



**HAL**  
open science

# Synthèse rationnelle et caractérisation de nanocatalyseurs Cu et Cu@ZnO pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>

Sonia Hadaoui

► **To cite this version:**

Sonia Hadaoui. Synthèse rationnelle et caractérisation de nanocatalyseurs Cu et Cu@ZnO pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Chimie inorganique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS141 . tel-04924803

**HAL Id: tel-04924803**

**<https://theses.hal.science/tel-04924803v1>**

Submitted on 1 Feb 2025

**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.



χ Physique  
χ Analytique  
Paris Centre  
ED 388



# Sorbonne Université

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED388)

*Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement (LCPMR)*

*Laboratoire De la Molécule au Nano-objet : Réactivité, Interactions et Spectroscopies (MONARIS)*

---

## Synthèse rationnelle et caractérisation de nanocatalyseurs Cu et Cu@ZnO pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>

---

**Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique de Sorbonne Université**

Présentée et soutenue par :  
Sonia HADAoui

Dirigée par Dr. Ahmed NAITABDI et Pr. Alexa COURTy

Soutenue le 31 janvier 2023, devant un jury composé de :

Sophie CASSAIGNON	Professeure, Sorbonne Université, Paris	Présidente du jury
Arnaud BRIOUDE	Professeur, Université de Lyon	Rapporteur
Éric MARCEAU	Maitre de Conférences, Université de Lille	Rapporteur
Héloïse TISSOT	Chargée de Recherche, Université de Lille	Examinatrice
Franck MORFIN	Ingénieur de Recherche, IRCELYON, Lyon	Invité
Laurent PICCOLO	Directeur de Recherche, IRCELYON, Lyon	Invité
Ahmed NAITABDI	Maitre de Conférences, Sorbonne Université, Paris	Directeur de thèse
Alexa COURTy	Professeure, Sorbonne Université, Paris	Co-Directrice de thèse



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury, Pr Arnaud BRIOUDE (LMI, Université de Lyon 1), Dr Éric MARCEAU (UCCS, Université de Lille), Dr Héloïse TISSOT (UCCS, Université de Lille) et Pr Sophie CASSAIGNON (LCMCP, Sorbonne Université) d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail de thèse.

Je remercie tout d'abord Dr Richard TAIEB et Pr Christophe PETIT pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs, le LCP-MR (Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement) et le MONARIS (De la MOlécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies)

Je remercie mes directeurs de thèse, Dr Ahmed NAITABDI au LCP-MR et Pr Alexa Courty au MONARIS pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre cette thèse, pour leur patience, leur soutien et les conseils qu'ils ont su me donner.

Je souhaite aussi transmettre mes remerciements aux personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de collaborer durant cette thèse. Je tiens donc à remercier, au sein de mes laboratoires, Rabah BENBALAGH (LCP-MR, SU), Regis VACHERESSE (LCP-MR, SU), Imad ARFAOUI (MONARIS, SU), Nicolas GOUBET (MONARIS, SU), Benoît TREMBLAY (MONARIS, SU) et Anh-Tu NGO (MONARIS, SU).

Je tiens aussi à remercier Marie HERVE (INSP, SU), François DEBONTRIDDER (INSP, SU), Pascal DAVID (INSP, SU) et Tristan CREN (INSP, SU) pour leur précieuse aide concernant les expériences de STM-LT. Je remercie Michaël WALLS (LPS, Université Paris-SUD) et Sandra CASALE (LRS, SU) pour les caractérisations STEM HAADF-EELS et HR-TEM EDX respectivement.

Je souhaite aussi remercier très chaleureusement Laurent PICCOLO (CATREN, IRCELYON) et Franck MORFIN (ING, IRCELYON) pour m'avoir accueilli lors des expériences de catalyse et de leur implication dans cette partie du projet.

Pour continuer, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et qui ont partagé mon quotidien durant ces 3 années, à commencer par mes collègues et camarades du LCP-MR. Je tiens tout particulièrement à remercier David M., gestionnaire toujours à l'écoute

## *Remerciements*

---

et présent. Je remercie Christian V., Hugues R., Sorin C., Emmanuelle J., Patricia S., Loïc J., Jérôme P. et Marc S.

Je remercie aussi les doctorants du LCP-MR que j'ai pu côtoyer durant ces dernières années et qui ont été un véritable soutien et de magnifiques rencontres en particulier Dr Hina V., Dr Lucia P. R., Dr Stelios P. et Dr Alter Z. Je souhaite le meilleur et bon courage à la génération suivante, en particulier Reza M., Morgane B., Nicolas V. et Bastien L.

Enfin je remercie Nathalie CAPRON pour m'avoir donné goût à la chimie, la recherche et pour avoir été un véritable soutien indéfectible et ce depuis près d'une décennie désormais. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir fait confiance aussi bien professionnellement que d'un point vue personnