de nanomatériaux à base d'oxyde de Fe pour cette application, et Tran Dinh Phong son co-directeur de thèse (Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Hanoi). Les systèmes testés, et notamment leur état d'oxydation après dépôt sur l'électrode de FTO et avant électrocatalyse seront tout d'abord exposés, puis les performances obtenues en catalyse seront décrites.

II – 1 – Les systèmes testés

La synthèse des systèmes de NPs NiFe oxydées sélectionnés pour la catalyse OER a été décrite dans le Chapitre II, et ils ont été caractérisés dans les Chapitres III et IV.

Leurs caractéristiques avant électrocatalyse sont récapitulées dans le Tableau 11.

Pour leur mise en œuvre en catalyse OER, les systèmes de NPs NiFe oxydées ont été dispersés dans un mélange aqueux EtOH/H₂O/Nafion afin d'obtenir une encre catalytique. Une goutte de cette encre catalytique a ensuite été déposée sur une électrode FTO afin de réaliser les tests électrocatalytiques. Le taux de charge sur l'électrode était de $2,6 \cdot 10^{-4}$ g/cm² (*cf.* détails dans le Chapitre II). Avant l'étude électrocatalytique, une mesure XPS a été réalisée sur chacun des systèmes étudiés après dépôt sur l'électrode FTO afin de connaître l'état d'oxydation des métaux engagés. Pour les compositions Ni1Fe1 et Ni2Fe1, qui n'étaient pas dispersables dans la solution hydroalcoolique de Nafion, leur surface a été préalablement modifiée par coordination d'acide 3-aminopropylphosphonique (*cf.* Annexe 3). Outre, permettre leur dispersion homogène dans la solution de Nafion, cette modification de surface peut favoriser l'accès des molécules d'eau aux sites catalytiques.

Tab. 11 : Caractéristiques des systèmes de NPs NiFe oxydées évalués en OER (PVP = polyvinylpyrrolidone, HMDS = hexaméthylidisilazane, APA = acide (3-aminopropyl) phosphonique).

Catalyseur	Composition (Avant oxydation)	Taille moyenne des NPs (nm)	Ordre chimique initial / Etat d'oxydation	Ligands en surface	Charge en métaux (wt. %) (Avant oxydation)
FR_Ni2_OX	Ni _{1,0}	3,9 ± 2,1	Hydroxyde Ni(OH) ₂	PVP	Ni : 9,0
FR_Fe_OX	Fe _{1,0}	1,3 ± 0,4	Oxyde et/ou hydroxyde amorphe	HMDS	Ni : 56,0
FR1_OX	Ni _{0,52} Fe _{0,48}	2,9 ± 1,2	Cœur Ni(0) + couche d'oxyde mixte Ni(OH) ₂ /Fe ₂ O ₃	APA	NiFe : 49,1
FR5_OX	Ni _{0,69} Fe _{0,31}	3,7 ± 0,9	Cœur Ni(0) + couche d'oxyde mixte Ni(OH) ₂ /Fe ₂ O ₃	APA	NiFe : 35,9
FR7_OX*	Ni _{0,09} Fe _{0,91}	1,4 ± 0,4	Oxyde NiFe amorphe composé d'oxyde et/ou d'hydroxyde Ni/Fe	HMDS	NiFe : 57,2

* Etat de surface déterminé par étude XPS, selon les travaux de TQN ⁴⁴

II – 2 – Catalyse en OER

II – 2 – 1 – Activité électrocatalytique en OER

Les performances électrochimiques des NPs de NiFe oxydées de différentes compositions ont été évaluées en conditions alcalines, dans une solution de KOH 1M en utilisant une cellule en configuration standard à trois électrodes comme illustré au Chapitre II. Les valeurs de surtension sont données par rapport au potentiel de l'électrode standard à dihydrogène (supposant que le pH du milieu vaut 14).

L'activité électrocatalytique pour la réaction d'électro-oxydation de l'eau (OER) a tout d'abord été analysée par voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) à une vitesse de balayage de 5 mV/s.

L'activité des NPs FR5_OX (Ni₂Fe₁) a été comparée à celle des systèmes FR1_OX (Ni₁Fe₁), FR7_OX (Ni₁Fe₉), FR_Ni2_OX et FR_Fe_OX dans des conditions similaires (Fig. 27a). Parmi tous les systèmes, FR5_OX affiche la meilleure activité catalytique offrant la densité de courant (*j*) la plus élevée à une surtension donnée. Pour atteindre la densité de courant catalytique de 10 mA/cm² (densité de courant de référence utilisée pour comparer les catalyseurs entre eux), ce catalyseur nécessite une surtension de 320 mV, valeur inférieure de 40, 130 et 250 mV comparativement aux systèmes FR1_OX, FR7_OX et FR_Fe_OX respectivement (Tab. 12). La surtension à 10 mA/cm² n'a pas pu être déterminée pour le catalyseur FR_Ni2_OX en raison d'un détachement rapide de celui-ci de l'électrode pendant les mesures LSV. Ces résultats montrent que les NPs NiFe oxydées ont une activité catalytique plus élevée que les homologues monométalliques FR_Fe_OX et FR_Ni2_OX, indiquant par conséquent l'effet synergique entre le Ni et le Fe. L'activité catalytique des NPs NiFe avec un cœur Ni et une coquille mixte d'oxyde de Ni et Fe, Ni(OH)₂/Fe₂O₃ varie en fonction de la composition chimique : le système de NPs avec la teneur la plus élevée en Ni (FR5 ; Ni₂Fe₁) affiche le courant catalytique le plus élevé à un potentiel appliqué donné.

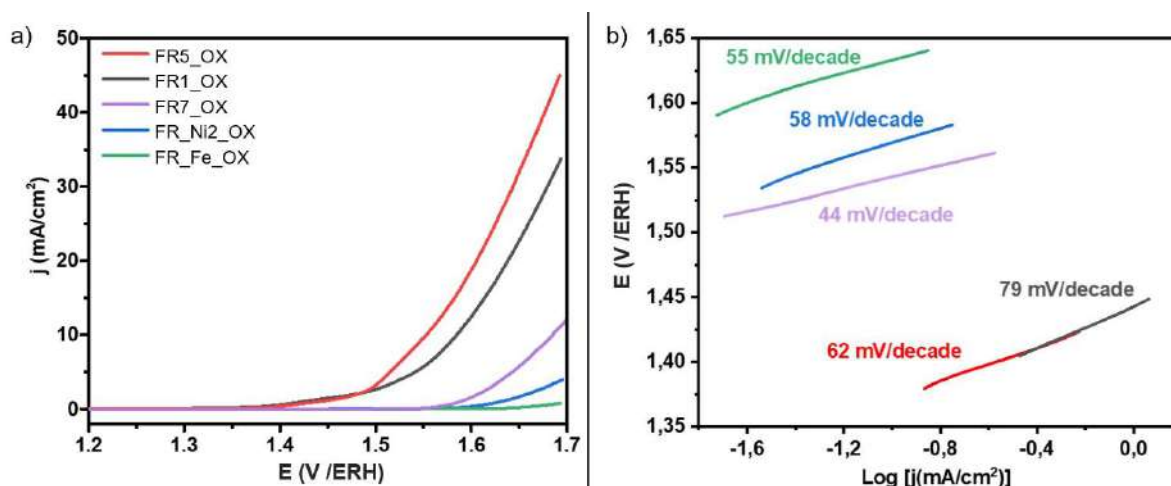


Fig. 27 : a) Courbes de LSV et b) de Tafel pour FR5_OX (rouge), FR1_OX (noir), FR7_OX (violet), FR_Ni2_OX (bleu) et FR_Fe_OX (vert) dans KOH 1M, vitesse de balayage : 5 mV/s.

Pour obtenir plus d'informations sur la cinétique de la réaction d'électro-oxydation de l'eau avec ces catalyseurs, les courbes de Tafel ont été tracées et analysées (Fig. 27b). Les pentes de Tafel pour FR5_OX,

FR1_OX, FR7_OX, FR_Ni2_OX et FR_Fe_OX sont évaluées à 62, 79, 44, 58 et 55 mV/decade, respectivement (Tab. 12).

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Ma et coll., qui ont étudié l’influence de la composition NiFe dans des hydroxydes doubles lamellaires NiFe (HDL) sur l’activité catalytique en solution basique. Une meilleure efficacité pour les nanofeuillets de HDL de composition Ni2Fe1 que pour ceux de composition Ni3Fe1 et Ni4Fe1 a en effet été observée par ces auteurs pour l’OER dans une solution de KOH à 1M ⁴⁵.

Tab. 12 : Surtensions à 10 mA/cm², pentes de Tafel issus de l’étude par LSV, et positions des pics redox observés lors de l’étude par voltampérométrie cyclique pour tous les systèmes étudiés.

	FR5_OX (Ni2Fe1)	FR1_OX (Ni1Fe1)	FR7_OX (Ni1Fe9)	FR_Fe_OX	FR_Ni2_OX
η_{10} (mV)	320	360	450	570	/
Pente de Tafel (mV/decade)	62	79	44	55	58
Pic de réduction (V vs. ESH)	+1.35 +1.24	+1.38	+1.37	/	+1.38
Pic d’oxydation (V vs. ESH)	+1.45	+1.45	/	/	+1.48

II – 2 – 2 – Stabilité électrocatalytique

La stabilité et la durabilité des catalyseurs FR5_OX, FR1_OX, FR7_OX et FR_Fe_OX ont été évaluées par chronoampérométrie (CA) à une densité de courant $j = 10$ mA/cm² dans une solution de KOH 1M. Le système FR_Ni2_OX a montré la plus faible stabilité compte-tenu de son détachement de l’électrode pendant la mesure. Comme observé sur la Figure 28a, l’activité catalytique des systèmes bimétalliques, FR5_OX, FR1_OX et FR7_OX, est stable jusqu’à au moins 16h de mesure. Par ailleurs il s’avère que la stabilité de ces catalyseurs est peu dépendante des ligands de surface (APA ou HMDS). Le système FR_Fe_OX a montré tout d’abord une dégradation rapide de son activité, mais il est ensuite demeuré stable à ≈ 5 mA/cm² et ce jusqu’à 16h de mesure. Ce résultat exprime l’effet synergique obtenu en combinant le Ni au Fe. Les mesures LSV enregistrées pour FR5_OX ont montré que ce système affichait la même activité après et avant la CA (Fig. 28b). La même observation a été faite pour les systèmes FR1_OX et FR7_OX. La seule différence notable est une augmentation dans l’intensité du pic de pré-oxydation après les mesures par CA (flèche rouge).

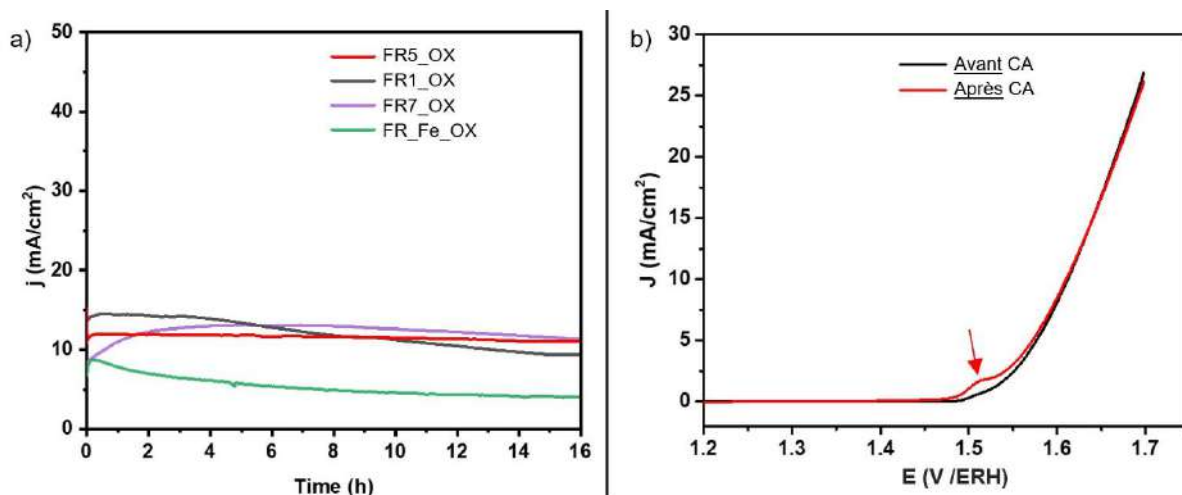


Fig. 28 : a) Etude par CA des catalyseurs FR5_OX (rouge), FR1_OX (noir), FR7_OX (violet) et FR_Fe_OX (vert) à 10 mA/cm² dans une solution de KOH à 1M ; b) courbes LSV du catalyseur FR5_OX avant et après CA.

Les NPs oxydées Ni₂Fe₁ (FR5_OX) sont bien plus stables que les NPs oxydées amorphes NiFe de taille similaire (≈ 4 nm) incorporées dans une matrice carbonée rapportées par Qiu et coll.⁴⁶ (comparaison de la stabilité à $j = 10$ mA/cm², au moins 16h pour nos systèmes contre seulement 6h pour ceux décrits par Qiu et coll.⁴⁶, en conditions identiques). La stabilité de FR5_OX peut aussi être comparée à celle des nanocatalyseurs de plus grande taille ($\approx 19,8$ nm) mais d'état de surface comparable (travail de Manso et coll.⁴⁷). En effet, les NPs étudiées dans cet article, composées d'un cœur de Ni oxydé et d'une coquille formée d'un oxyde mixte Ni/Fe ont montré une stabilité de seulement 2h à $j = 10$ mA/cm² dans KOH 1M (même conditions de test). Ainsi, la comparaison avec ces quelques données de la littérature soulignent la bonne stabilité du nouveau nanocatalyseur NiFe que nous avons développé, et l'intérêt combiné de la taille réduite et de la surface mixte Ni(OH)₂/Fe₂O₃.

II – 2 – 3 – Etude de voltampérométrie cyclique

Des voltampérogrammes cycliques (CVs) ont été enregistrés dès que les mesures LSV ont montré que les catalyseurs avaient atteint leur état stationnaire. Les CVs des systèmes FR_Ni₂_OX et FR_Fe_OX sont présentés sur les Figures 30 et 31, respectivement. La Figure 30 montre une série de 50 CVs collectés pour les NPs de FR_Ni₂_OX. Avant l'évènement catalytique lié à l'oxydation de l'eau (pour un potentiel de départ de 1,53 V_{ESH} : flèche rouge), un autre évènement est observé, celui de la réaction redox quasi-réversible (le potentiel du pic d'oxydation est à 1,48 V et celui de réduction est à 1,38 V_{ESH}) attribué au couple Ni(III)/Ni(II) (encadré rouge pointillé). En effet, une transition de phase, des phases oxydes à des hydroxydes et (oxy)hydroxydes est souvent observée pendant l'électro-oxydation de l'eau^{48,49}. Le comportement des catalyseurs FR_Ni₂_OX mis en évidence par l'étude CV est donc attribué à la formation *in situ* des espèces Ni(OH)₂/NiOOH hydroxyde/(oxy)hydroxyde pendant le processus de conditionnement de l'électrode en conditions basiques (Fig. 29). L'observation du phénomène d'oxydation du Ni(II) à 1,48 V_{ESH} est ainsi assigné à la réaction redox réversible Ni(OH)₂/NiOOH, déjà rapportée dans la littérature⁵⁰⁻⁵².

A noter, la répétition de ce balayage de potentiel (CVs) induit une légère réduction du courant catalytique d'OER, qui peut être due au détachement du catalyseur FR_Ni2_OX de l'électrode dans la solution de KOH en raison de la solubilité élevée de la matrice PVP dans l'eau.



Fig. 29 : Oxydation de Ni(OH)₂ en Ni(OOH) en solution basique.

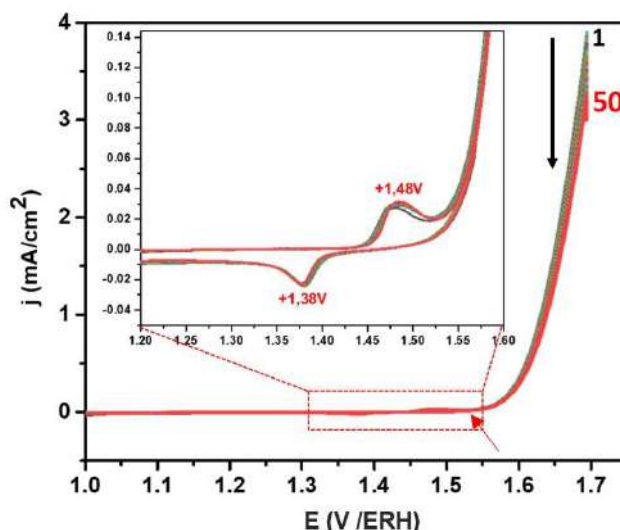


Fig. 30 : Superposition de 50 voltampérogrammes cycliques (CVs) du système FR_Ni2_OX dans un électrolyte KOH 1M. La flèche noire souligne la diminution de l'activité catalytique au fur et à mesure des balayages consécutifs.

En parallèle, une analyse sur le catalyseur FR_Fe_OX n'a montré aucun évènement redox pré-catalytique. L'activité catalytique OER se dégrade au fur et à mesure des balayages de potentiels (Fig. 31). Cela indique un détachement rapide des NPs FR_Fe_OX de la surface de l'électrode FTO.

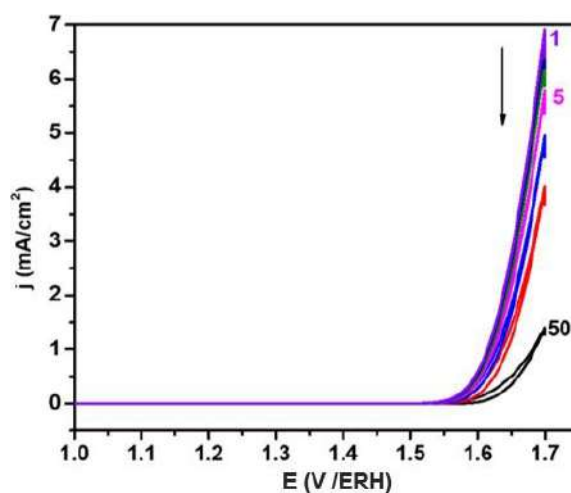


Fig. 31 : Superposition de 50 voltampérogrammes cycliques (CVs) du système FR_Fe_OX dans un électrolyte KOH 1M. La flèche noire souligne la diminution de l'activité catalytique au fur et à mesure des balayages consécutifs.

Une étude similaire a été menée sur les catalyseurs de NiFe oxydés. Une superposition des 50 premiers CVs est présentée sur la Fig. 32a, b et c, pour FR5_OX, FR1_OX et FR7_OX respectivement. Les

voltampérogrammes cycliques présentent deux caractéristiques principales : le fort courant d'électrocatalyse associé à l'électro-oxydation de l'eau (OER) (déjà étudié par LSV) et les pics d'oxydation et réduction associés au couple redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. Concernant ce dernier, un pic de pré-oxydation est observé pour les compositions Ni_2Fe_1 et Ni_1Fe_1 respectivement autour de +1,45 V (FR5_OX) et +1,53 V (FR1_OX), alors que pour le catalyseur riche en Fe, FR7_OX, celui est presque négligeable. Néanmoins, les CVs des trois catalyseurs montrent clairement un pic de réduction à +1,35 V (FR5_OX), +1,38 V (FR1_OX) et +1,36 V (FR7_OX) qui pourrait correspondre au pic de réduction de Ni(III) (dans NiOOH) en Ni(II) (dans Ni(OH)_2). Ce pic de réduction est plus marqué pour le catalyseur avec une teneur en Ni élevée, FR5_OX (Ni_2Fe_1).

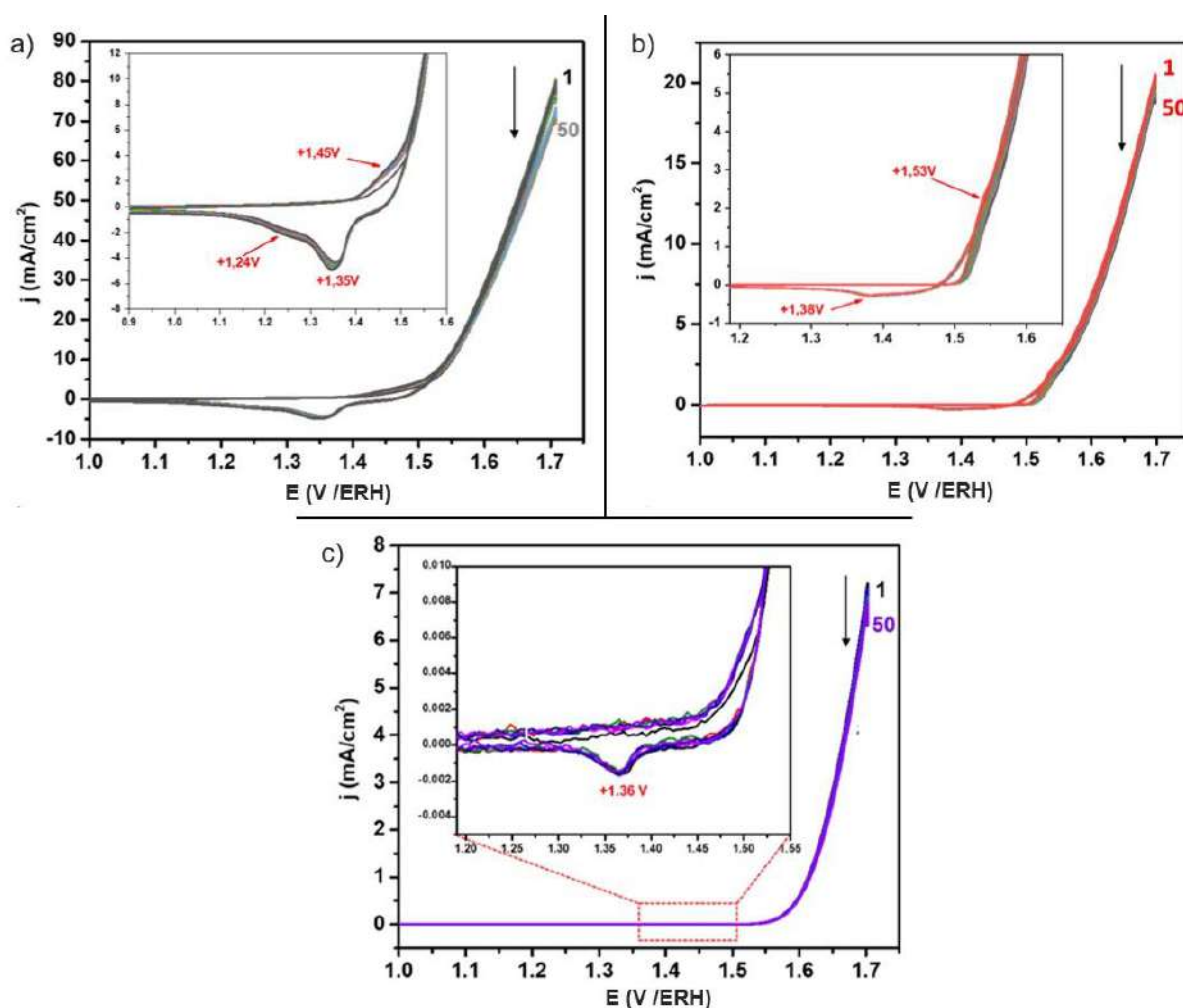


Fig. 32 : Superposition des 50 premiers CVs de a) FR5_OX (Ni_2Fe_1), b) FR1_OX (Ni_1Fe_1) et c) FR7_OX (Ni_1Fe_9) dans KOH à 1M, pour une vitesse de balayage de 5 mV/s après activation par LSV.

Pour finir sur cette évaluation des NPs bimétalliques NiFe oxydées en tant que catalyseurs de la réaction d'électro-oxydation de l'eau, le Tableau 13 ci-après récapitule l'activité catalytique de catalyseurs nanoparticulaires proches issus de la littérature.

II – 2 – 4 – Conclusion

De cette étude sur l'évaluation de l'activité électrocatalytique des NPs NiFe développées pendant ma thèse il ressort que ces nanomatériaux combinent des caractéristiques intéressantes pour l'OER, comparativement aux données de la littérature. Parmi les faits marquants : i) l'introduction d'une composante oxyde de Fe dans les systèmes NiOx augmente la conductivité favorisant ainsi les transferts d'électrons ; ii) les systèmes amorphes qui présentent plus de défauts en comparaison des phases cristallines sont bénéfiques pour la cinétique de la réaction, iii) la structure constituée de Ni métallique dans le cœur et des composantes amorphes Ni(OH)₂ et oxyde de Fe dans la coquille semble induire des jonctions appropriées améliorant l'activité électrocatalytique OER. Cette observation est en lien avec le travail de Manso et coll ⁴⁷.

Ces travaux sont en phase de rédaction pour être soumis à publication.

Tab. 13 : Comparaison des caractéristiques principales des électrocatalyseurs de NPs NiFe oxydés évalués en OER en conditions basiques (électrolyte = KOH 1M).

Ref.	Méthode de synthèse du catalyseur	Catalyseur	Ratio – Ni/Fe	Taille moyenne des NPs	Support d'électrode	Sur tension (mV) J = 10 mA/cm ²	Pente de Tafel (mV/decade)
Qiu et coll. ⁴⁶	Dépôt Précipitation sur Carbon Vulcan	Ni _{0,69} Fe _{0,31} Ox	7/3	≈ 4 nm	Carbone Vulcan	280	30
Manso et coll. ⁴⁷	Décomposition thermique organométallique	NiOx-NiOx/FeOx	-	16,8 ± 2,0 nm	Electrode Au	320	-
Qiao et coll. ⁵³	Pyrolyse directe	NiFeO	3/2	≈ 60 nm	Electrode de carbone vitreux	240	41
Gatard et coll. ⁵⁴	Co-décomposition organométallique	Ni ₃ Fe@Ni	3/1	≈ 18,6 nm	Electrode de carbone vitreux	330	-
Gu et coll. ⁵⁵	Réduction de sels métalliques	FeNi-O/H	3/1	≈ 120 nm	Electrode de carbone vitreux	230	48,2
Ce travail	Co-décomposition organométallique	FR5_OX = Ni _{0,69} Fe _{0,31}	2/1	3,7 ± 0,9 nm	FTO	320	62

Conclusion

En conclusion de ce chapitre dédié à la catalyse, les NPs NiFe développées pendant ma thèse se sont avérées des plateformes d'intérêt pour le développement de catalyseurs pour deux réactions catalytiques cibles complètement différentes, l'hydrogénation des sucres en polyols et l'électro-oxydation de l'eau, étape limitante du processus de décomposition de l'eau pour la production de dihydrogène.

Pour ce qui concerne l'hydrogénation du xylose, les catalyseurs ont été préparés par dépôt des NPs dans un état d'oxydation zérovalent sur silice par imprégnation. Deux types de solvants ont été utilisés : l'eau et un solvant eutectique profond (DES) formé de xylose et de chlorure de choline et agissant donc à la fois comme substrat et solvant. Dans ces deux solvants, la réactivité des NPs envers la formation du xylitol a été confirmée, étant plus importante que celle obtenue avec des catalyseurs de référence au Ni. L'intérêt des nanomatériaux à base de NPs de NiFe supportées sur silice que nous avons développés pour l'hydrogénation du xylose, dans l'eau et en DES, a donc été mis en évidence. De plus, l'effet promoteur du Fe sur l'activité et surtout la sélectivité (en xylitol) du catalyseur bimétallique (effet synergique des deux métaux) est indéniable, en accord avec les observations disponibles dans la littérature. Néanmoins, de plus faibles performances ont été observées dans le DES, en partie expliquées par la viscosité et donc la faible dispersibilité des nanocatalyseurs dans le solvant réactionnel. Le catalyseur de composition Ni₂Fe₁ s'est démarqué, démontrant ainsi l'influence de la composition sur la performance catalytique. De façon remarquable, les mêmes conclusions ont pu être tirées des résultats obtenus lors de l'évaluation des NPs NiFe (cette fois à l'état oxydé) pour l'électro-oxydation de l'eau (OER). En effet, sur trois compositions de NPs testées (Ni₁Fe₉, Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁), c'est là aussi le système bimétallique le plus riche en Ni qui s'est avéré le plus actif. Outre l'effet promoteur du Fe, la bonne performance de ce catalyseur peut provenir de l'arrangement intime des deux éléments dans les NPs Ni₂Fe₁, où le cœur métallique Ni est préservé de l'oxydation par une couche oxyde/hydroxyde de Fe/Ni.

De ce chapitre, nous pouvons conclure que l'approche organométallique est une approche qui permet la production de nanocatalyseurs contrôlés pouvant servir de modèles pour des réactions catalytiques cibles d'intérêt sur les plans fondamental et industriel.

Bibliographie

- (1) Hill, K.; Höfer, R. Chapter 9. Biomass for Green Chemistry. In *Green Chemistry Series*; Hofer, R., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; pp 164–166. <https://doi.org/10.1039/9781847552686-00164>.
- (2) Livesey, G. Health Potential of Polyols as Sugar Replacers, with Emphasis on Low Glycaemic Properties. *Nutr. Res. Rev.* **2003**, *16*(2), 163–191. <https://doi.org/10.1079/NRR200371>.
- (3) Delgado Arcaño, Y.; Valmaña García, O. D.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A.; Magalhães Pontes, L. A. Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of Its Production by Chemical Route. *Catal. Today* **2020**, *344*, 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.
- (4) Lee, J.; Xu, Y.; Huber, G. W. High-Throughput Screening of Monometallic Catalysts for Aqueous-Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140–141*, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.031>.
- (5) Wisniak, J.; Hershkowitz, M.; Leibowitz, R.; Stein, S. Hydrogenation of Xylose to Xylitol. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1974**, *13*(1), 75–79. <https://doi.org/10.1021/i360049a015>.
- (6) Mikkola, J.-P.; Salmi, T.; Sjöholm, R. Modelling of Kinetics and Mass Transfer in the Hydrogenation of Xylose over Raney Nickel Catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1999**, *74*(7), 655–662. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199907\)74:7<655::AID-JCTB96>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199907)74:7<655::AID-JCTB96>3.0.CO;2-G).
- (7) Sadier, A.; Shi, D.; Mamede, A.-S.; Paul, S.; Marceau, E.; Wojcieszak, R. Selective Aqueous Phase Hydrogenation of Xylose to Xylitol over SiO₂-Supported Ni and Ni-Fe Catalysts: Benefits of Promotion by Fe. *Appl. Catal., B* **2021**, *298*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120564>.
- (8) Kumbhar, P. S.; Kharkar, M. R.; Yadav, G. D.; Rajadhyaksha, R. A. Geometric and Electronic Effects in Silica Supported Bimetallic Nickel–Copper and Nickel–Iron Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation of Acetophenone and Benzonitrile. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, No. 7, 584–586. <https://doi.org/10.1039/C39920000584>.
- (9) Kong, X.; Fang, Z.; Bao, X.; Wang, Z.; Mao, S.; Wang, Y. Efficient Hydrogenation of Stearic Acid over Carbon Coated Ni Fe Catalyst. *Journal of Catalysis* **2018**, *367*, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.022>.
- (10) Fu, Y.; Ding, L.; Singleton, M. L.; Idrissi, H.; Hermans, S. Synergistic Effects Altering Reaction Pathways: The Case of Glucose Hydrogenation over Fe-Ni Catalysts. *Appl. Catal., B* **2021**, *288*, 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119997>.
- (11) Shi, D.; Yang, Q.; Peterson, C.; Lamic-Humblot, A.-F.; Girardon, J.-S.; Griboval-Constant, A.; Stievano, L.; Sougrati, M. T.; Briois, V.; Bagot, P. A. J.; Wojcieszak, R.; Paul, S.; Marceau, E. Bimetallic Fe-Ni/SiO₂ Catalysts for Furfural Hydrogenation: Identification of the Interplay between Fe and Ni during Deposition-Precipitation and Thermal Treatments. *Catal. Today* **2019**, *334*, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.041>.

- (12) Mikkola, J.-P.; Salmi, T.; Sjöholm, R. Effects of Solvent Polarity on the Hydrogenation of Xylose. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2001**, *76* (1), 90–100. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200101\)76:1<90::AID-JCTB348>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200101)76:1<90::AID-JCTB348>3.0.CO;2-E).
- (13) Kuusisto, J.; Tylli, M.; Golde, M.; Riihimäki, T. Brevet - (54) HYDROGENATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A SUGAR ALCOHOL. US 8,816,068 B2, August 26, 2014.
- (14) Mikkola, J.-P.; Salmi, T. In-Situ Ultrasonic Catalyst Rejuvenation in Three-Phase Hydrogenation of Xylose. *Chemical Engineering Science* **1999**, *54* (10), 1583–1588. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00058-5).
- (15) Bartholomew, C. H. Mechanisms of Nickel Catalyst Poisoning. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 1987; Vol. 34, pp 81–104. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60352-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60352-9).
- (16) Morales, R.; Campos, C. H.; Fierro, J. L. G.; Fraga, M. A.; Pecchi, G. Perovskite as Nickel Catalyst Precursor – Impact on Catalyst Stability on Xylose Aqueous-Phase Hydrogenation. *RSC Adv.* **2016**, *6*(72), 67817–67826. <https://doi.org/10.1039/C6RA13395A>.
- (17) Morales, R.; Campos, C. H.; Fierro, J. L. G.; Fraga, M. A.; Pecchi, G. Stable Reduced Ni Catalysts for Xylose Hydrogenation in Aqueous Medium. *Catalysis Today* **2018**, *310*, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.061>.
- (18) Lin, W.; Cheng, H.; Ming, J.; Yu, Y.; Zhao, F. Deactivation of Ni/TiO₂ Catalyst in the Hydrogenation of Nitrobenzene in Water and Improvement in Its Stability by Coating a Layer of Hydrophobic Carbon. *Journal of Catalysis* **2012**, *291*, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.020>.
- (19) Scholz, D.; Aellig, C.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. Continuous Transfer Hydrogenation of Sugars to Alditols with Bioderived Donors over Cu-Ni-Al Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7* (10), 1551–1558. <https://doi.org/10.1002/cctc.201403005>.
- (20) Perez, R. F.; Soares, O. S. G. P.; de Farias, A. M. D.; R. Pereira, M. F.; Fraga, M. A. Conversion of Hemicellulose-Derived Pentoses over Noble Metal Supported on 1D Multiwalled Carbon Nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *232*, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.042>.
- (21) Yadav, M.; Mishra, D. K.; Hwang, J.-S. Catalytic Hydrogenation of Xylose to Xylitol Using Ruthenium Catalyst on NiO Modified TiO₂ Support. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425–426*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.007>.
- (22) Pham, T. N.; Samikannu, A.; Rautio, A.-R.; Juhasz, K. L.; Konya, Z.; Wärnå, J.; Kordas, K.; Mikkola, J.-P. Catalytic Hydrogenation of D-Xylose Over Ru Decorated Carbon Foam Catalyst in a SpinChem® Rotating Bed Reactor. *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1165–1177. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0637-4>.
- (23) Zhang, X.-J.; Li, H.-W.; Bin, W.; Dou, B.-J.; Chen, D.-S.; Cheng, X.-P.; Li, M.; Wang, H.-Y.; Chen, K.-Q.; Jin, L.-Q.; Liu, Z.-Q.; Zheng, Y.-G. Efficient Synthesis of Sugar Alcohols under Mild Conditions Using a Novel Sugar-Selective Hydrogenation Catalyst Based on Ruthenium Valence Regulation. *J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68*(44), 12393–12399. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03873>.

- (24) Xia, H.; Zhang, L.; Hu, H.; Zuo, S.; Yang, L. Efficient Hydrogenation of Xylose and Hemicellulosic Hydrolysate to Xylitol over Ni-Re Bimetallic Nanoparticle Catalyst. *Nanomaterials* **2019**, *10* (1), 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano10010073>.
- (25) Chieffi, G.; Giordano, C.; Antonietti, M.; Esposito, D. FeNi Nanoparticles with Carbon Armor as Sustainable Hydrogenation Catalysts: Towards Biorefineries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (30), 11591–11596. <https://doi.org/10.1039/C4TA02457E>.
- (26) Deng, T.; Xu, G.; Fu, Y. One-Pot Cascade Conversion of Xylose to Furfuryl Alcohol over a Bifunctional Cu/SBA-15-SO₃H Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* **2020**, *41* (3), 404–414. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63505-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63505-9).
- (27) Mishra, D. K.; Dabbawala, A. A.; Hwang, J.-S. Ruthenium Nanoparticles Supported on Zeolite Y as an Efficient Catalyst for Selective Hydrogenation of Xylose to Xylitol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *376*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.011>.
- (28) Hernandez-Mejia, C.; Gnanakumar, E. S.; Olivos-Suarez, A.; Gascon, J.; Greer, H. F.; Zhou, W.; Rothenberg, G.; Raveendran Shiju, N. Ru/TiO₂-Catalysed Hydrogenation of Xylose: The Role of the Crystal Structure of the Support. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (2), 577–582. <https://doi.org/10.1039/C5CY01005E>.
- (29) Audemar, M.; Ramdani, W.; Junhui, T.; Raluca Ifrim, A.; Ungureanu, A.; Jérôme, F.; Royer, S.; Oliveira Vigier, K. Selective Hydrogenation of Xylose to Xylitol over Co/SiO₂ Catalysts. *ChemCatChem* **2020**, *12* (7), 1973–1978. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901981>.
- (30) Vigier, K. D. O.; Chatel, G.; Jérôme, F. Contribution of Deep Eutectic Solvents for Biomass Processing: Opportunities, Challenges, and Limitations. *ChemCatChem* **2015**, *7* (8), 1250–1260. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500134>.
- (31) Yu, I. K. M.; Tsang, D. C. W.; Chen, S. S.; Wang, L.; Hunt, A. J.; Sherwood, J.; De Oliveira Vigier, K.; Jérôme, F.; Ok, Y. S.; Poon, C. S. Polar Aprotic Solvent-Water Mixture as the Medium for Catalytic Production of Hydroxymethylfurfural (HMF) from Bread Waste. *Bioresource Technology* **2017**, *245*, 456–462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.170>.
- (32) Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>.
- (33) Hansen, B. B.; Spittle, S.; Chen, B.; Poe, D.; Zhang, Y.; Klein, J. M.; Horton, A.; Adhikari, L.; Zelovich, T.; Doherty, B. W.; Gurkan, B.; Maginn, E. J.; Ragauskas, A.; Dadmun, M.; Zawodzinski, T. A.; Baker, G. A.; Tuckerman, M. E.; Savinell, R. F.; Sangoro, J. R. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (3), 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
- (34) Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodríguez, A. Toxicity and Biodegradability of Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *151* (1), 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.079>.

- (35) Deetlefs, M.; Seddon, K. R. Assessing the Greenness of Some Typical Laboratory Ionic Liquid Preparations. *Green Chem.* **2010**, *12*(1), 17–30. <https://doi.org/10.1039/B915049H>.
- (36) Ilgen, F.; Ott, D.; Kralisch, D.; Reil, C.; Palmberger, A.; König, B. Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural in Highly Concentrated Low Melting Mixtures. *Green Chem.* **2009**, *11*(12), 1948–1954. <https://doi.org/10.1039/b917548m>.
- (37) Farias, F. O.; Pereira, J. F. B.; Coutinho, J. A. P.; Igarashi-Mafra, L.; Mafra, M. R. Understanding the Role of the Hydrogen Bond Donor of the Deep Eutectic Solvents in the Formation of the Aqueous Biphasic Systems. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *503*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112319>.
- (38) Liu, F.; Chen, L.; Yin, K.; Fan, T.; Yan, Z. Sugars as Hydrogen-Bond Donors Tune the Phase Behavior in a Novel Liquid–Liquid Biphasic System Formed by Hydrophilic Deep Eutectic Solvents and n-Propanol. *Fluid Phase Equilibria* **2022**, *556*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113393>.
- (39) Zhang, L.-X.; Yu, H.; Yu, H.-B.; Chen, Z.; Yang, L. Conversion of Xylose and Xylan into Furfural in Biorenewable Choline Chloride–Oxalic Acid Deep Eutectic Solvent with the Addition of Metal Chloride. *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25*(8), 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.03.029>.
- (40) Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. *Nature* **2002**, *414*, 353–358. https://doi-org-s.docadis.univ-tlse3.fr/10.1142/9789814317665_0038.
- (41) Acar, C.; Dincer, I. 3.1 Hydrogen Production. In *Comprehensive Energy Systems*; Elsevier, 2018; pp 1–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00304-7>.
- (42) Trotochaud, L.; Young, S. L.; Ranney, J. K.; Boettcher, S. W. Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(18), 6744–6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.
- (43) Młynarek, G.; Paszkiewicz, M.; Radniecka, A. The Effect of Ferric Ions on the Behaviour of a Nickelous Hydroxide Electrode. *J. Appl. Electrochem* **1984**, *14* (2), 145–149. <https://doi.org/10.1007/BF00618733>.
- (44) Thi, N. Développement de photoélectrodes hybrides via l'assemblage d'un photosensibilisateur à base de ruthénium et d'un nanocatalyseur métal/oxyde métallique pour la génération d'O₂ solaire. PhD dissertation, Toulouse 3 Paul Sabatier, 2021.
- (45) Ma, W.; Ma, R.; Wang, C.; Liang, J.; Liu, X.; Zhou, K.; Sasaki, T. A Superlattice of Alternately Stacked Ni–Fe Hydroxide Nanosheets and Graphene for Efficient Splitting of Water. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 1977–1984. <https://doi.org/10.1021/nn5069836>.
- (46) Qiu, Y.; Xin, L.; Li, W. Electrocatalytic Oxygen Evolution over Supported Small Amorphous Ni–Fe Nanoparticles in Alkaline Electrolyte. *Langmuir* **2014**, *30* (26), 7893–7901. <https://doi.org/10.1021/la501246e>.
- (47) Manso, R. H.; Acharya, P.; Deng, S.; Crane, C. C.; Reinhart, B.; Lee, S.; Tong, X.; Nykypanchuk, D.; Zhu, J.; Zhu, Y.; Greenlee, L. F.; Chen, J. Controlling the 3-D Morphology of Ni–Fe-Based Nanocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2019**, *11* (17), 8170–8184. <https://doi.org/10.1039/C8NR10138H>.

- (48) Burke, M. S.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Zou, S.; Boettcher, S. W. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)Hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*(22), 7549–7558. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148>.
- (49) Doyle, R. L.; Godwin, I. J.; Brandon, M. P.; Lyons, M. E. G. Redox and Electrochemical Water Splitting Catalytic Properties of Hydrated Metal Oxide Modified Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*(33), 13737–13783. <https://doi.org/10.1039/c3cp51213d>.
- (50) Trotochaud, L.; Ranney, J. K.; Williams, K. N.; Boettcher, S. W. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 17253–17261. <https://doi.org/10.1021/ja307507a>.
- (51) Corrigan, D. A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*(2), 377–384. <https://doi.org/10.1149/1.2100463>.
- (52) Wehrens-Dijkstra, M.; Notten, P. H. L. Electrochemical Quartz Microbalance Characterization of Ni(OH)₂-Based Thin Film Electrodes. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (18), 3609–3621. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.022>.
- (53) Qiao, J.; Song, F.; Hu, J.; Huo, D.; Yuan, J.; Shen, J.; Niu, L.; Wang, A. Mesoporous Spinel NiFe Oxide Cubes as Advanced Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*(31), 16368–16377. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.259>.
- (54) Gatard, V.; De Masi, D.; Chattot, R.; Marin, I. M.; Revert, J. M. A.; Fazzini, P.-F.; Encinas, T.; Martin, V.; Faure, S.; Deseure, J.; Carrey, J.; Chaudret, B.; Chatenet, M. FeNi₃ and Ni-Based Nanoparticles as Electrocatalysts for Magnetically Enhanced Alkaline Water Electrolysis. *Electrocatalysis* **2020**, *11* (5), 567–577. <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00616-9>.
- (55) Gu, X.; Liu, Z.; Li, M.; Tian, J.; Feng, L. Surface Structure Regulation and Evaluation of FeNi-Based Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *297*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120462>.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse de NPs bimétalliques NiFe en tirant parti des avantages de l'approche organométallique développée dans notre équipe de recherche. Leur performance en tant que catalyseurs a ensuite été évaluée pour deux réactions catalytiques : l'hydrogénation du xylose en xylitol, et l'électro-oxydation de l'eau, sur la base de précédents dans la littérature avec des nanocatalyseurs NiFe. L'effet promoteur du Fe sur des catalyseurs au Ni dans des systèmes bimétalliques Ni₂Fe₁ avait été démontré comme bénéfique en terme de sélectivité dans l'hydrogénation du xylose. En électro-oxydation de l'eau, des oxydes mixtes de NiFe ont aussi été décrits comme des catalyseurs très performants. La technique de synthèse choisie devait permettre d'obtenir une série de NPs NiFe, de tailles, compositions, ordres chimiques, et structures bien définies pour la comparaison systématique de leurs performances en catalyse.

La synthèse et la caractérisation fine des NPs NiFe a constitué une très grande partie de mon travail de thèse. Il a été primordial de recourir à une combinaison de techniques de caractérisation complémentaires pour pouvoir décrire au mieux les NPs produites afin de pouvoir comparer leurs performances dans les deux applications de catalyse visées. La première étape a consisté à synthétiser des systèmes nanoparticulaires NiFe par co-décomposition sous H₂ de complexes précurseurs de Ni et de Fe, de trois compositions différentes. Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'évolution de ces NPs NiFe lorsque soumises à différents environnements : exposition à l'air, dépôt sur support de silice en condition inerte, exposition à l'air après dépôt sur silice puis traitement en atmosphère réductrice (flux H₂/He). Ces deux étapes ont permis de préparer les NPs pour leur évaluation en catalyse, la troisième étape de ce projet. Les NPs NiFe déposées sur silice, maintenues sous atmosphère inerte ou sous air et donc oxydées, ont été évaluées en hydrogénation du xylose. Après dispersion dans une solution hydroalcoolique de Nafion pour obtenir des encres catalytiques qui ont été déposées sur FTO, les NPs NiFe oxydées ont été testées en électro-oxydation de l'eau, demi-réaction qui est l'étape limitante dans la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau.

La première étape a démontré que l'approche organométallique permettait la synthèse de NPs NiFe de très petites tailles, dont l'ordre chimique peut être modulé en jouant sur les paramètres de synthèse (nature du précurseur, nature du solvant, absence/présence d'un stabilisant additionnel, température, etc.). Trois systèmes de NPs NiFe homogènes et reproductibles ont été synthétisés avec succès. Ces systèmes, de trois compositions différentes (Ni₁Fe₁, Ni₂Fe₁, Ni₁Fe₉), sont constitués de nanoparticules de petites tailles (entre 1,5 et 3,5 nm) et de forme quasi sphérique, dispersables en solution. Ces trois systèmes ont été conçus en utilisant le couple de précurseurs {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ et Ni(COD)₂, complexes auparavant utilisés dans l'équipe pour la synthèse de NPs monométalliques de Fe et de Ni ainsi que pour la synthèse de NPs NiFe de composition 1/1. Deux de ces systèmes ont été obtenus dans des conditions similaires, en présence d'hexadécylamine, et ne diffèrent que par leur composition en métaux : Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁. L'étude structurale approfondie menée sur ces deux systèmes a mis en évidence une même tendance, à savoir un arrangement polytétraédrique en surface constituée principalement de Fe, et un

cœur cfc enrichi en Ni. Cet ordre chimique n'est pas surprenant au vu de la forte oxophilie du fer par rapport au nickel, mais aussi des cinétiques de décomposition/réduction différentes des précurseurs métalliques utilisés. La troisième composition Ni₁Fe₉ a été obtenue en l'absence d'hexadécylamine. C'est le seul exemple de NPs d'alliage NiFe adoptant l'arrangement polytétraédrique de type Mn-β, principalement rencontré pour des NPs monométalliques de Fe ou de Co. Des NPs d'alliage adoptant cette même structure mais de composition Ni₁Fe₁ ont pu être obtenues en changeant le précurseur de fer pour le complexe amidure [Fe(NPh₂)₂]₂. Ces exemples démontrent ainsi les avantages de l'approche organométallique sur le contrôle des paramètres morphologiques des NPs NiFe, sur la base de paramètres expérimentaux imposés lors de la synthèse.

La deuxième étape a mis en évidence l'effet de l'environnement sur les NPs NiFe zérovalentes issues de la synthèse, pour les trois systèmes les mieux caractérisés. Pour les deux premières compositions (Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁), les NPs, synthétisées selon un mode opératoire identique (la seule différence étant le ratio Ni/Fe), affichent un comportement similaire après exposition à l'air, indépendamment de leur dépôt sur silice. Après oxydation, un cœur de Ni métallique persiste, protégé par une couche d'oxyde mixte Ni/Fe passivante. Pour la troisième composition, Ni₁Fe₉, que les NPs soient supportées ou non, l'exposition à l'air conduit à leur oxydation totale, ce qui peut s'expliquer par leur plus petite taille et leur très forte teneur en fer, élément très oxophile. Quant à l'étude de la réduction des NPs NiFe supportées sur silice et exposées à l'air, une même différence de comportement entre les compositions Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁ d'une part, et la composition Ni₁Fe₉ d'autre part, est observée. La présence d'un cœur de Ni pour les deux premiers systèmes permet d'initier la réduction du fer par un processus d'oxydoréduction interne qui conduit à un oxyde mixte Ni(II)/Fe(II) à l'interface entre le cœur Ni(0) et la surface riche en Fe(III). Cette étape intermédiaire est nécessaire à la réduction totale des métaux. En effet, pour la composition Ni₁Fe₉ dont les NPs sont totalement oxydées après exposition à l'air, une phase oxydée de Fe persiste, même après plusieurs heures sous un flux H₂/He à haute température, pouvant être préjudiciable pour la réactivité des NPs en catalyse d'hydrogénation.

Ces résultats ont conduit à la troisième étape, celle de l'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogénation des sucres après dépôt sur silice et vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'eau, après dépôt sur FTO. Concernant la première application, des conditions douces (80°C et 20 bar H₂) et deux types de solvants ont été utilisés : l'eau et un solvant eutectique profond (DES ; chlorure de choline : xylose – 1 : 3). Dans ces deux solvants, l'activité des NPs NiFe pour la formation du xylitol a été confirmée, montrant une activité supérieure à celle de nanocatalyseurs de référence au Ni. Néanmoins, de plus faibles performances ont été observées dans le DES, en partie expliquées par la viscosité et la faible dispersion des NPs dans le solvant réactionnel, qui est également le substrat dans cette catalyse. A noter, le catalyseur de ratio Ni₂Fe₁ s'est démarqué, conduisant à la meilleure performance en termes de sélectivité (100% de xylitol obtenu), en accord avec de précédents résultats de la littérature. L'intérêt de nos NPs bimétalliques NiFe supportées sur silice en hydrogénation du xylose a donc été démontré dans les deux solvants testés, avec un effet promoteur du Fe sur l'activité et surtout la sélectivité (en xylitol), résultant d'un effet synergique entre les deux métaux. De façon remarquable, les mêmes conclusions ont été tirées de l'étude de l'activité catalytique des NPs NiFe cette fois à l'état oxydé, en électro-oxydation de l'eau (OER). En effet, sur les trois compositions de NPs testées (Ni₁Fe₉, Ni₁Fe₁ et Ni₂Fe₁), le système

bimétallique le plus riche en Ni (Ni_2Fe_1) s'est avéré le plus actif. Outre l'effet promoteur du Fe, la bonne activité de ce catalyseur dans cette réaction peut aussi provenir de l'ordre chimique dans ce système Ni_2Fe_1 , où le cœur métallique Ni est recouvert d'une couche oxyde/hydroxyde de Fe/Ni.

De manière globale, les résultats obtenus en catalyse sont très satisfaisants. Même si la synthèse des NPs NiFe a nécessité des conditions inertes pour contrôler leurs paramètres, elles ont conduit, après mise en forme, à des catalyseurs dont la réactivité est tout à fait comparable à celle des systèmes rapportés dans la bibliographie. Ces résultats valident donc l'intérêt de l'approche organométallique pour la synthèse de NPs bien contrôlées pour leur évaluation en catalyse. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des systèmes de grande diversité par modification des paramètres de synthèse, laissant entrevoir de nombreuses perspectives. Si les deux précurseurs de Fe et de Ni avaient déjà été éprouvés dans l'équipe pour la synthèse de NPs Ni_1Fe_1 , des résultats prometteurs ont été obtenus en utilisant un nouveau précurseur de Fe, le complexe $([\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2)$. D'autres résultats intéressants ont aussi été obtenus en suivant une stratégie de synthèse différente afin d'inverser l'ordre chimique des NPs (à savoir des NPs présentant un cœur de Fe et une coquille de Ni).

Ce projet de thèse a donc démontré la richesse des outils de synthèse et de caractérisation mis en œuvre pour obtenir des nanocatalyseurs pouvant servir de systèmes modèles en catalyse. Il peut être intéressant d'approfondir les études de catalyse avec les NPs déjà développées, voire avec de nouvelles. Etudier l'hydrogénation d'un autre sucre, tel que le maltose, disaccharide initialement ciblé dans le projet ANR NobleFreeCat, ainsi que dans le projet Nanocatsucres soutenu par la région Occitanie, mais non testé faute de temps, constitue une première perspective. Une autre perspective est le développement d'une autre famille de NPs bimétalliques, autre objectif initial du projet non abordé faute de temps, à savoir des NPs CuFe. Il s'agit d'un gros défi de synthèse car, d'après le diagramme de phase Fe-Cu, ces deux métaux sont quasiment immiscibles. Mais l'approche organométallique connue pour être une méthode puissante pour accéder à des NPs contrôlées difficiles à obtenir par d'autres méthodes de chimie en solution, pourrait permettre d'y parvenir. Ce défi est double car il s'agirait aussi de démontrer l'intérêt de telles NPs CuFe en catalyse d'hydrogénation de sucres, très peu d'exemples étant rapportés dans la littérature.

De façon plus générale, cette étude montre la pertinence de la démarche de synthèse dite organométallique pour le développement de nanocatalyseurs visant à remplacer les métaux nobles en catalyse. En effet, dans un contexte de dépendance envers certains pays producteurs (Russie, Chine, etc.) pour l'accès à des matières premières telles que les métaux précieux, la situation peut s'avérer très problématique en cas de grands événements paralysants (conflits, pandémies, ...) ^{1,2}. De plus, l'abondance limitée et le coût élevé des métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Pt, etc.) sont d'autres raisons pertinentes pour chercher des alternatives. Si ces nouveaux catalyseurs peuvent s'avérer moins performants que leurs homologues à base de métaux nobles, différentes pistes peuvent être explorées pour accroître leur performance, tel que les associer entre eux pour bénéficier d'un effet de synergie, comme montré dans ce travail de thèse avec les métaux Ni et Fe.

Bibliographie

- (1) *Les métaux rares, des éléments devenus stratégiques*. Planete énergies. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-metaux-rares-des-elements-devenus-strategiques> (accessed 2022-03-07).
- (2) Baranzelli, C.; Blagoeva, D.; Blengini, G. A.; Ciupagea, C.; Dewulf, J.; Dias, P.; Kayam, Y.; Latunussa, C. E. L.; Mancini, L.; Manfredi, S.; Marmier, A.; Mathieux, F.; Nita, V.; Nuss, P.; Pavel, C.; Pennington, D.; Talens Peir, L.; Torres De Matos, C.; Tzimas, E.; Vidal-Legaz, B.; European Commission; Directorate-General for Internal Market, I., Entrepreneurship and SMEs. Methodology for establishing the EU list of critical raw materials: guidelines. *Commission Européenne* **2017**, 1–8.

Annexe

Annexe

Annexe 1 - NPs monométalliques	289
Annexe 2 – Synthèse de NPs Ni ₂ Fe ₁ à partir des précurseurs Ni(COD) ₂ et [Fe(NPh ₂) ₂] ₂	315
Annexe 3 - Caractérisation des ligands de surface des NPs NiFe oxydées et après échange de ligand	317

Annexe 1 - NPs monométalliques

Introduction

Dans cette Annexe 1 sont regroupées les synthèses et caractérisations réalisées sur les différents systèmes de NPs monométalliques qui ont été préparés pour servir de références ou de germes lors des études sur les NPs bimétalliques NiFe.

I – NPs monométalliques de Fe

I – 1 – Synthèse

Les NPs de Fe (FR_Fe) utilisées comme germes pour la synthèse en deux étapes de NPs bimétalliques d'ordre chimique inverse, c'est-à-dire avec le Fe au cœur et le Ni en surface (*cf.* Chapitre III - Partie III) ou comme catalyseur de référence (*cf.* Chapitre V – Partie II), ont été synthétisées selon le schéma de la Figure 1. La réaction a été menée à 150°C, pendant 48h, dans l'anisole (selon la synthèse publiée en collaboration avec L. Haim et coll. ¹⁾ ou dans le mésitylène (selon le travail de Lacroix et coll. ²⁾). A noter, aucun ligand additionnel n'ayant été ajouté au milieu réactionnel, ces NPs de Fe sont stabilisées uniquement par l'HMDS formé *in situ*.

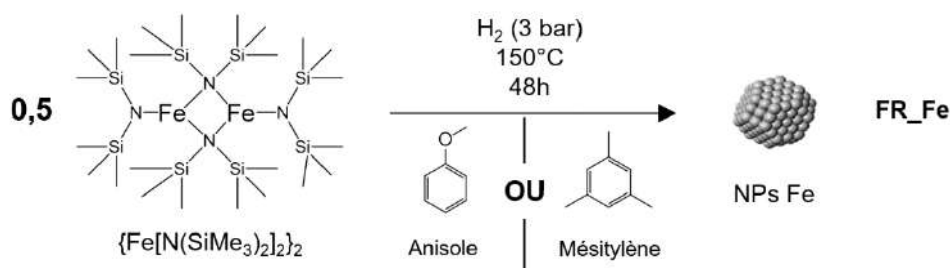


Fig. 1 : Synthèse de NPs monométalliques de Fe (FR_Fe)

Comme le montre la Figure 2, la taille moyenne de ces NPs de Fe est très proche pour les deux solvants ($1,6 \pm 0,6$ nm pour l'anisole et $1,3 \pm 0,4$ nm pour le mésitylène) et leur structure correspond à un arrangement polytétraédrique. Aucune différence significative n'étant observée pour ces deux systèmes, par la suite elles seront référencées sous le même terme, FR_Fe, indépendamment du solvant utilisé pour leur synthèse.

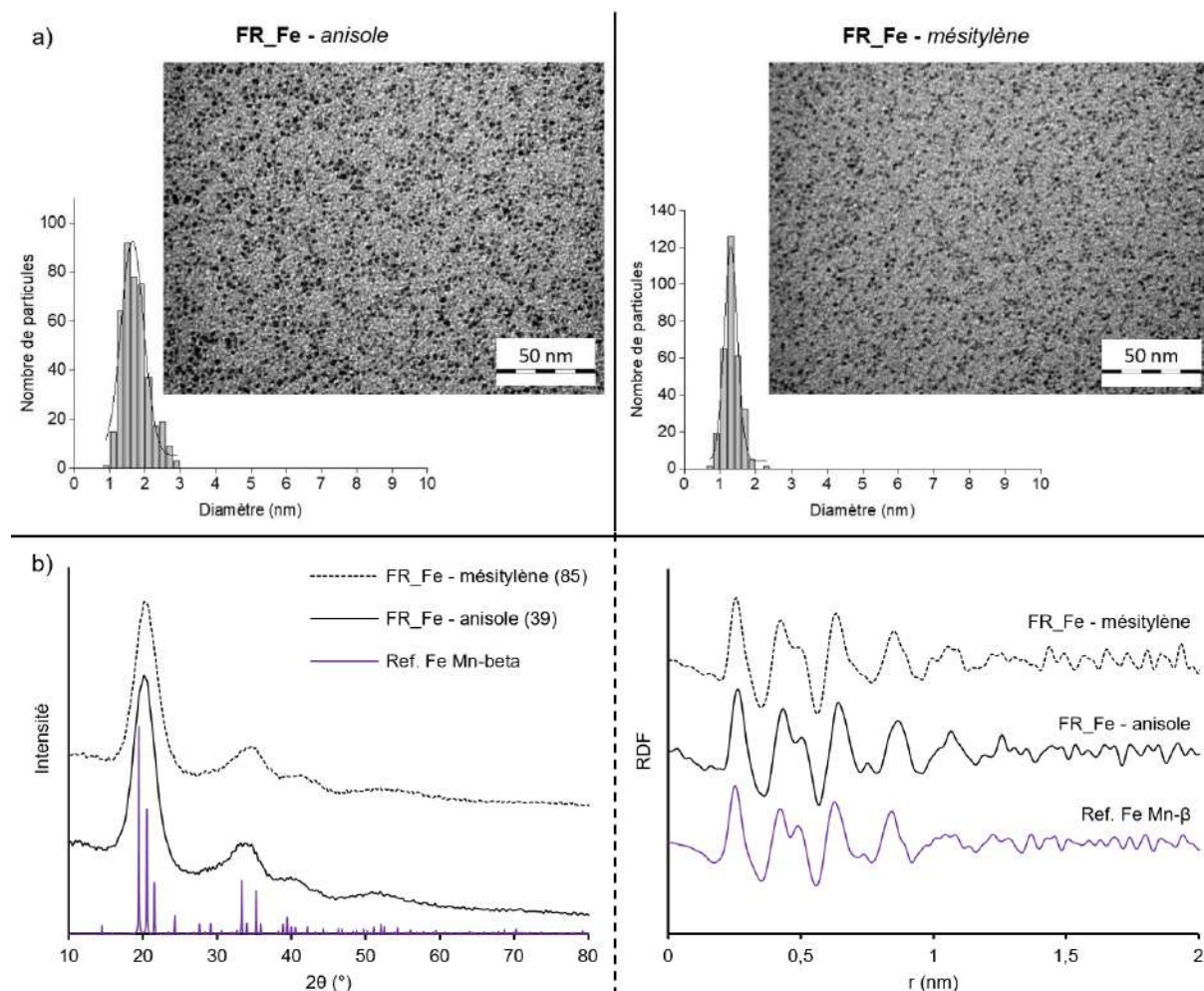


Fig. 2 : Comparaison des tailles et structures des NPs de Fe obtenues dans l'anisole (FR_Fe – anisole) et dans le mésitylène (FR_Fe – mésitylène) a) clichés de MET ; b) analyse WAXS dans l'espace réciproque (à gauche, référence Fe Mn-β,) et l'espace réel (à droite, cluster modèle 101 atomes Fe Mn-β).

L'étude du spectre XANES de ces NPs de Fe a montré que, malgré leur petite taille et l'extrême oxophilie du Fe, 83% de celui-ci est à l'état métallique (Fig. 3).

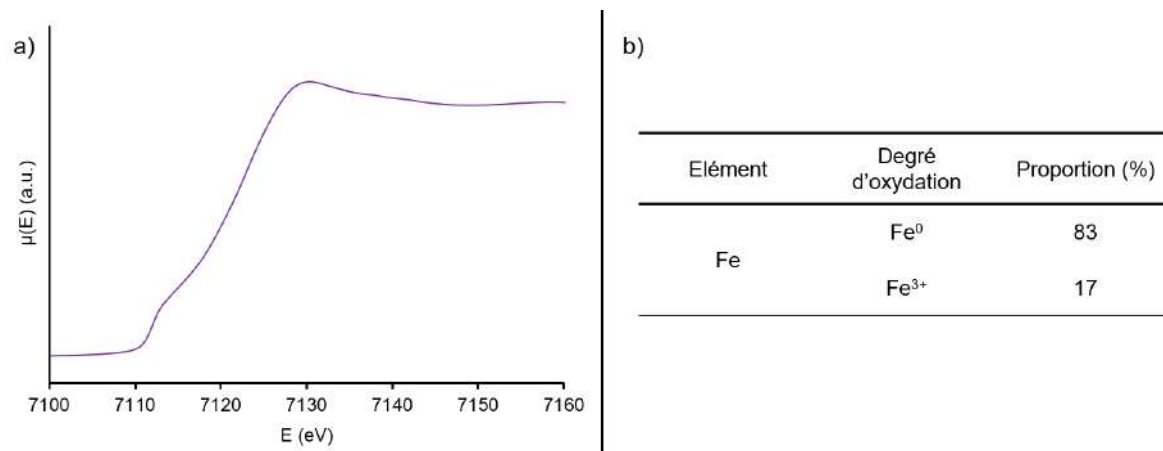


Fig. 3 : a) Spectres XANES de FR_Fe, au seuil du Fe ; b) Chimie déterminée à partir des données XANES de FR_Fe pour le Fe.

Cet échantillon a donc servi de référence pour le Fe en environnement polytétraédrique pour toutes les analyses XAS rapportées dans ce manuscrit. Par ailleurs, outre son utilisation en tant que germes de Fe pour la synthèse de NPs bimétalliques FeNi en deux étapes (*cf.* Chapitre III – Partie III), cet échantillon a aussi servi, après oxydation, de catalyseur monométallique de Fe de référence lors des études d'électro-oxydation de l'eau (*cf.* Chapitre V – Partie II).

I – 2 – Etude de la stabilité des NPs de Fe en présence de HDA (*cf.* Chapitre III – Partie III)

En préambule à leur utilisation comme germes pour l'étape de croissance de la couche de Ni en présence de HDA (amine connue pour stabiliser des NPs de Ni 3), nous avons étudié la stabilité des NPs de Fe sous 3 bar de dihydrogène, à 50°C, en présence de cette amine (*Fig. 4*). L'ajout de la HDA se fait dans la solution colloïdale de NPs de Fe ce qui indique qu'aucun traitement n'a donc été réalisé sur ces NPs de Fe initiales avant cette réaction (le lot de NPs de Fe est donc différent de la Partie I - 1 précédente).

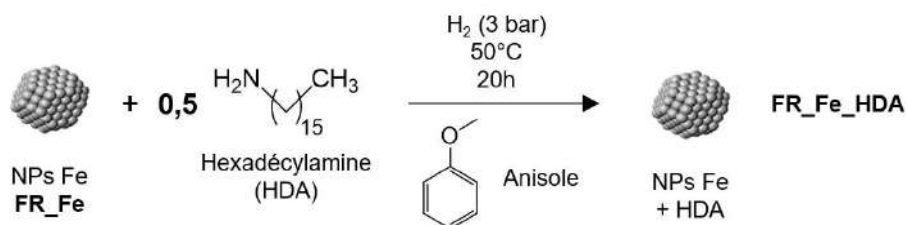


Fig. 4 : Etude de l'influence de la HDA (0.5 éq. mol. /Fe) sous atmosphère de dihydrogène sur les NPs FR_Fe = FR_Fe_HDA

Sur la Figure 5 sont présentés les clichés de MET obtenus avant et après exposition sous dihydrogène en présence de HDA. Aucun changement en termes de dispersion, de morphologie et de taille n'est observé (de $1.5 \pm 0,5$ nm avant à $1,5 \pm 0,5$ nm après).

Cette étude nous a confortés dans la possibilité d'utiliser la HDA (en plus de l'HMDS formé *in situ*) pour contrôler la formation de la couche de Ni.

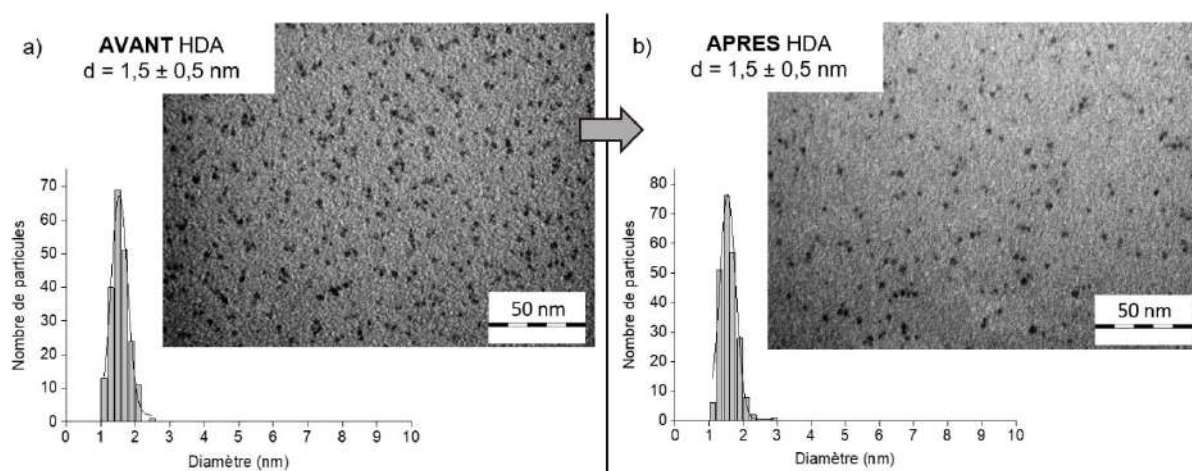


Fig. 5 : Clichés de MET de FR_Fe, a) AVANT et b) APRES exposition sous dihydrogène en présence de HDA.

I – 3 – Etude de l'oxydation (cf. Chapitre IV – Partie I)

En vue de leur utilisation comme catalyseur de référence pour l'étude sur l'électro-oxydation de l'eau (cf. Chapitre V), les NPs de Fe à l'état solide ont été exposées à l'air pendant quatre jours. Les NPs ainsi traitées sont référencées FR_Fe_OX.

L'analyse structurale par WAXS (Fig. 6) montre une oxydation totale. En attestent dans l'espace réciproque (Fig. 6a), la disparition totale des signaux de Fe métallique (FR_Fe et référence Fe Mn-β ; à 20°, 34° ; flèche noire) et l'apparition de signaux d'oxyde par comparaison avec la maghémite (à 15°, 27° ; flèche rouge), et dans l'espace réel (Fig. 6b), l'observation uniquement de liaisons Fe-O (ca. 0,19 nm) et Fe-Fe dans un enchainement Fe-O-Fe (ca. 0,3 nm). Aucune des structures de type hématite (α -Fe₂O₃), lépidocrocite (γ -FeO(OH)), hydroxyde de Fe(III) (Fe(OH)₃) et goethite (α -FeO(OH)) ne permet de rendre parfaitement compte de l'oxyde ou hydroxyde formé car la taille des domaines cristallins est trop petite. Nous considérerons donc qu'il s'agit d'un oxyde (et/ou hydroxyde) amorphe.

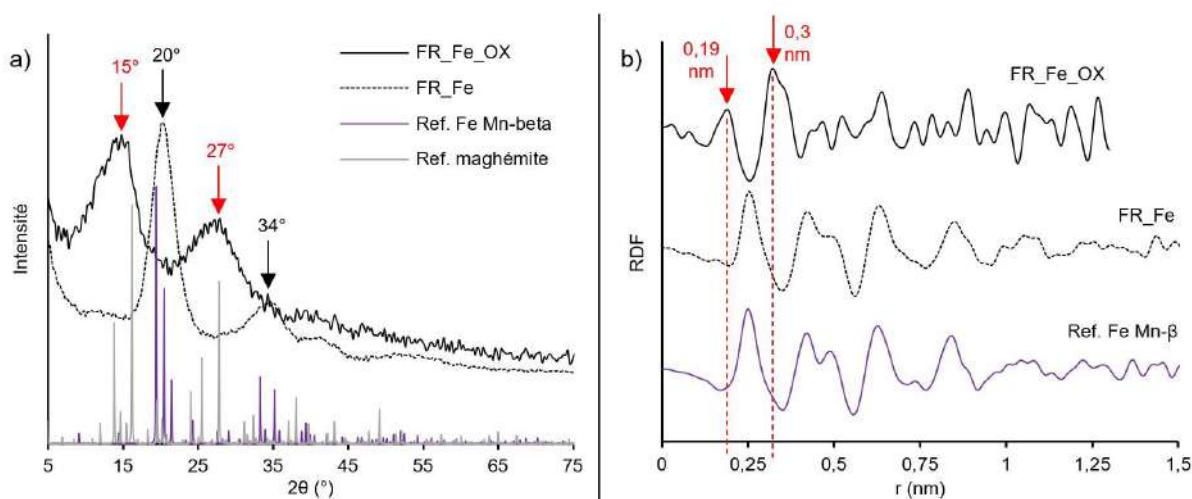


Fig. 6 : Analyse WAXS de FR_Fe_OX ; a) dans l'espace réciproque et b) dans l'espace réel.

En vue des études d'électro-oxydation de l'eau, les NPs FR_Fe_OX ont été dispersées dans un mélange EtOH/H₂O/Nafion et l'encre obtenue a été déposée sur une électrode de FTO. L'étude XPS qui a alors été menée a permis d'identifier l'état d'oxydation du Fe avant l'électrocatalyse.

Le spectre XPS Fe2p des NPs FR_Fe_OX (Fig. 7) montre un seul pic, dont l'énergie de liaison (711,5 eV) est indicative de l'ion Fe(III) ce qui pointe vers des NPs de Fe₂O₃, FeO(OH) ou Fe(OH)₃. Il est important de noter que même si des espèces hydroxylées n'ont pas été mises en évidence par WAXS, elles peuvent avoir été formées lors de la dispersion des NPs FeOx dans le mélange EtOH/H₂O/Nafion.

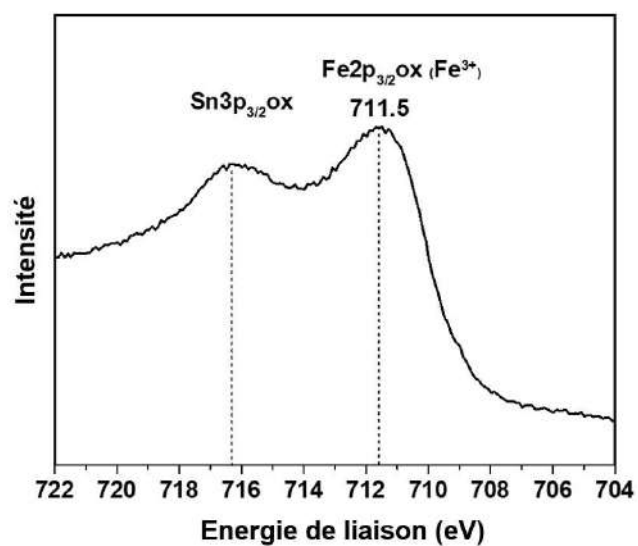


Fig. 7 : Spectre XPS Fe2p des NPs FR_Fe_OX, après dépôt sur FTO.

II – NPs monométalliques de Ni

Différentes NPs monométalliques de Ni ont été préparées soit à partir du précurseur $\text{Ni}(\text{COD})_2$, soit avec le $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{CH}_3]_2$ et en utilisant comme stabilisant soit la HDA soit la PVP (Tab. 1). Elles sont référencées FR_NiX, et leur référencement a ensuite évolué selon le traitement subi (FR_NiX_OX par exemple pour signifier leur exposition à l'air).

Tab. 1 : Récapitulatif des systèmes de NPs monométalliques de Ni étudiés dans l'Annexe

Précurseur de Ni	Stabilisant	Référence	Référence après oxydation à l'air	Référence après dépôt sur silice	Référence après dépôt sur silice et oxydation à l'air
$\text{Ni}(\text{COD})_2$	HDA	FR_Ni1	FR_Ni1_OX	FR_Ni1_S	FR_Ni1_S_OX
	PVP	FR_Ni2	FR_Ni2_OX	-	-
$\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{CH}_3]_2$	HDA	FR_Ni3	-	FR_Ni3_S	FR_Ni3_S_OX

II – 1 - Synthèse à partir de $\text{Ni}(\text{COD})_2$

Deux échantillons de NPs de Ni ont été préparés à partir du $\text{Ni}(\text{COD})_2$: l'un en présence de HDA (FR_Ni1), l'autre en présence de PVP (FR_Ni2).

II – 1 – 1 - Synthèse en présence de HDA : FR_Ni1

II – 1 – 1 – 1 – Caractérisation

Costa et coll. ⁴ ont décrit que la synthèse dans le toluène (110°C, 20h) avec un ratio Ni/HDA de 1/10 conduit à des NPs sphériques de taille moyenne 6,3 nm alors que d'après Zaramello et coll. ³ dans le THF (70°C, 20h), solvant coordonnant, un ratio de 1/5 suffit à obtenir des NPs sphériques de taille 6,1 nm. L'excès de HDA pouvant être problématique pour la récupération d'un solide bien sec ou/et un obstacle à l'analyse du matériau (WAXS, MET, etc.) et en catalyse, nous avons adapté le protocole de Zaramello et coll. ³

Ainsi, en remplaçant le THF par le toluène, des NPs de Ni (FR_Ni1) de formes aléatoires, de taille égale à $8,3 \pm 3,4$ nm, de structure cfc et de taille de cristallites de 4,5-5 nm, ont été obtenues après 20h à 70°C en présence d'un ratio Ni/HDA de 1/5 seulement (Fig. 8).

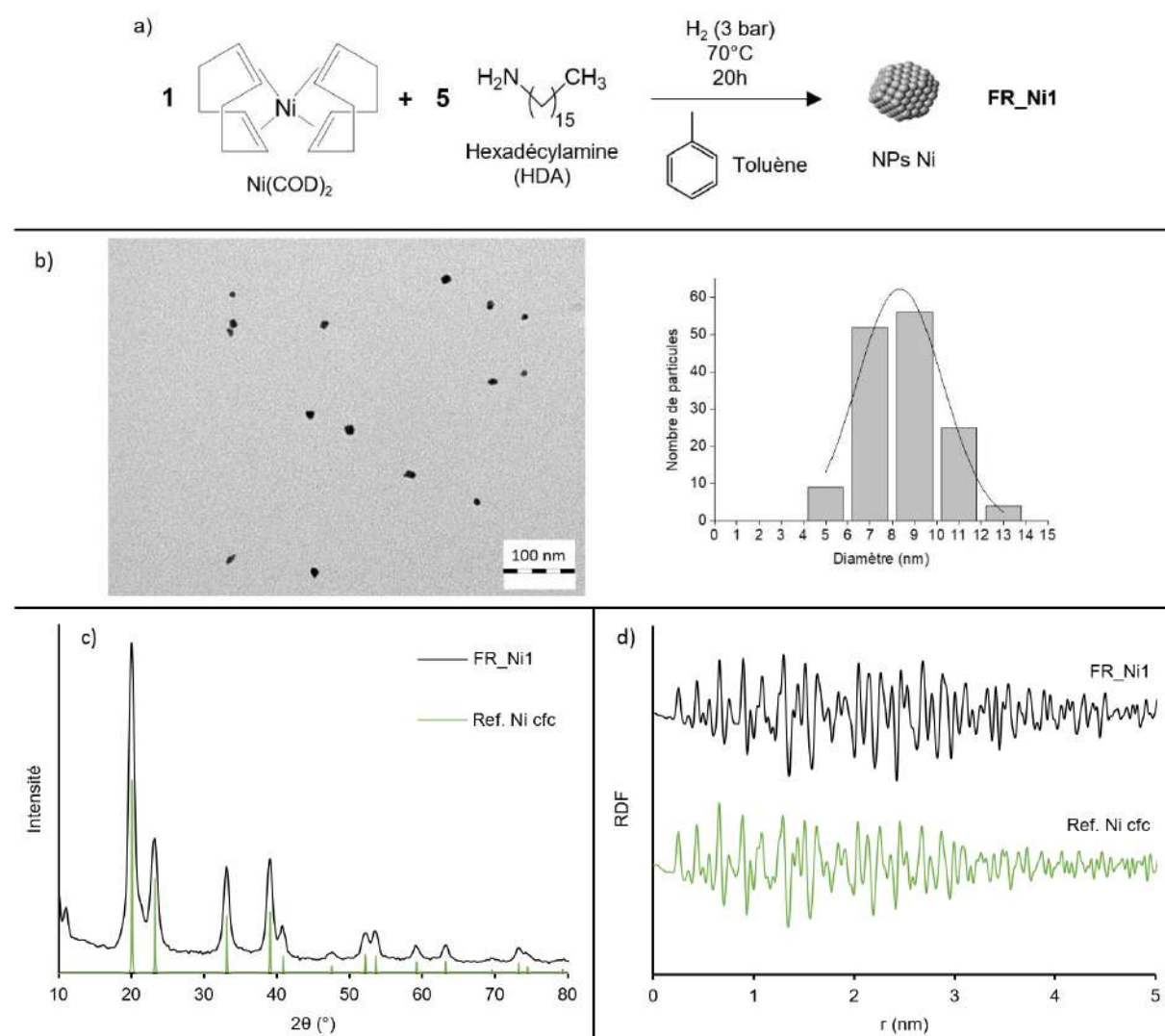


Fig. 8 : a) Schéma de synthèse b) Clichés MET et distribution en tailles ; c-d) Analyse WAXS dans l'espace réciproque (comparaison au massif Ni cfc : PDF-04-010-6148) et l'espace réel (comparaison au NPs Ni cfc) pour FR_Ni1.

Une analyse par XAS a aussi été réalisée sur ce système. La Figure 9 montre un profil identique à la référence Ni cfc selon les spectres XANES et la TF des données EXAFS. La chimiométrie sur les données XANES confirme l'état métallique de ces NPs de Ni : 97% de Ni(0) (Tab. 2).

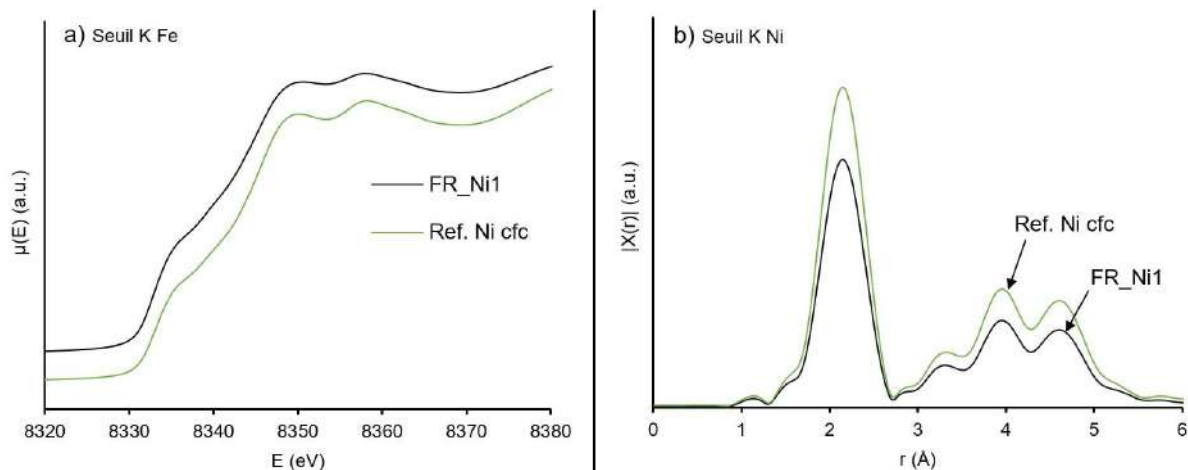


Fig. 9 : a) Spectre XANES au seuil du Ni, et b) TF des données EXAFS ; pour FR_Ni1 et la référence Ni cfc massif.

II – 1 – 1 – 2 – Etude de l'oxydation (cf. Chapitre IV – Partie I)

L'oxydation à l'air des NPs FR_Ni1 a été étudiée par XAS. Sur la Figure 10, les résultats obtenus après oxydation (FR_Ni1_OX) sont comparés à ceux de FR_Ni1 et de références Ni cfc et NiO. D'après le spectre XANES (pré-seuil : rectangle rouge, Fig. 10a) et la TF des données EXAFS (ligne en pointillé rouge, Fig. 10b), l'oxydation est très peu visible, marquée par une très légère levée du profil vers la raie blanche de NiO par rapport à FR_Ni1 (Fig. 10a ; ligne en pointillé rouge). Cette faible oxydation est confirmée en chimimétrie avec l'observation de seulement 7% de Ni oxydé pour FR_Ni1_OX (Tab. 2).

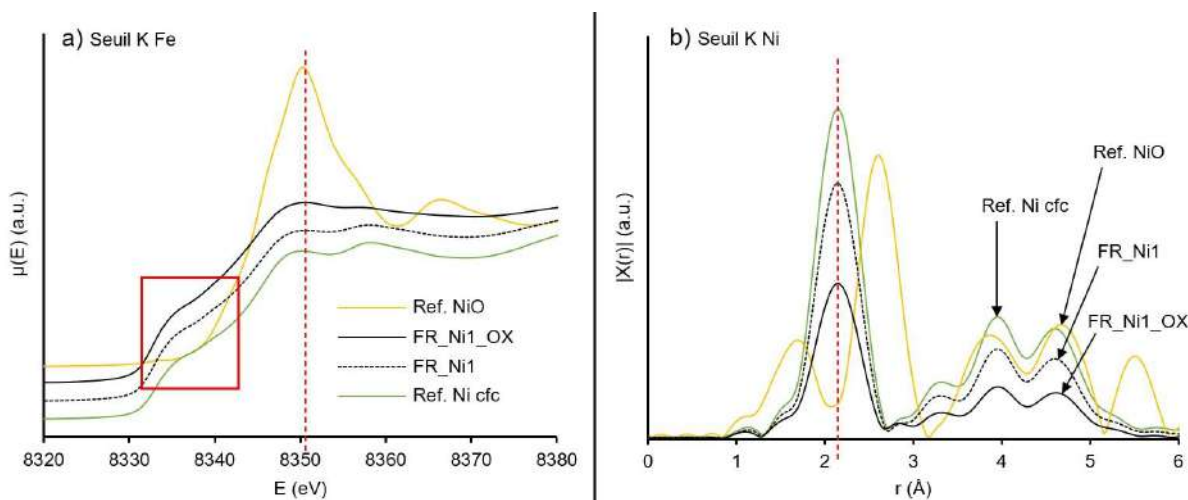


Fig. 10 : a) Spectre XANES au seuil du Ni, et b) TF des données EXAFS ; pour FR_Ni1, et FR_Ni1_OX, et références Ni cfc massif et NiO.

Tab. 2 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR_Ni1 et FR_Ni1_OX pour le Ni.

Référence	Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
FR_Ni1	Ni	Ni ⁰	97
		Ni ²⁺	3
FR_Ni1_OX	Ni	Ni ⁰	93
		Ni ²⁺	7

II – 1 – 1 – 3 – Caractérisation après dépôt sur silice (cf. Chapitre IV – Partie II)

Les NPs FR_Ni1 ont été déposées sur silice, afin de disposer d'un catalyseur monométallique de Ni de référence pour l'étude sur l'hydrogénation du xylose. Le dépôt des NPs sur silice a été réalisé en BâG à partir de la suspension colloïdale brute, et le solide résultant a été lavé en BâG, conduisant au système supporté FR_Ni1_S (Fig. 11).

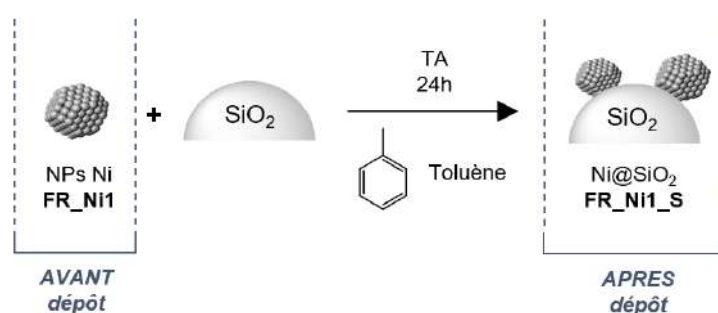


Fig. 11 : Dépôt des NPs de Ni sur silice, FR_Ni1_S.

La comparaison des clichés MET des NPs avant (taille $8,5 \pm 4,8$ nm) et après dépôt sur silice (Fig. 12) montre que l'observation des NPs déposées sur silice est plus délicate car la présence de la silice entraîne un contraste plus faible comparativement à celui observé lorsqu'elles sont déposées directement sur le film de carbone. La taille et la forme des NPs supportées sont similaires à celles des NPs avant dépôt sur silice (flèches rouges), même si quelques NPs plus grosses (flèches bleues) sont observées.

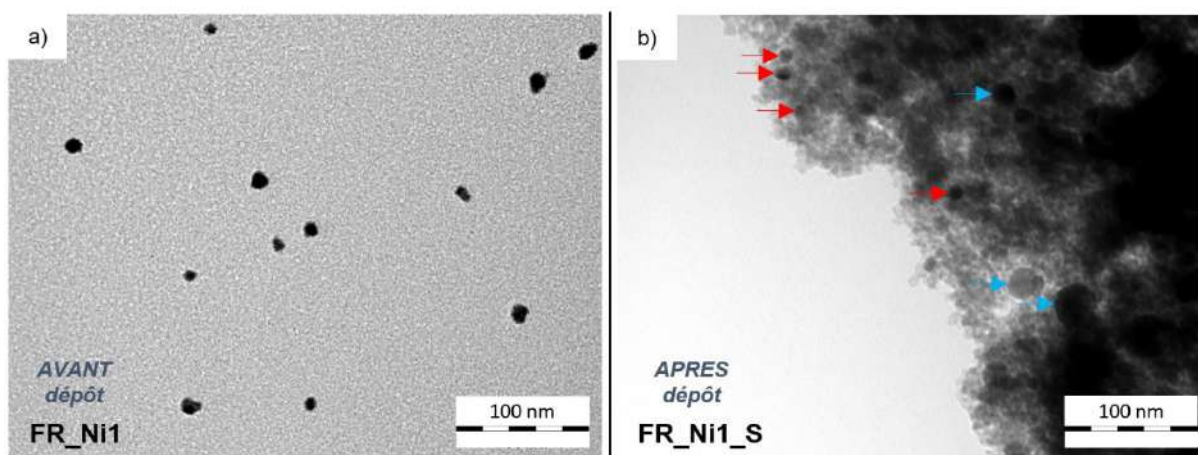


Fig. 12 : Clichés MET des NPs de Ni a) avant (FR_Ni1) et b) après dépôt sur silice (FR_Ni1_S), les flèches rouges montrent des NPs de taille semblable à celle mesurée avant dépôt, et les flèches bleues des NPs plus grosses

En spectroscopie FT-IR (Fig. 13), outre la forte absorption des liaisons Si-O de la silice dans la région 700-1340 cm^{-1} , le spectre présente des bandes de vibration caractéristiques $\nu_{\text{C-H}}$ et $\delta_{\text{C-H}}(\text{CH}_3)$ respectivement dans les zones 2900-3000 cm^{-1} et 1390-1450 cm^{-1} (ligne pointillée rouge). Une confrontation de ces résultats à l'analyse CHN permet de conclure à la présence résiduelle de HDA, malgré les lavages du solide effectués.

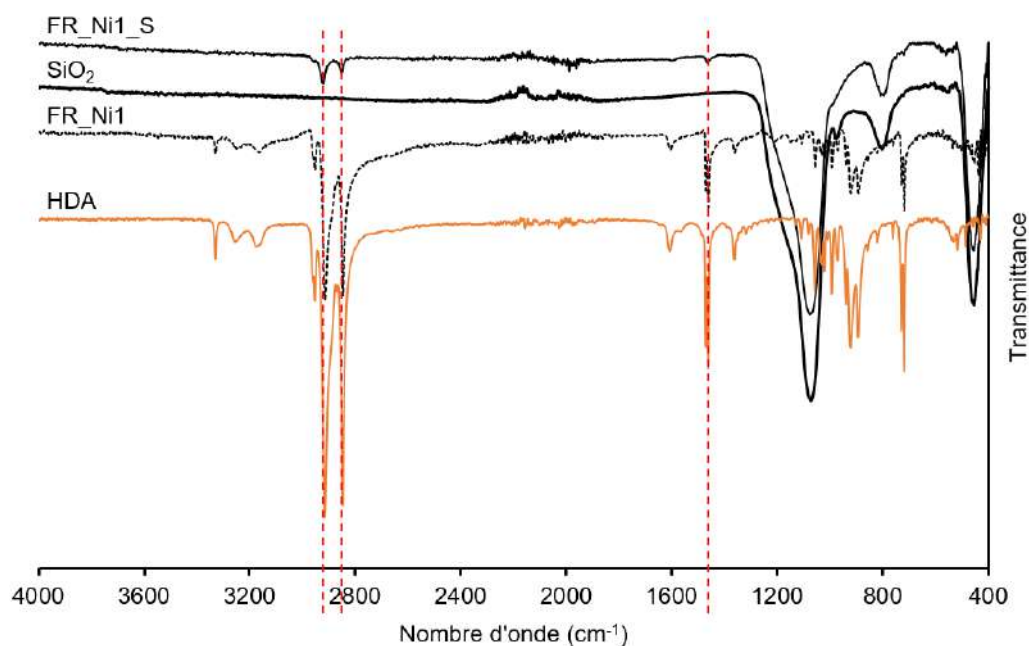


Fig. 13 : Spectre FT-IR des NPs FR_Ni1_S, et comparaison avec les spectres de SiO_2 , HDA, et des NPs de Ni non supportées FR_Ni1. Les lignes en pointillé rouge indiquent les bandes d'absorption caractéristiques des ligands organiques.

Pour étudier la structure des NPs FR_Ni1_S, les données WAXS ont été corrigées de la contribution de la silice et les résultats ont été comparés à ceux du système non supporté FR_Ni1 dans l'espace réciproque et dans l'espace réel. La seule structure identifiée est celle du Ni cfc, indiquant la stabilité de cette phase dans les conditions de dépôt sur silice appliquées (Fig. 14).

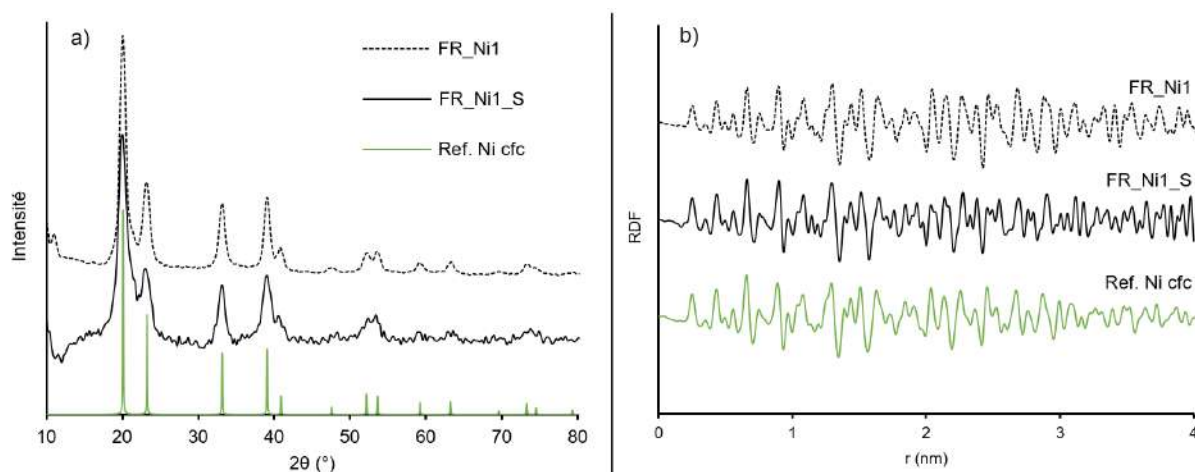


Fig. 14 : Analyse WAXS des NPs de Ni supportées, FR_Ni1_S, en comparaison des NPs non supportées FR_Ni1 et de la référence Ni cfc (PDF-04-010-6148), pour l'espace réciproque (a) et de la référence de NPs de Ni de structure cfc pour l'espace réel (b).

Une étude complémentaire en XAS a été conduite pour FR_Ni1_S. Ainsi, les spectres XANES et la TF des données EXAFS du système FR_Ni1_S sont comparés à ceux du système homologue non supporté FR_Ni1 et du Ni massif cfc (Fig. 15). La similitude des profils montre que les NPs de Ni déposées sur silice conservent la structure cfc comme vu par WAXS. Le profil de la région XANES a toutefois évolué (en comparaison à FR_Ni1), ce qui suggère un début d'oxydation, comme le montrent les résultats de l'étude chimimétrique (Ni(II) : 15% et Ni(0) : 85%) (Tab. 3). Néanmoins, l'ajustement des données EXAFS n'est pas satisfaisant (en termes de facteur de fiabilité et de χ^2) lorsque des proches voisins oxygènes sont pris en compte dans l'environnement de l'atome de Ni absorbeur (Tab. 4). Un meilleur ajustement est obtenu avec la seule présence d'une couche d'atomes de Ni autour de l'atome absorbeur, avec un nombre de coordination de 10 ± 2 et une distance Ni-Ni de 2,49 Å, très proche de la distance métallique Ni-Ni tabulée de 2,48 Å. L'oxydation ne concerne donc que l'extrême surface des NPs et nous supposons qu'elle est le reflet de l'interaction avec la silice.

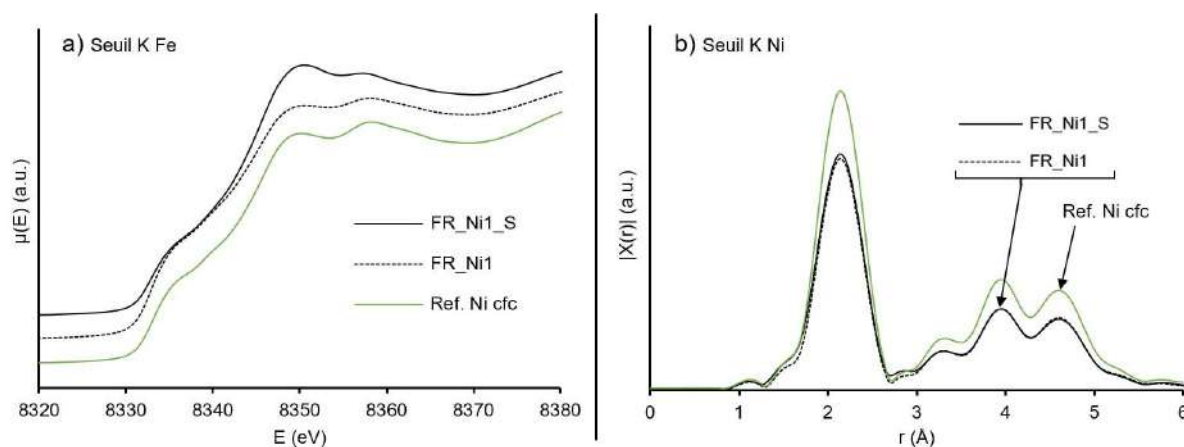


Fig. 15 : Analyse XAS de FR_Ni1_S en comparaison de FR_Ni1 et de la référence Ni massif cfc ; a) le spectre XANES et b) TF des données EXAFS.

Tab. 3 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR_Ni1_S pour le Ni.

Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
Ni	Ni ⁰	85
	Ni ²⁺	15

Tab. 4 : Paramètres structuraux déterminés à partir des données EXAFS de FR_Ni1_S.

Atome absorbant	N, atome diffusant	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^3$ (Å ²)	R _F (%)	X ²
Ni	10 Ni (2)	2,489 (0,008)	6 (1)	1,1	912

En parenthèses : incertitude sur la mesure ; N : nombre de coordination ; R : distance entre l'atome absorbant et les voisins ; σ^2 : facteur Debye-Waller ; R_F : facteur de fiabilité (ou résidu) prenant en compte le pourcentage global d'informations non expliquées par l'ajustement ; X² : khi-carré réduit, qui mesure l'erreur relative entre l'ajustement et les données expérimentales. Au seuil du Ni : $E_0 = 8340 \pm 2$ eV, $S_0^2 = 0.77$; et au seuil du Fe : $E_0 = 7120 \pm 4$ eV, $S_0^2 = 0.72$, avec S_0^2 : facteur de correction lié à la perturbation induit par les électrons secondaires sur l'atome absorbant = propre à chaque atome absorbant.

En conclusion, le dépôt sur silice des NPs de Ni (de taille $8,3 \pm 3,4$ nm) a été réalisé avec succès. Une oxydation superficielle du Ni a été mise en évidence, attribuée à l'interaction avec la silice. Le système FR_Ni1 sera l'un des deux systèmes qui serviront de références lors des tests catalytiques avec les systèmes NiFe (Chapitre V).

II – 1 – 1 – 4 – Caractérisation des NPs supportées sur silice après lavage à l'air (cf. Chapitre IV – Partie III - 1)

Dans un objectif de simplification du protocole, contrairement au système précédent (FR_Ni1_S) dont le lavage a été fait en BâG, un autre lot de NPs FR_Ni1_S a été lavé à l'air et donc potentiellement oxydé, conduisant à FR_Ni1_S_OX.

Pour évaluer l'effet du lavage quant à l'élimination de sous-produits, une analyse CPG-SM a été effectuée sur le premier surnageant de lavage récolté pour FR_Ni1_S et FR_Ni1_S_OX. Sur la Figure 16, les chromatogrammes montrent que le lavage sous air (en bas, FR_Ni1_S_OX) a permis le relargage d'hexadécylamine, ligand stabilisant les NPs (cf. signal intense indiqué par la flèche en bleu) contrairement au lavage en BâG (en haut, FR_Ni1_S). Un autre signal correspondant au cyclooctane (issu de la réduction des ligands du précurseur de Ni), est détecté dans les deux cas (flèche verte). Il en résulte que l'état de surface des NPs Ni doit être différent entre FR_Ni1_S et FR_Ni1_S_OX, tant de part leur couverture de ligands que leur degré d'oxydation.

Les résultats d'analyse élémentaire CHN et ICP-OES (Tab. 5) montrent une différence de teneur en Ni et d'organique selon que le solide a été lavé en BâG ou sous air. Tout d'abord le lavage à l'air a entraîné une diminution de la quantité massique de Ni, ce qui peut s'expliquer par une oxydation du Ni et donc une augmentation de la quantité d'oxygène (élément non dosé) dans les matériaux lavés. On observe par ailleurs une proportion d'organique de 20-24 % pour FR_Ni1 (_S et _S_OX), ce qui montre que même si relargage des ligands il y a eu, il n'a pas été total.

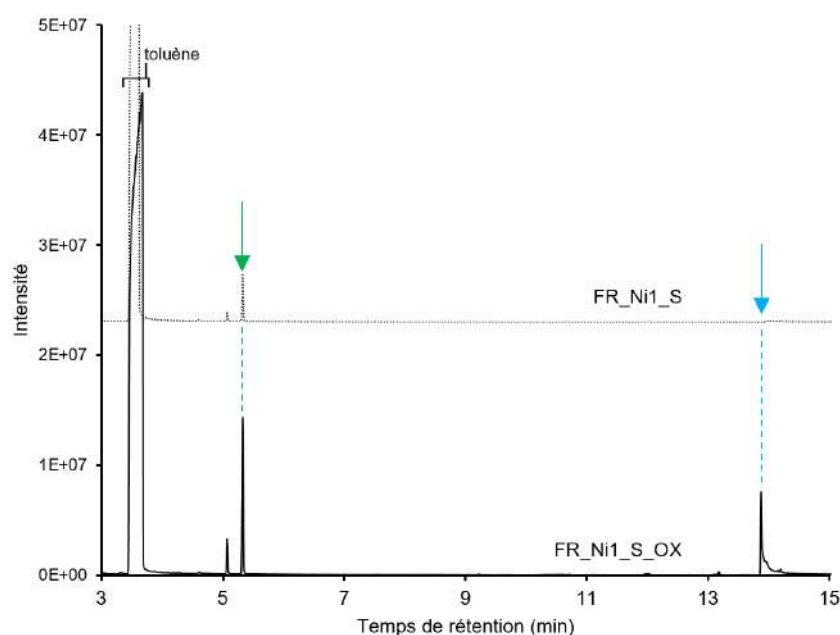


Fig. 16 : Analyse CPG-SM du premier surnageant de lavage récolté après traitement de FR_Ni1_S et FR_Ni1_S_OX.

Tab. 5 : Analyse CHN et ICP après lavage en BâG (FR_Ni1_S) et à l'air (FR_Ni1_S_OX).

Proportion massique éléments dosés (%)					
Référence	C	H	N	Total CHN	Ni
FR_Ni1_S	18,4	3,7	1,3	23,4	6,6
FR_Ni1_S_OX	16,0	2,6	1,2	19,8	4,9

L'état d'oxydation des NPs a été analysé par WAXS (Fig. 17). Dans l'espace réciproque (Fig. 17a), des signaux caractéristiques de NiO sont visibles pour FR_Ni1_S_OX (à 17° et 27°), et dans l'espace réel, une dissymétrie du premier pic principal est observée (flèche et rectangle rouge Fig. 17b) traduisant l'oxydation partielle du Ni. Cette étude montre que l'oxyde formé en surface des NPs de Ni limite leur oxydation à cœur lors d'une exposition à l'air à température ambiante. Ceci a déjà été observé pour les NPs de Ni non supportées (FR_Ni1_OX). Ce phénomène de passivation par la couche d'oxyde de Ni est connu dans la littérature, protégeant notamment des NPs ayant un cœur d'Al, de Rh mais également de Ni⁵⁻⁷.

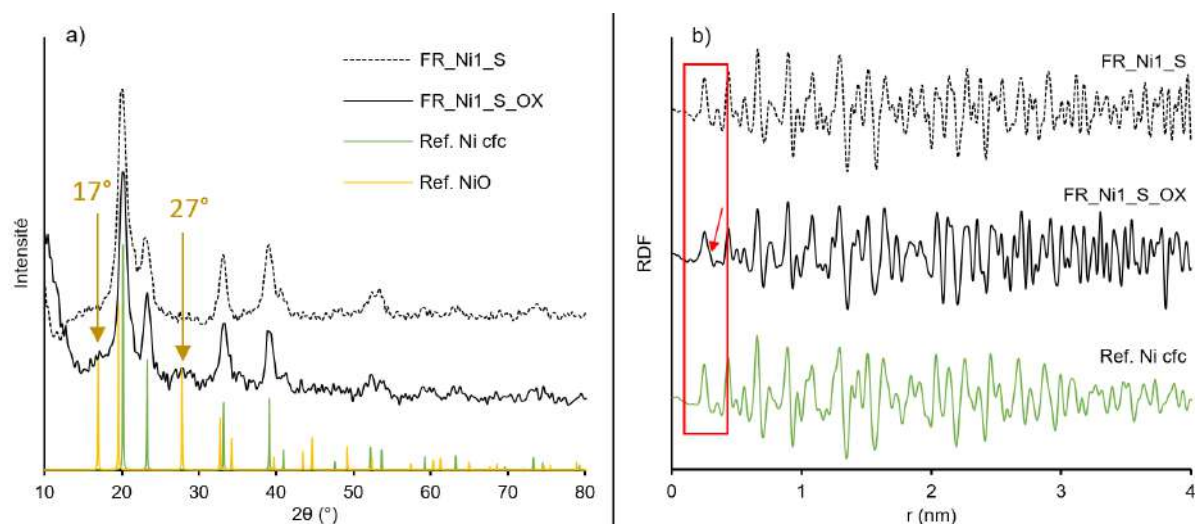


Fig. 17 : Analyse WAXS de FR_Ni1_S_OX en comparaison de FR_Ni1_S dans l'espace réciproque (a), en comparaison des références Ni cfc (PDF-04-010-6148) et NiO (PDF-00-044-1159) et dans l'espace réel (b), en comparaison de la référence Ni NPs de structure cfc.

L'oxydation partielle des NPs dans FR_Ni1_S_OX est confirmée par la légère modification du spectre XANES (Fig. 18a, ligne pointillée et flèche noire) et la baisse d'amplitude du pic associé à la liaison Ni-Ni au niveau de la TF des données EXAFS en comparaison à celle observée pour FR_Ni1_S (Fig. 18b, ligne pointillée et flèche noire). Toutefois, la structure cfc est très bien conservée, avec en chimimétrie, une teneur en Ni métallique de 82% et en Ni oxydé de 18% (Tab. 6).

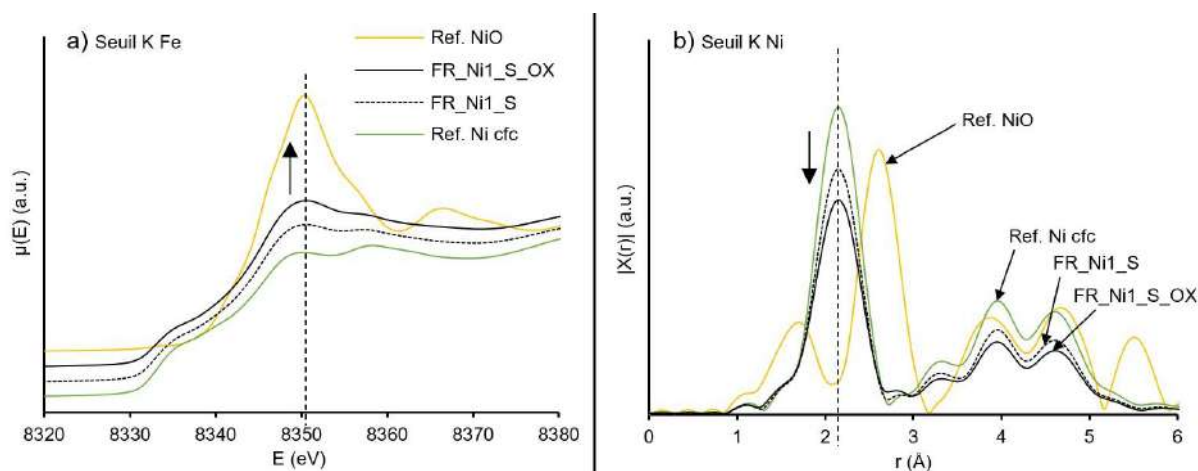


Fig. 18 : Analyse XAS comparée des systèmes FR_Ni1_S_OX et FR_Ni1_S, et des références Ni cfc et NiO (a) spectre XANES et b) transformée de Fourier des données EXAFS.

Tab. 6 : Chimimétrie déterminée à partir des données XANES de FR_Ni1_S_OX.

Elément	Degré d'oxydation	Proportion (%)
Ni	Ni ⁰	82
	Ni ²⁺	18

II – 1 – 1 – 5 – Etude des NPs supportées sur silice après lavage à l'air et exposition au dihydrogène (cf. Chapitre IV – Partie III – 2)

Selon l'étude décrite ci-dessus, en II – 1 – 1 - 4, le système FR_Ni1_S_OX est initialement composé de Ni cfc et de NiO. L'ajustement des données XAS à $t=0$ ($T=30^{\circ}\text{C}$) est réalisé grâce à seulement deux composantes : la 1^e (en vert, Fig. 19a) correspond à du Ni réduit (Ni(0)) de structure cfc ; la 2^e (en jaune, Fig. 19a) correspond à du Ni majoritairement oxydé (Ni(II)) dont le spectre XANES est semblable à celui du modèle NiO (mais comportant tout de même une très faible composante de Ni métallique d'après les données EXAFS (flèche rouge, Fig. 19b)). De façon surprenante, ces deux seules composantes ne suffisent pas à rendre compte de l'évolution de l'échantillon au cours de la montée en température sous flux de H_2 . Une 3^e composante doit donc être introduite (en gris, Fig. 19a) elle correspond aussi à du Ni dans un état réduit, mais son spectre XANES est différent de celui du Ni cfc, et suggère un phénomène de carburation du Ni en Ni_3C . La nature de cette composante est confirmée au regard du profil XANES extrait de la littérature sur une référence Ni_3C , où le creux, vers 8365 eV (ligne pointillée horizontale grise, point gris), est bien décalé vers la gauche par rapport à la référence Ni cfc (point vert)^{8,9}.

La Figure 19c montre l'évolution du poids de chaque composante extraite dans le spectre global et donne une indication quant à la quantité de Ni réduit en fonction de la température. Au départ, à 30°C , le système possède environ 80% de Ni métallique (en négligeant la part de Ni réduit dans la composante Ni(II)). Etonnamment cette valeur commence par diminuer lorsque la température croît. Cette perte de Ni(0) s'accompagne d'une augmentation du poids de la 3^e composante. Elle est donc le signe d'une carburation du Ni, la 2^e composante (fraction oxydée) évoluant peu. Dans la littérature, la carburation du Ni a lieu dans bon nombre de cas en exposant un précurseur de Ni sous des températures très élevées pendant quelques heures, en présence d'une source de carbone (molécule organique, gaz (CH_4 , CO , CO_2)) : soit sous atmosphère de diazote, de 200 à 900°C ¹⁰⁻¹⁴, soit sous un mélange (5%) H_2/Ar , pour une température minimale de 400°C ¹⁵⁻¹⁷. Par conséquent, le début de formation de la contribution carbure de Ni très tôt dans l'étude pose question. Entre 150 et 200°C , la fraction oxydée se réduit totalement, au bénéfice de la 1^e composante (Ni cfc) dont le poids augmente fortement jusqu'à atteindre 90% à 175°C . Néanmoins, le Ni cfc laisse ensuite rapidement place au carbure de Ni. Cette carburation du Ni peut être due à la décomposition des ligands stabilisant les NPs (19,8 wt. % d'atomes de C, H et N), même après dépôt sur silice. A noter que la variation de la quantité de carbure entre 150 et 180°C correspond à un artefact d'analyse (rectangle gris), et n'est pas à prendre en compte dans l'évolution de la 3^e composante.

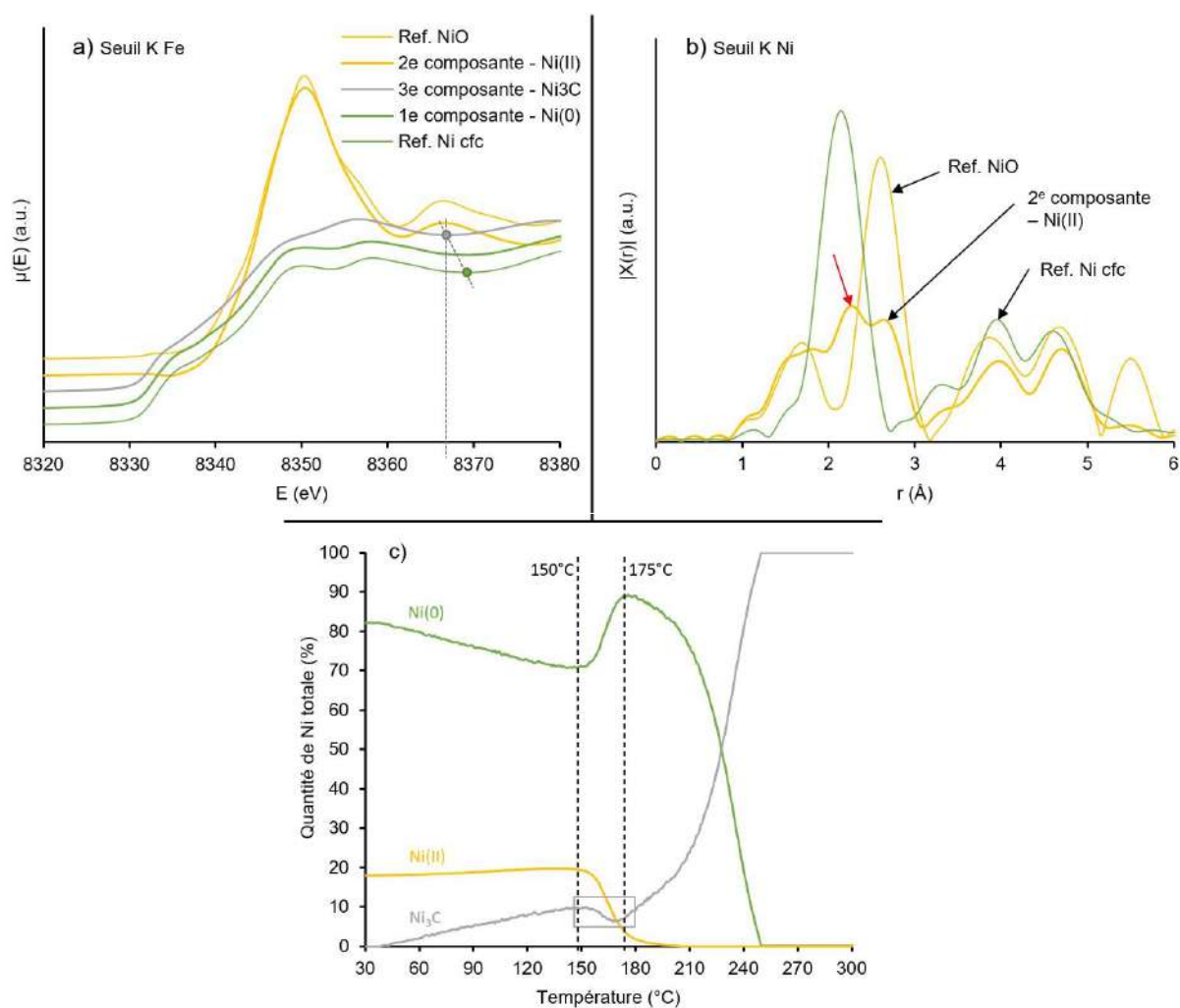


Fig. 19 : a) Spectres XANES des 3 composantes comparées aux références Ni cfc et NiO ; b) TF des données EXAFS de la 2^e composante comparée aux références Ni cfc et NiO ; c) Evolution des contributions de chacune des composantes pour FR_Ni1_S_OX : courbes tracées par rapport à la quantité de Ni totale (en %) en fonction de la température (30 à 300°C).

En conclusion de cette étude, l'évolution sous H₂ des NPs de Ni supportées sur silice est complexe et un phénomène de carburation du Ni a été observé à basse température pour devenir majoritaire à haute température. Cette formation de carbure met en évidence l'implication de la partie organique c'est-à-dire des ligands dans le processus de réduction du système.

II – 1 – 2 – Synthèse en présence de PVP : FR_Ni2

II – 1 – 2 – 1 – Caractérisation

Des NPs de Ni ont aussi été préparées en utilisant la PVP comme stabilisant suivant les travaux de Zaramello et coll.³ (Fig. 20 ; FR_Ni2). Les images de MET révèlent la présence de NPs sphériques de taille moyenne $3,9 \pm 2,1$ nm (Fig. 21) et l'analyse WAXS une structure cristalline cfc (Fig. 22).

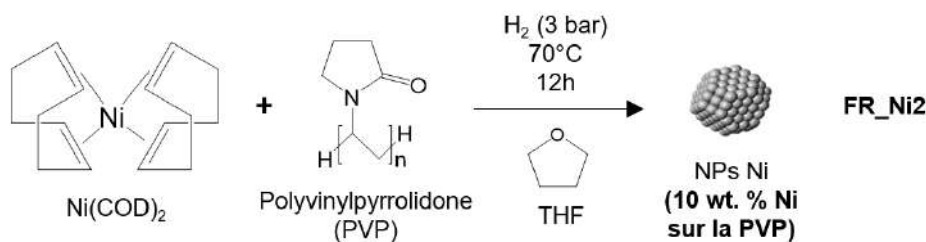


Fig. 20 : Schéma de synthèse des NPs monométalliques de Ni, FR_Ni2

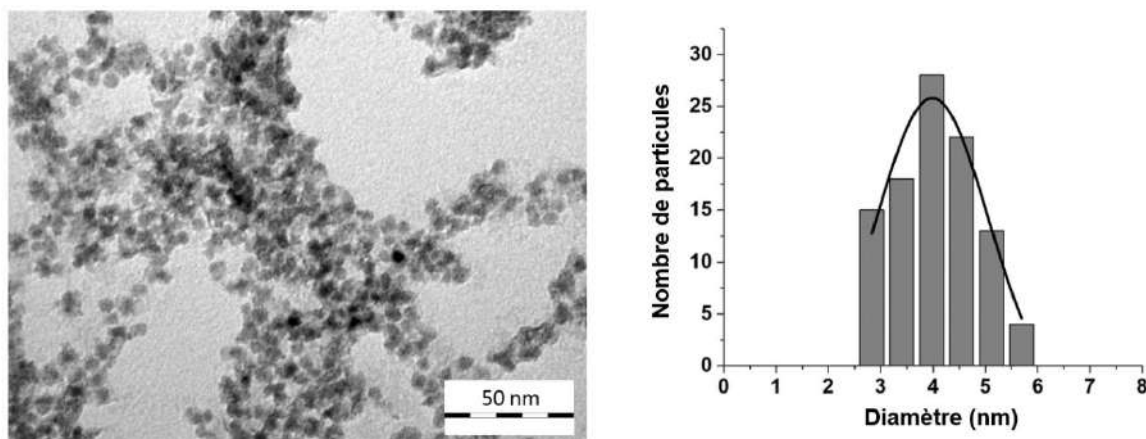


Fig. 21 : Cliché de MET des NPs FR_Ni2 et histogramme de taille correspondant.

II – 1 – 2 – 2 – Etude de l'oxydation (cf. Chapitre IV – Partie I)

Après oxydation, les NPs FR_Ni2 ont servi de référence de NPs monométalliques de Ni lors de l'étude de l'électro-oxydation de l'eau. Les NPs FR_Ni2 ont été exposées à l'état solide sous air pendant quatre jours, conduisant à FR_Ni2_OX dont l'analyse WAXS est présentée Figure 22. Par comparaison aux NPs de Ni non exposées à l'air, une légère augmentation de la contribution amorphe (rectangle vert) est remarquée après oxydation, mais aucun nouveau signal de diffraction n'est observé et la contribution Ni cfc est toujours clairement présente. Ceci indique qu'il se forme en surface une couche d'oxyde amorphe passivante.

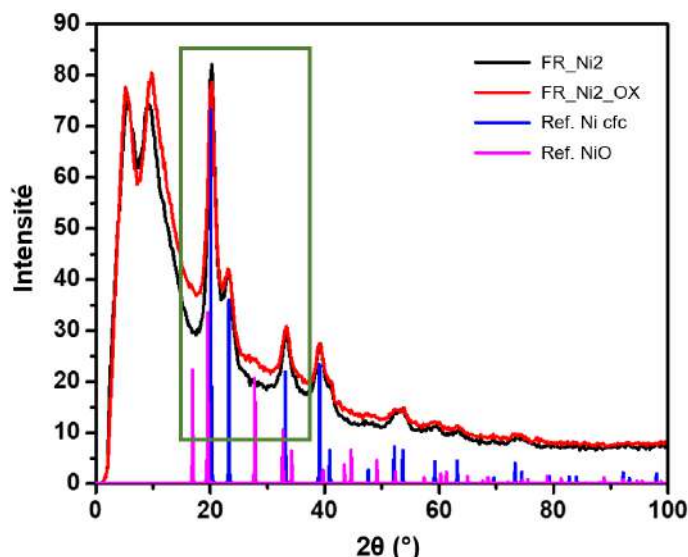


Fig. 22 : Analyse par diffraction des rayons X des NPs de Ni synthétisées selon la référence³, FR_Ni2, et du système oxydé FR_Ni2_OX, et comparaison aux diagrammes Ni cfc (PDF 04-010-6148) et NiO (PDF 00-044-1159).

Pour l'étude électrocatalytique, FR_Ni2_OX a été dispersé dans un mélange EtOH/H₂O/Nafion afin d'obtenir une encre catalytique qui a été déposée sur une électrode de FTO. Une mesure XPS a alors été réalisée afin de connaître l'état d'oxydation du Ni avant électrocatalyse.

Le spectre Ni2p des NPs de FR_Ni2_OX présente deux pics à 855,9 eV et 861,5 eV qui sont attribués au Ni(II) dans un environnement hydroxyde Ni(OH)₂ (Fig. 23). Aucun pic lié au Ni métallique n'a été observé. Compte-tenu de la profondeur d'analyse par XPS (*ca.* 5 nm) et de la taille moyenne des NPs (3,9 ± 2,1 nm), une oxydation totale de l'échantillon suite à sa dispersion en solution aqueuse est vraisemblable. La passivation apportée par la couche d'oxyde amorphe formée en surface après exposition à l'air des NPs à l'état solide ne s'est pas avérée efficace après dispersion dans le mélange EtOH/H₂O/Nafion. Comme les NPs de FR_Ni2_OX évoluent rapidement après leur dispersion dans l'eau, il a été impossible d'analyser cette couche amorphe par WAXS.

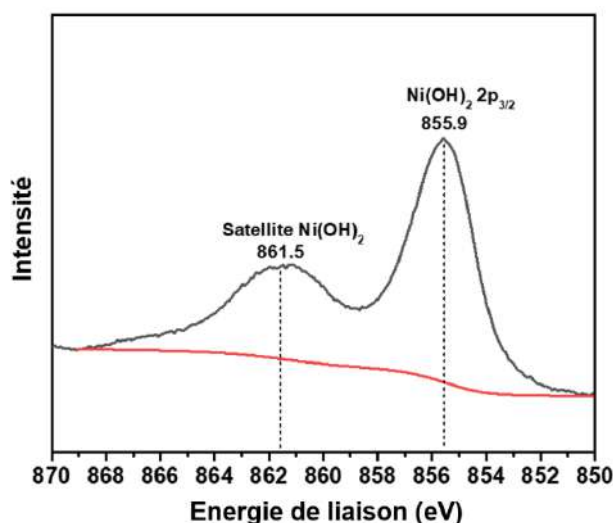


Fig. 23 : Spectre XPS Ni2p des NPs FR_Ni2_OX, après dépôt sur FTO.

II – 2 – Synthèse à partir du Ni amidinate $\text{Ni}[\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{CH}_3]_2$: FR_Ni3

II – 2 – 1 – Etude des NPs supportées sur silice (*cf.* Chapitre IV – Partie II)

Compte tenu de la nouveauté de ces résultats, les caractéristiques des NPs FR_Ni3 ont été décrites au Chapitre III (Partie III – 2 – 1) où nous avons montré qu'il s'agissait de NPs de taille $6,8 \pm 2,2$ nm et de structure cfc. Nous allons ici compléter cette étude par la description des caractéristiques des NPs une fois déposées sur silice (FR_Ni3_S), ces NPs ayant servi de référence lors de l'étude sur l'hydrogénation du xylose.

Comme pour FR_Ni1, le système FR_Ni3 a été déposé sur silice en BâG à partir de la suspension colloïdale (Fig. 24)

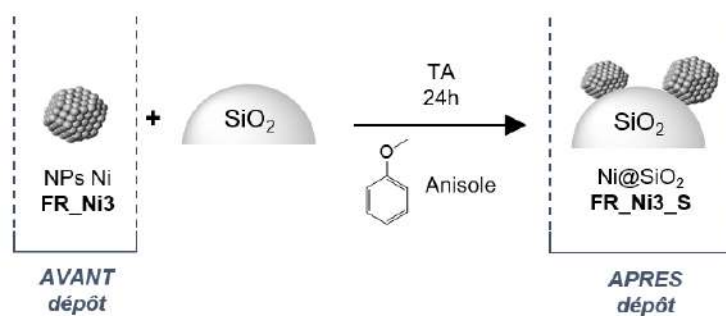


Fig. 24 : Dépôt des NPs de Ni sur silice, FR_Ni1_S.

Malgré les lavages effectués en BâG près le dépôt sur silice, l'analyse CHN de FR_Ni3_S indique la présence de HDA et d'amidine, en accord avec la formation de celle-ci lors de la synthèse des NPs de Ni.

La structure des NPs de FR_Ni3_S, a été étudiée par WAXS après soustraction de la contribution de la silice et les résultats ont été comparés à ceux du système non supporté FR_Ni3 dans l'espace réciproque et dans l'espace réel. La seule structure identifiée est celle du Ni cfc, indiquant la stabilité de cette phase dans les conditions de dépôt sur silice appliquées (Fig. 25).

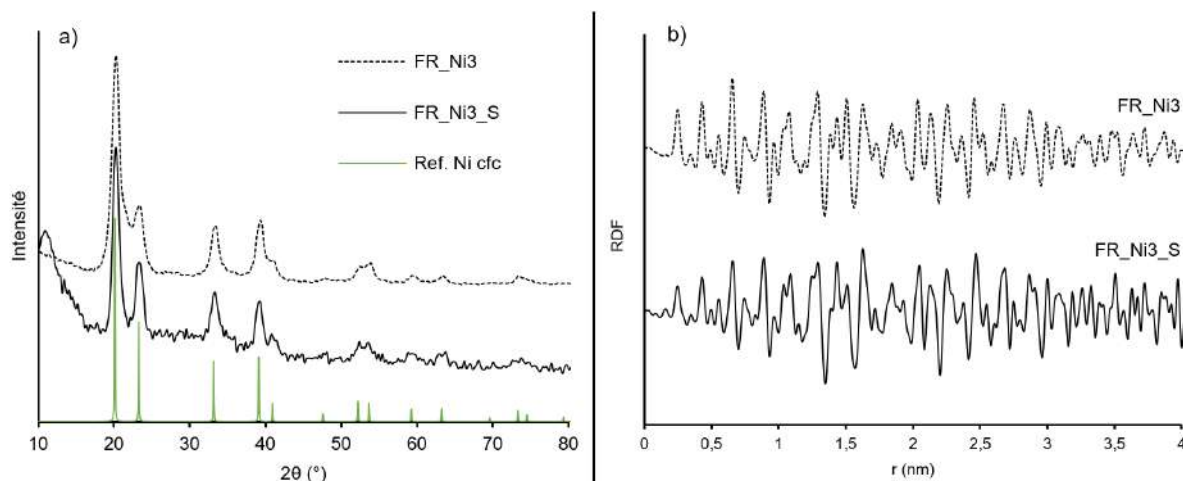


Fig. 25 : Analyse WAXS des NPs de Ni supportées, FR_Ni3_S, en comparaison des NPs non supportées FR_Ni3 ; a) dans l'espace réciproque (en plus de la comparaison avec la référence Ni cfc (PDF-04-010-6148), et b) dans l'espace réel (b).

En conclusion, le dépôt sur silice des NPs de Ni, FR_Ni3 (de taille $5,9 \pm 1,3$ nm), a été réalisé avec succès. Avec FR_Ni1, FR_Ni3 servira de référence lors des études catalytiques (Chapitre V).

II – 2 – 2 - Caractérisation des NPs supportées sur silice après lavage à l'air (cf. Chapitre IV – Partie III - 1)

De la même manière que pour FR_Ni1_S, après dépôt sur silice, au lieu d'un lavage en BâG comme effectué pour FR_Ni3_S, un lavage à l'air a aussi été effectué conduisant à FR_Ni3_S_OX.

Pour évaluer l'effet du lavage quant à l'élimination de sous-produits, une analyse CPG-SM a été effectuée sur le premier surnageant de lavage récolté pour FRNi3_S et FRNi3_S_OX. Sur la Figure 26, les chromatogrammes montrent que quelles que soient les conditions du lavage, il a eu le même effet, avec des signaux indiquant le relargage d'hexadécylamine (flèche bleue) et d'amidine (amine issue de la réduction des ligands du précurseur de Ni ; flèche rouge). Il en résulte un état de surface quant aux ligands présents similaire pour les NPs de Ni dans FR_Ni3_S et FR_Ni3_S_OX.

Comme pour FR_Ni1, les résultats d'analyse élémentaire CHN et ICP-OES (Tab. 7) montrent une différence de teneur en Ni et d'organique selon que les solides ont été lavés en BâG ou sous air. Tout d'abord le lavage à l'air a entraîné une diminution de la quantité massique de Ni, ce qui peut s'expliquer par une oxydation du Ni et donc une augmentation de la quantité d'oxygène (élément non dosé) dans les matériaux lavés. On observe par ailleurs une proportion d'organique de 12-15% pour FR_Ni3, ce qui est montré que même si relargage des ligands il y a eu, il n'a pas été total et qu'il en reste.

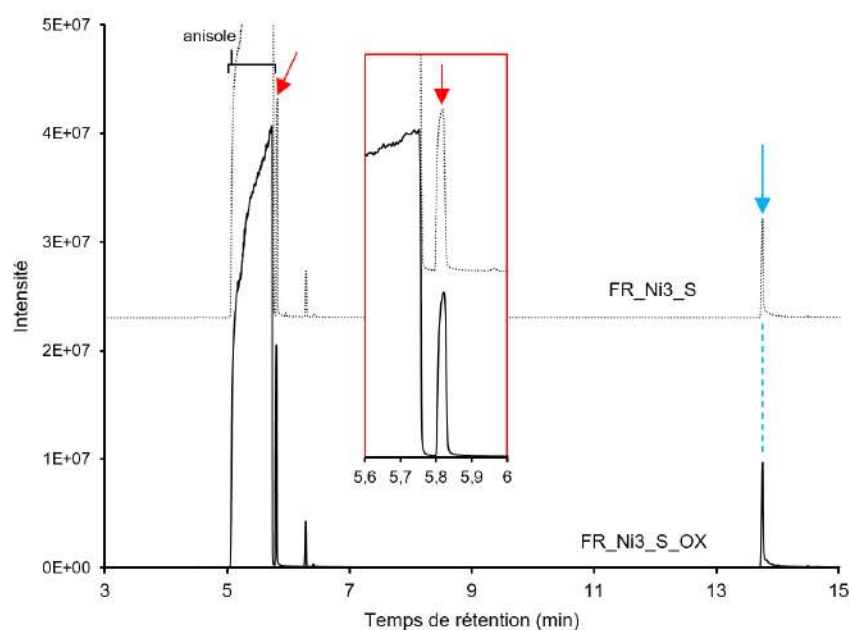


Fig. 26 : Analyse CPG-SM du premier surnageant de lavage récolté après traitement de FR_Ni3_S et FR_Ni3_S_OX.

Tab. 7 : Analyse CHN et ICP après lavage en BâG (FR_Ni3_S) et à l'air (FR_Ni3_S_OX).

Référence	Proportion massique éléments dosés (%)				
	C	H	N	Total CHN	Ni
FR_Ni3_S	9,2	1,6	1,5	12,3	7,6
FR_Ni3_S_OX	11,7	2,1	1,5	15,2	3,4

L'état d'oxydation des NPs a été analysé par WAXS (Fig. 27). Contrairement à FR_Ni1_S_OX, le diagramme de FR31_S_OX ne présente que les pics caractéristiques du Ni cfc (Fig. 27a). Toutefois, sur la RDF (Fig. 27b), l'amplitude des signaux de FR31_S_OX est plus faible par rapport à la référence Ni cfc, et sont observés un élargissement du premier pic principal et la disparition du signal à 0,4 nm (flèche et rectangle rouge), présent pour les deux autres profils tracés, ce qui peut indiquer la présence d'un oxyde de Ni amorphe. Cette différence de comportement entre les deux systèmes de NPs de Ni, tous deux synthétisés par ajout du stabilisant HDA, est étonnante. En effet, compte tenu de la plus petite taille des NPs dans FR_Ni3 ($5,9 \pm 1,3$ nm) en comparaison de FR_Ni1 ($8,3 \pm 3,4$ nm), on pouvait attendre une réactivité vis-à-vis de l'oxygène plus importante pour FR_Ni3 que pour FR_Ni1. Cette différence de comportement peut être due à la différence d'état de surface des NPs (HDA seule pour FR_Ni1, contre HDA et amidine pour FR_Ni3). Quoi qu'il en soit, comme observé pour FR_Ni1_S_OX, cette étude montre que l'oxyde formé en surface des NPs de Ni limite leur oxydation à cœur lors d'une exposition à l'air à température ambiante, résultant du caractère passivant de la couche d'oxyde de Ni formée.

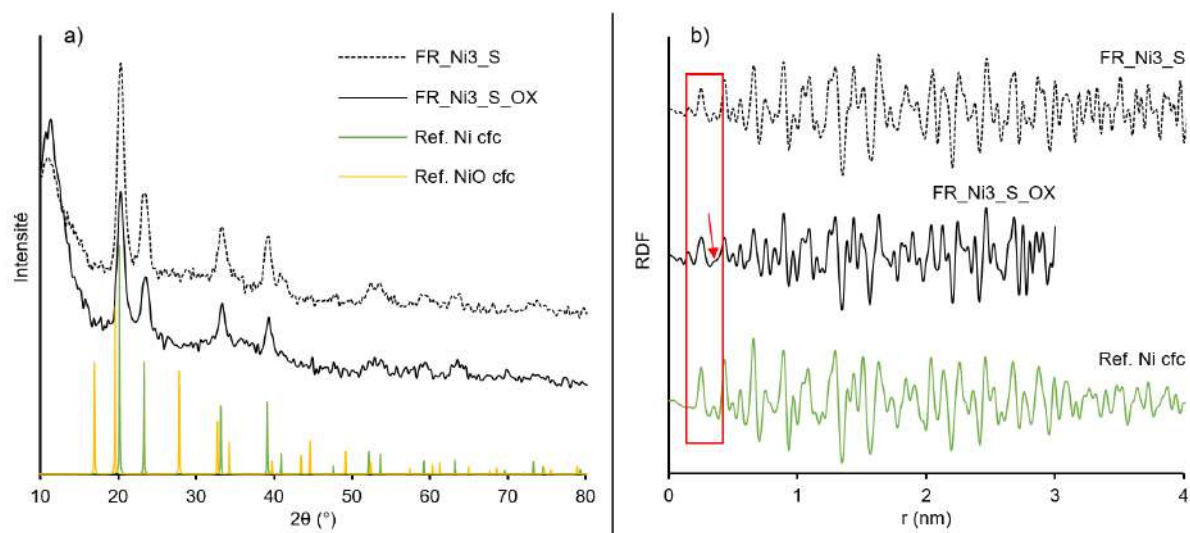


Fig. 27 : Analyse WAXS de FR_Ni3_S_OX en comparaison de FR_Ni3_S dans l'espace réciproque (a), en comparaison des références Ni cfc (PDF-04-010-6148) et NiO (PDF-00-044-1159) et dans l'espace réel (b), en comparaison de la référence Ni NPs de structure cfc.

Conclusion

Dans cette Annexe consacrée aux NPs monométalliques de Fe et de Ni, un système de NPs de Fe et trois systèmes de NPs de Ni ont été synthétisés et caractérisés afin de venir en support des études décrites dans les Chapitres III, IV, et V. Le Tableau 8 récapitule les caractéristiques de ces NPs en fonction du traitement subi.

Tab. 8 : Tableau récapitulatif des systèmes de NPs monométalliques Fe et Ni selon les différents traitements subis.

Traitement	Référence	Taille	Composition en métaux (wt. %)	Ordre chimique / Structure / Etat d'oxydation
Atmosphère inerte (BàG)	FR_Fe	$1,6 \pm 0,6$ nm (aniso) / $1,3 \pm 0,4$ nm (mésitylène)	50,3% (aniso) / 56,0% (mésitylène)	Fe métallique d'arrangement polytétraédrique Mn- β
	FR_Ni1	$8,3 \pm 3,4$ nm	58,0%	Ni métallique de structure cfc
	FR_Ni2	$3,9 \pm 2,1$ nm	9,0%	
	FR_Ni3	$6,8 \pm 2,2$ nm	67,8%	
Exposition à l'air	FR_Fe_OX	*	-	Fe oxyde (et/ou hydroxyde) amorphe
	FR_Ni1_OX	*	-	Ni métallique de structure cfc au cœur / Oxyde de Ni en surface
	FR_Ni2_OX	*	-	Ni métallique de structure cfc au cœur / Oxyde de Ni amorphe en surface (dans l'eau (XPS), oxydation totale)
Dépôt sur silice	FR_Ni1_S	*	6,6	Ni métallique de structure cfc au cœur / Oxyde de Ni en surface
	FR_Ni3_S	*	7,6	
Dépôt sur silice + Exposition à l'air	FR_Ni1_S_OX	*	4,9	Ni métallique de structure cfc au cœur / Oxyde de Ni en surface Sous (5 wt.%) H_2/He : carbure de Ni à 300°C
	FR_Ni3_S_OX	*	3,4	Ni métallique de structure cfc au cœur / Oxyde de Ni amorphe en surface

* la taille des NPs sous atmosphère inerte (BàG) pour chacune des références monométalliques est considérée comme conservée après exposition aux différents environnements (à l'air, à la silice, ...)

Bibliographie

- (1) Haim, L.; Robert, F.; Peres, L.; Lecante, P.; Philippot, K.; Poteau, R.; Respaud, M.; Amiens, C. Correlation between Surface Chemistry and Magnetism in Iron Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (15), 4471–4481. <https://doi.org/10.1039/D1NA00258A>.
- (2) Lacroix, L.-M.; Lachaize, S.; Falqui, A.; Blon, T.; Carrey, J.; Respaud, M.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Margeat, O.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Snoeck, E. Ultrasmall Iron Nanoparticles: Effect of Size Reduction on Anisotropy and Magnetization. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*(7), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2837625>.
- (3) Zaramello, L.; Albuquerque, B. L.; Domingos, J. B.; Philippot, K. Kinetic Investigation into the Chemoselective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by Ni(0) Nanoparticles. *Dalton Trans.* **2017**, *46*(15), 5082–5090. <https://doi.org/10.1039/C7DT00649G>.
- (4) Costa, N. J. S.; Guerrero, M.; Collière, V.; Teixeira-Neto, É.; Landers, R.; Philippot, K.; Rossi, L. M. Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. *ACS Catal.* **2014**, *4*(6), 1735–1742. <https://doi.org/10.1021/cs500337a>.
- (5) Foley, T. J.; Johnson, C. E.; Higa, K. T. Inhibition of Oxide Formation on Aluminum Nanoparticles by Transition Metal Coating. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (16), 4086–4091. <https://doi.org/10.1021/cm047931k>.
- (6) Zhang, J.; Ibrahim, M.; Collière, V.; Asakura, H.; Tanaka, T.; Teramura, K.; Philippot, K.; Yan, N. Rh Nanoparticles with NiO x Surface Decoration for Selective Hydrogenolysis of C O Bond over Arene Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *422*, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.014>.
- (7) Cordente, N.; Toustou, B.; Collière, V.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Verelst, M.; Respaud, M.; Broto, J.-M. New Procedure towards Well-Dispersed Nickel Oxide Nanoparticles of Controlled Size. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **2001**, *4* (2), 143–148. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01191-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01191-9).
- (8) Uhlig, S.; Struis, R.; Schmid-Engel, H.; Bock, J.; Probst, A.-C.; Freitag-Weber, O.; Zizak, I.; Chernikov, R.; Schultes, G. Piezoresistive Ni-A-C:H Thin Films Containing Hcp-Ni or Ni₃C Investigated by XRD, EXAFS, and Wavelet Analysis. *Diamond and Related Materials* **2013**, *34*, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.01.013>.
- (9) Kang, J.-X.; Zhang, D.-F.; Guo, G.-C.; Yu, H.-J.; Wang, L.-H.; Huang, W.-F.; Wang, R.-Z.; Guo, L.; Han, X.-D. Au Catalyzed Carbon Diffusion in Ni: A Case of Lattice Compatibility Stabilized Metastable Intermediates. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*(21), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706434>.
- (10) Shao, H.; Kugler, E. L.; Dadyburjor, D. B.; Rykov, S. A.; Chen, J. G. Correlating NEXAFS Characterization of Co–W and Ni–W Bimetallic Carbide Catalysts with Reactivity for Dry Reforming of Methane. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (1), 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.012>.
- (11) Fadil, N. A.; Saravanan, G.; Ramesh, G. V.; Matsumoto, F.; Yoshikawa, H.; Ueda, S.; Tanabe, T.; Hara, T.; Ishihara, S.; Murakami, H.; Ariga, K.; Abe, H. Synthesis and Electrocatalytic Performance of

Atomically Ordered Nickel Carbide (Ni_3C) Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (49), 6451–6453. <https://doi.org/10.1039/C4CC01336K>.

(12) Roblero, J. G.; Pola-Albores, F.; Valenzuela, M. A.; Rojas-García, E.; Ríos-Valdovinos, E.; Valverde-Aguilar, G. Ni and Ni_3C Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Dry Reforming of Methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (21), 10473–10483. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.119>.

(13) Zhang, W.; Li, W.; Li, Y.; Peng, S.; Xu, Z. One-Step Synthesis of Nickel Oxide/Nickel Carbide/Graphene Composite for Efficient Dye-Sensitized Photocatalytic H_2 Evolution. *Catalysis Today* **2019**, 335, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.016>.

(14) Feng, Y.; Li, Y.; Tong, Y.; Cui, C.; Li, X.; Ye, B.-C. Simultaneous Determination of Dihydroxybenzene Isomers in Cosmetics by Synthesis of Nitrogen-Doped Nickel Carbide Spheres and Construction of Ultrasensitive Electrochemical Sensor. *Analytica Chimica Acta* **2021**, 1176, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338768>.

(15) Fan, H.; Yu, H.; Zhang, Y.; Zheng, Y.; Luo, Y.; Dai, Z.; Li, B.; Zong, Y.; Yan, Q. Fe-Doped Ni_3C Nanodots in N-Doped Carbon Nanosheets for Efficient Hydrogen-Evolution and Oxygen-Evolution Electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (41), 12566–12570. <https://doi.org/10.1002/anie.201706610>.

(16) Wang, P.; Qin, R.; Ji, P.; Pu, Z.; Zhu, J.; Lin, C.; Zhao, Y.; Tang, H.; Li, W.; Mu, S. Synergistic Coupling of Ni Nanoparticles with Ni_3C Nanosheets for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Small* **2020**, 16(37), 1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.202001642>.

(17) Wang, H.; Cao, Y.; Zou, G.; Yi, Q.; Guo, J.; Gao, L. High-Performance Hydrogen Evolution Electrocatalyst Derived from Ni_3C Nanoparticles Embedded in a Porous Carbon Network. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9(1), 60–64. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14393>.

Annexe 2 – Synthèse de NPs Ni₂Fe₁ à partir des précurseurs Ni(COD)₂ et [Fe(NPh₂)₂]₂

La synthèse de NPs Ni₂Fe₁ à partir des précurseurs Ni(COD)₂ et [Fe(NPh₂)₂]₂ a été réalisée sous 3 bar de H₂ à 150°C sous agitation pendant 24h dans l'anisole (FR13) ou le mésitylène (FR14) (Fig. 1). Un parallèle peut être fait avec les NPs Ni₁Fe₁ préparées dans les mêmes conditions, également dans l'anisole (FR9) et le mésitylène (FR10) (*cf.* Chapitre III, Partie II).

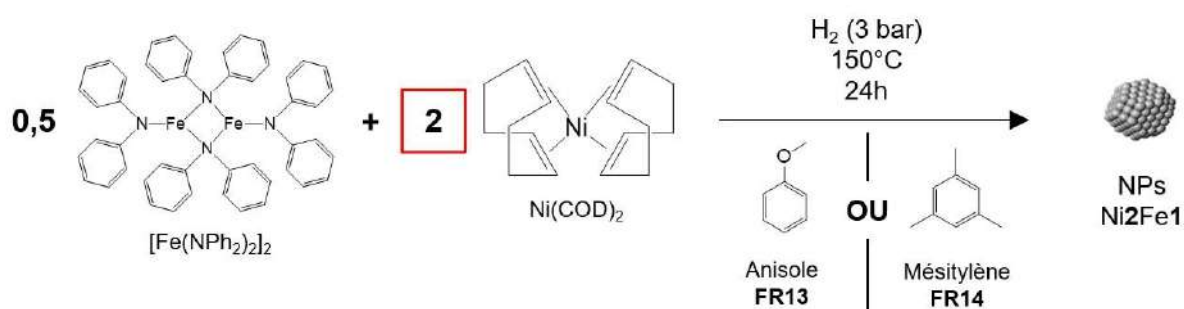


Fig. 1 : Schéma de synthèse des NPs Ni₂Fe₁, FR13 et FR14.

Les analyses par MEB (EDX) et WAXS, montrent que ces NPs Ni₂Fe₁ ont les mêmes caractéristiques morphologiques et structurales que celles de composition Ni₁Fe₁. On retrouve ainsi un alliage cfc, et des tailles de cristallite de *ca.* 4 nm (Fig. 2), agrégés entre eux pour former des superstructures quasi-sphériques (Fig. 3). Une analyse ICP-OES a permis de déterminer la composition des NPs, indiquant des valeurs identiques pour FR13 et FR14 : Ni_{0,68}Fe_{0,32} et en accord avec la composition Ni₂Fe₁ de départ. Cette composition a été confirmée par analyse EDX lors de l'étude MEB (Fig. 3) que ce soit pour des zones étendues de la grille ou des superstructures isolées, indiquant une bonne homogénéité des échantillons.

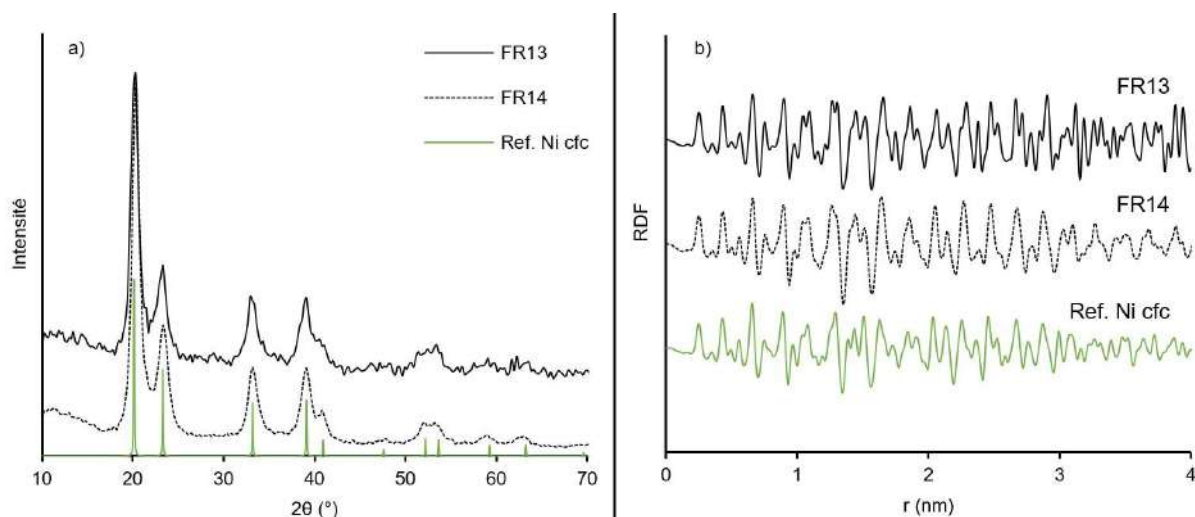


Fig. 2 : Analyse WAXS de FR13 et FR14 dans a) l'espace réciproque (comparaison avec une référence Ni (PDF-04-010-6148)) et b) l'espace réel (RDF) (comparaison avec une référence Ni NPs).

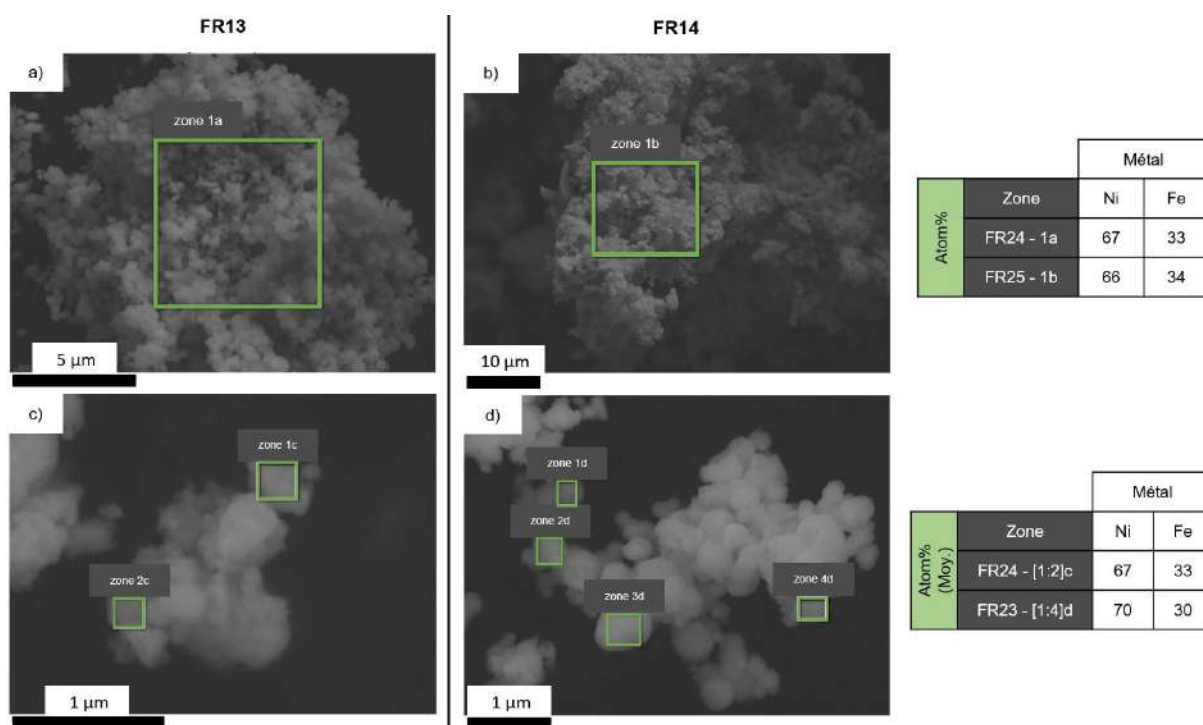


Fig. 3 : Clichés MEB de FR13 (à gauche) et FR14 (au centre) avec à droite l'analyse de la composition des zones délimitées par les rectangles verts par EDX, à faible (a-b) et fort (c-d) grossissement.

Pour la synthèse faite dans le mésitylène (FR14), une analyse CPG-SM du milieu réactionnel en fin de synthèse a révélé l'absence de la DPA, amine résultante de la réduction du précurseur de Fe, avec toutefois la présence des produits d'hydrogénation de cette amine, la PCA et la DCA. Pour la synthèse dans l'anisole, la DPA est quant à elle bien présente en plus des produits que sont la PCA et la DCA. Ce résultat rappelle et va donc dans le sens d'une cinétique de réduction du précurseur de Fe plus rapide dans le mésitylène que dans l'anisole.

Annexe 3 - Caractérisation des ligands de surface des NPs NiFe oxydées et après échange de ligand

Si les NPs FR_Ni2_OX stabilisées par la PVP, ou les NPs FR_Fe_OX et Ni1Fe9 (FR7_OX) stabilisées par l'HMDS (probablement présent en large excès et donc formant des multicouches facilitant l'exposition de la fonction amine) sont facilement redispersables dans l'eau, ce n'est pas le cas des NPs oxydées Ni1Fe1 (FR1_OX) et Ni2Fe1 (FR5_OX), ce qui peut être un inconvénient pour la catalyse d'électro-oxydation de l'eau. Après l'analyse des ligands de surface de ces NPs, un échange de ligand a donc été réalisé afin de faciliter leur dispersion dans l'eau.

I - Caractérisation des ligands de surface des NPs NiFe oxydées

La composante organique des NPs Ni1Fe1 (FR1_OX) et Ni2Fe1 (FR5_OX) a été analysée par FT-IR. Un spectre typique FR5_OX est présenté sur la Figure 1. Les bandes d'absorption à 2912 cm^{-1} et 2845 cm^{-1} (attribuées à l'élongation ν_{CH} d'une chaîne alkyle) et celles à 1466 cm^{-1} et 723 cm^{-1} (attribuées respectivement à la déformation par torsion δ_{CH} et à la déformation par balancement δ_{CH_2} d'une chaîne alkyle), confirment la présence de la HDA. En revanche les bandes caractéristiques de l'HMDS à 1246 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} , 927 et 870 cm^{-1} et 830 cm^{-1} correspondant respectivement à la liaison Si-CH₃, à l'élongation ν_{NH} , et la déformation δ_{NH} , ainsi qu'à la liaison Si-N ne sont pas observées.

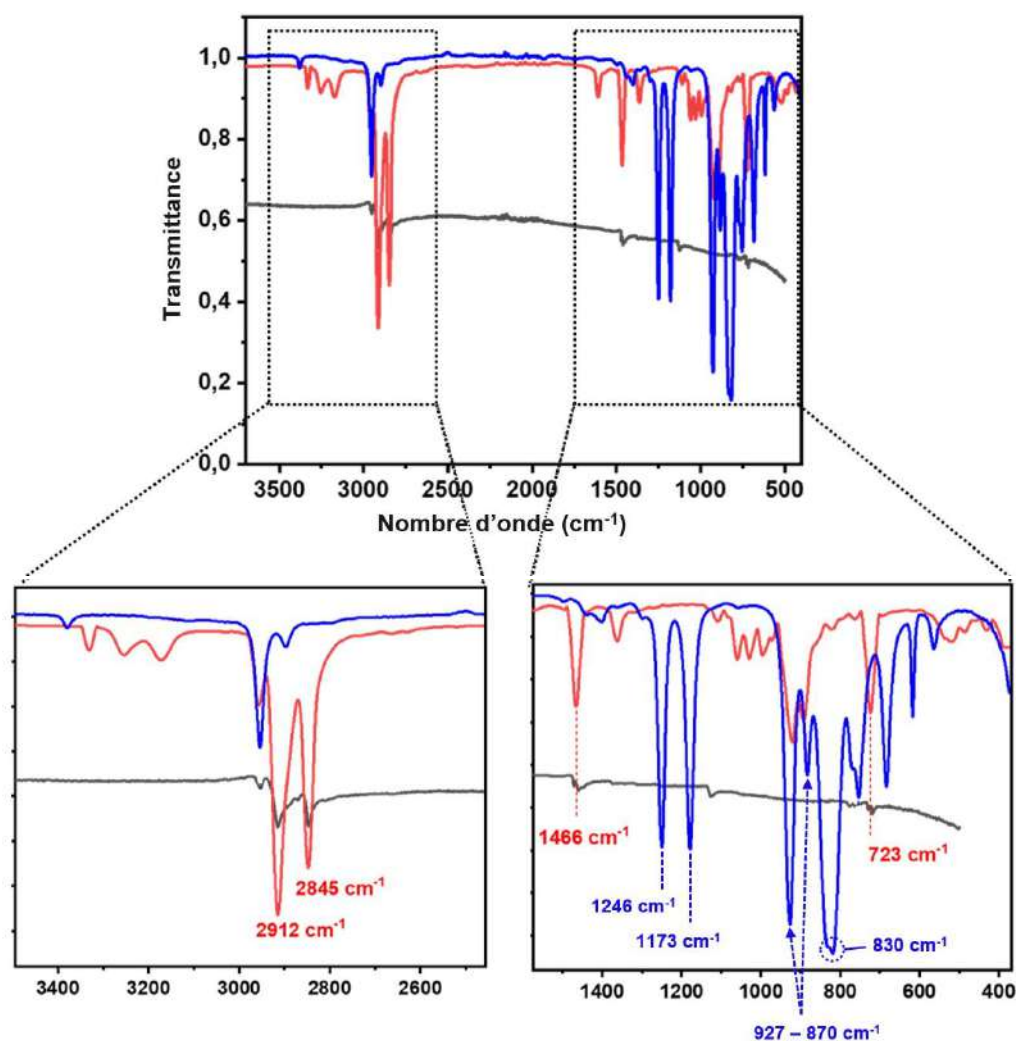


Fig. 1 : Spectre FT-IR des NPs Ni₂Fe₁ oxydées (FR5_OX, ligne noire) comparé aux spectres de la HDA (en rouge) et de la HMDS (en bleu).

Une analyse ICP-OES indique d'autre part la présence d'une quantité importante d'organique dans les NPs Ni₁Fe₁ (FR1_OX) et Ni₂Fe₁ (FR5_OX), respectivement 50,9% et 64,1 % en masse. La forte teneur d'organique peut être à l'origine de leur faible dispersibilité dans l'eau, ce qui peut représenter un inconvénient majeur pour l'application ici visée, l'électro-oxydation de l'eau.

II - Caractérisation des NPs NiFe oxydées après échange de ligand

L'échange de la HDA par l'acide (3-aminopropyl) phosphonique (APA), selon une procédure déjà publiée par notre équipe ¹ et décrite au Chapitre II, a permis d'améliorer l'interaction de ces NPs avec l'eau, et donc leur dispersion en phase aqueuse. Les NPs ainsi modifiées en surface après échange de ligand, sont référencées FR1_OX_APA et FR5_OX_APA.

Les spectres FT-IR des NPs Ni₂Fe₁ avant (FR5_OX) et après (FR5_OX_APA) la réaction avec APA sont présentés sur la Figure 2. Après l'échange de ligand, le spectre IR est plat dans la zone 2000-4000 cm⁻¹. L'absence de vibration d'élongation ν_{CH} (attendues entre 2912 cm⁻¹ et 2845 cm⁻¹) indique que la HDA a été éliminée. De plus, une bande large est observée autour de 980 cm⁻¹, la région où les vibrations Fe-O-P sont attendues. Cela indique que l'acide (3-aminopropyl) phosphonique a été greffé avec succès à la surface des NPs FR5_OX_APA via une liaison covalente Fe-O-P ¹⁻³. La présence de seulement un pic dans cette région suggère aussi que l'APA est greffé dans un mode de liaison tridentate plutôt que dans un mode bidentate ou monodentate, puisque les bandes de vibration usuellement associées aux liaisons P=O et P-OH ne sont pas observées. Cette analyse est en accord avec plusieurs études précédentes ^{4,5}. Les mêmes observations ont été faites pour le système de NPs Ni₁Fe₁ (FR1_OX_APA) dont le spectre IR-FT est aussi présenté Figure 2.

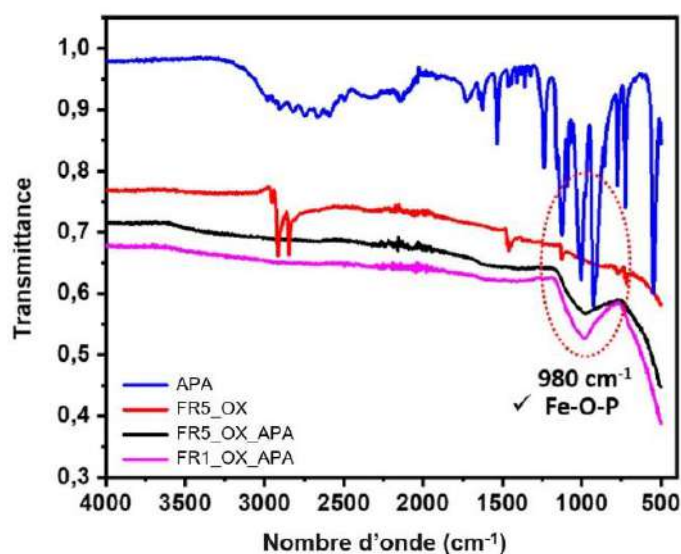


Fig. 2 : Spectres FT-IR des systèmes FR1_OX_APA et FR5_OX_APA, comparés à ceux de FR5_OX et de l'APA.

La confirmation de l'ancrage de l'APA sur les NPs NiFeOx a été obtenue par XPS (Fig. 3). Un pic à 133,6 eV est observé sur le spectre XPS P2p pour chacun des systèmes étudiés. Cette énergie de liaison est en accord avec celle rapportée pour des NPs de magnétite phosphatées ⁶.

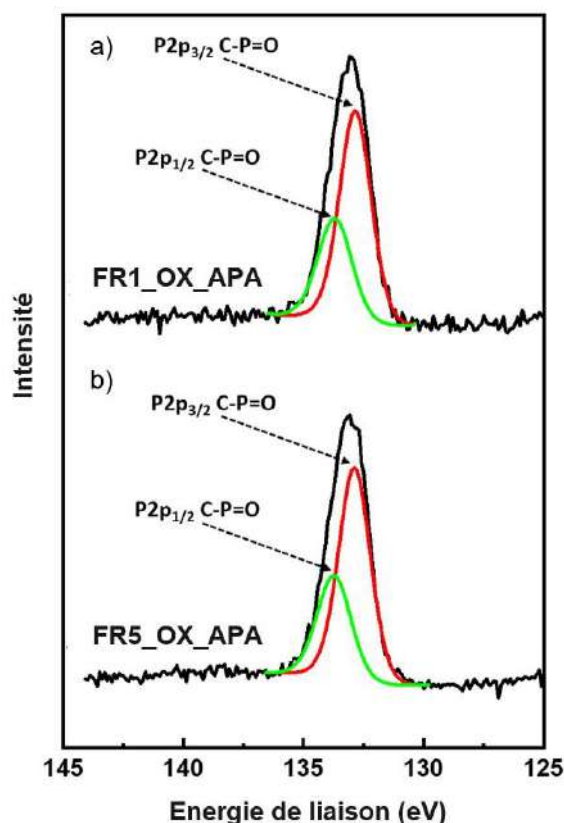


Fig. 3 : Spectres XPS P2p des systèmes a) FR1_OX_APA et b) FR5_OX_APA.

L'analyse XPS révèle également l'état de valence chimique du Ni et du Fe dans les systèmes FR1_OX_APA et FR5_OX_APA. Leurs spectres Fe2p (Fig. 4a) montrent des pics à 711,0 eV et 724,5 eV, assignés respectivement aux orbitales Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} de l'ion Fe(III). Ces énergies de liaisons sont en accord avec celles rapportées pour Fe₂O₃^{7,8}.

Concernant les spectres Ni2p_{3/2} (Fig. 4b), le pic intense observé à 855,6 eV ainsi que le pic satellite à 861,5 eV confirment la présence de l'espèce Ni(OH)₂ dans les deux systèmes ciblés. Cela indique que pendant la réaction, une partie du Ni a été exposée à l'eau. De plus, le pic à 852,7 eV pourrait être assigné au signal Ni2p_{3/2} du Ni métallique, indiquant la persistance d'un cœur de Ni après le transfert dans l'eau. A partir des spectres enregistrés, la présence de l'oxyde de Ni dans les deux systèmes FR1_OX_APA et FR5_OX_APA ne peut être ni confirmée, ni réfutée, du fait du chevauchement entre le pic satellite lié au Ni métallique et le pic principal lié à Ni(OH)₂ dans la région attendue pour le pic Ni2p de NiO.

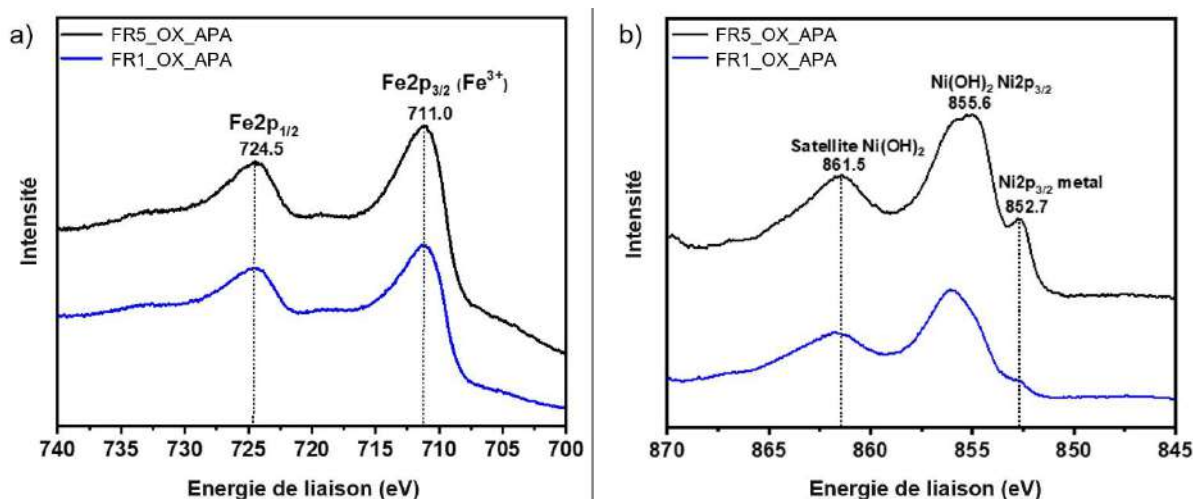


Fig. 4 : Spectres XPS des systèmes FR1_OX_APA (courbe noire) et FR5_OX_APA (courbe bleue) a) Fe2p et b) Ni2p.

A noter, la quantité de Ni métallique extraite des données XPS passe de 0,3% pour FR5_OX (avant l'échange de ligand) à 0,16% (après l'échange de ligand). Cette baisse suggère que l'oxydation des NPs NiFe a progressé pendant la réaction d'échange de ligand à leur surface (Fig. 5).

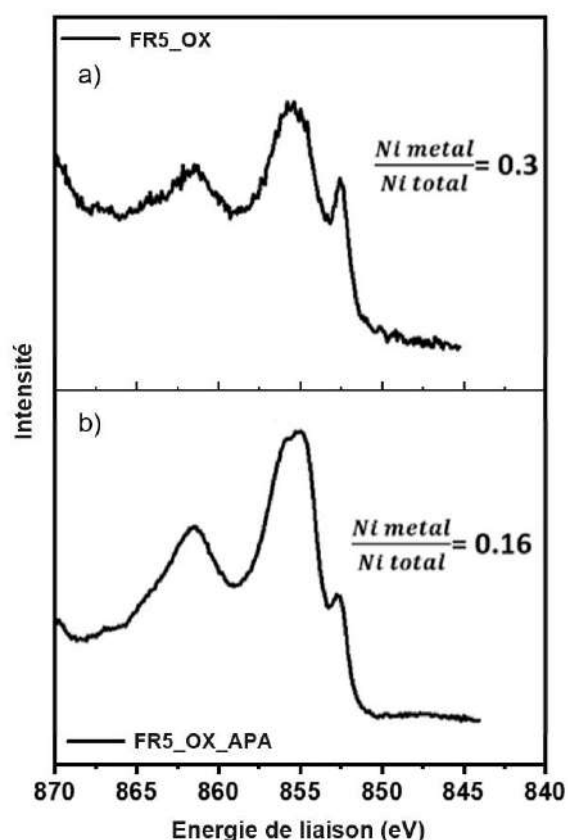


Fig. 5 : Spectres XPS Ni2p du système FR5_OX, a) avant et b) après l'échange de ligand.

Pour conclure, dans FR1_OX_APA et FR5_OX_APA, les NPs peuvent être décrites par un cœur de Ni métallique entouré d'une couche mixte Ni(OH)₂/Fe₂O₃ dont le ratio Ni/Fe dépend de la composition des NPs NiFe de départ (Ni1Fe1 ou Ni2Fe1), avec le ligand APA à leur surface.

Bibliographie

- (1) Gharbi, K.; Salles, F.; Mathieu, P.; Amiens, C.; Collière, V.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Fontaine, L.; Montebault, V.; Smiri, L. S.; Ciuculescu-Pradines, D. Alkyl Phosphonic Acid-Based Ligands as Tools for Converting Hydrophobic Iron Nanoparticles into Water Soluble Iron–Iron Oxide Core–Shell Nanoparticles. *New Journal of Chemistry* **2017**, 41(20), 11898–11905. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02482G>.
- (2) Parikh, S. J.; Chorover, J. ATR-FTIR Spectroscopy Reveals Bond Formation During Bacterial Adhesion to Iron Oxide. *Langmuir* **2006**, 22(20), 8492–8500. <https://doi.org/10.1021/la061359p>.
- (3) Basly, B.; Popa, G.; Fleutot, S.; Pichon, B. P.; Garofalo, A.; Ghobril, C.; Billotey, C.; Berniard, A.; Bonazza, P.; Martinez, H.; Felder-Flesch, D.; Begin-Colin, S. Effect of the Nanoparticle Synthesis Method on Dendronized Iron Oxides as MRI Contrast Agents. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (6), 2146–2157. <https://doi.org/10.1039/C2DT31788E>.
- (4) Mohapatra, S.; Pramanik, P. Synthesis and Stability of Functionalized Iron Oxide Nanoparticles Using Organophosphorus Coupling Agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 339, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.009>.
- (5) Ramsier, R. D.; Henriksen, P. N.; Gent, A. N. Adsorption of Phosphorus Acids on Alumina. *Surface Science* **1988**, 203, 72–88. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90195-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90195-1).
- (6) Daou, T. J.; Begin-Colin, S.; Grenèche, J. M.; Thomas, F.; Derory, A.; Bernhardt, P.; Legaré, P.; Pourroy, G. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (18), 4494–4505. <https://doi.org/10.1021/cm071046v>.
- (7) Radu, T.; Iacovita, C.; Benea, D.; Turcu, R. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles. *Applied Surface Science* **2017**, 405, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.002>.
- (8) Yamashita, T.; Hayes, P. Analysis of XPS Spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science* **2008**, 254(8), 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.

Abstract

Through the use of renewable resources (biomass, water) and the development of "nanocatalysts" allowing the improvement of catalytic performances, two applications were studied in this project: (1) the hydrogenation of sugars into polyols, in particular the selective hydrogenation of xylose into xylitol, a molecule of interest mainly in the food industry as a sweetener; and (2) the electrolysis of water for the formation of dihydrogen, particularly the electro-oxidation of water into dioxygen, a limiting step of the water splitting process. To this end, we considered the synthesis of model nanocatalysts consisting of bimetallic nanoparticles (NPs) based on Ni and Fe, with the objective of replacing the noble metal catalysts (Ru, Pd, Ir, etc.) currently used for these applications.

According to an organometallic approach, allowing the control of the physicochemical parameters of the NPs (size, composition, chemical order, structure), different systems of bimetallic NiFe NPs were developed by varying the synthesis parameters (nature of the precursor, nature of the solvent, absence/presence of an additional stabilizer, temperature). Thus, quasi-spherical NPs of small size (1.5 - 3.5 nm) and dispersible in organic or aqueous solution were obtained for three metal compositions: Ni1Fe1, Ni2Fe1, Ni1Fe9, with particular atomic arrangements. A partial segregation of the two metals is observed for the NPs of compositions Ni1Fe1 and Ni2Fe1, synthesized with the precursors $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, and $\text{Ni}(\text{COD})_2$, with a location of Fe at the surface and Ni (cfc) at the core, partly attributable to the difference in decomposition/reduction kinetics of the metallic precursors used. For the Ni1Fe9 composition synthesized from the same metallic precursors, alloyed NPs are formed, adopting a polytetrahedral arrangement, usually met for monometallic Fe and Co NPs. An alloy of the same arrangement is obtained for Ni1Fe1 NPs by changing the iron precursor for the $[\text{Fe}(\text{NPh}_2)_2]_2$ complex. However, under more drastic conditions (elevation of temperature, time and agitation), larger ($\approx 10\text{nm}$) alloyed Ni1Fe1 NPs of cfc structure are formed, organized in superstructures. This diversity of systems demonstrates the richness of the so-called organometallic synthesis method used to access NiFe NPs of different chemical orders and structures.

The structural evolution of these NPs as a function of their environment (deposition on a silica support and/or exposure to air/ H_2) was studied in order to know their surface state under conditions close to those of catalytic applications.

Catalytic tests of xylose hydrogenation into xylitol were carried out with the NPs supported on silica, in two different solvents, water and a deep eutectic solvent (DES). They led to results comparable to the literature data, with in particular the highest catalytic activity obtained for the NPs of Ni2Fe1 composition. The same composition/activity relationship was observed in electro-oxidation of water.

This work has demonstrated that the association of the two non-noble metals Ni and Fe within bimetallic nanoparticles can lead to catalytic performances in xylose hydrogenation and in water electro-oxidation comparable to those of usual catalysts, taking advantage of a synergy effect between the two metals.

Résumé

A travers l'utilisation de ressources dites renouvelables (biomasse, eau) et le développement de « nanocatalyseurs » permettant l'amélioration des performances catalytiques, deux applications ont été étudiées dans ce projet : (1) l'hydrogénation des sucres en polyols, en particulier l'hydrogénation sélective du xylose en xylitol, molécule d'intérêt dans l'industrie principalement agroalimentaire en tant qu'édulcorant ; et (2) l'électrolyse de l'eau pour la formation de dihydrogène, en particulier la réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène, étape limitante du processus de scission de l'eau. A cette fin, nous avons considéré la synthèse de nanocatalyseurs modèles consistant en des nanoparticules (NPs) bimétalliques à base de Ni et de Fe, dans l'objectif de remplacer les catalyseurs de métaux nobles (Ru, Pd, Ir, etc.) faisant actuellement référence pour ces applications.

Selon une approche organométallique, permettant le contrôle des paramètres physicochimiques des NPs (taille, composition, ordre chimique, structure), différents systèmes de NPs bimétalliques NiFe ont été développés en variant les paramètres de synthèse (nature du précurseur, nature du solvant, absence/présence d'un stabilisant additionnel, température). Ainsi, des NPs quasi sphériques de petites tailles (1,5 – 3,5 nm) et dispersables en solution organique ou aqueuse ont été obtenues pour trois compositions en métaux : Ni1Fe1, Ni2Fe1, Ni1Fe9, avec des arrangements atomiques particuliers. Une ségrégation partielle des deux métaux est observée pour les NPs de compositions Ni1Fe1 et Ni2Fe1, synthétisé à l'aide des précurseurs $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$, et $Ni(COD)_2$, avec une position du Fe en surface et du Ni (cfc) au cœur, imputable en partie à la différence de cinétiques de décomposition/réduction des précurseurs métalliques utilisés. Pour la composition Ni1Fe9 synthétisée à partir des mêmes précurseurs métalliques, des NPs alliage sont formées, adoptant un arrangement polytétraédrique, habituellement rencontré pour des NPs monométalliques de Fe et de Co. Un alliage de même arrangement est obtenu pour des NPs Ni1Fe1 en changeant le précurseur de fer par le complexe $[Fe(NPh_2)_2]_2$. Toutefois, dans des conditions plus drastiques (élévation de la température, durée, agitation), ce sont des NPs Ni1Fe1 d'alliage cfc qui sont obtenues, de plus grande taille ($\approx 10nm$) et organisées en superstructures. Cette diversité de systèmes démontre la richesse de la méthode de synthèse dite organométallique utilisée pour accéder à des NPs NiFe de différents ordres chimiques et structures.

L'évolution structurale de ces NPs en fonction de leur environnement (dépôt sur un support de silice et/ou exposition à l'air/ H_2) a été étudiée afin de connaître leur état de surface dans des conditions proches de celles des applications catalytiques.

Les tests catalytiques d'hydrogénation du xylose en xylitol ont été menés avec les NPs supportées sur silice, dans deux solvants différents, l'eau et un solvant eutectique profond (DES). Ils ont conduit à des résultats comparables aux données de la littérature, avec notamment l'activité catalytique la plus élevée obtenue pour les NPs bimétalliques de composition Ni2Fe1. La même relation composition/activité a été observée en électro-oxydation de l'eau.

Ce travail a démontré qu'associer les deux métaux non-nobles que sont le Ni et le Fe au sein de NPs bimétalliques peut conduire à des performances catalytiques en hydrogénation du xylose et en électro-oxydation de l'eau comparables à celles de catalyseurs usuels, profitant d'un effet de synergie entre les deux métaux.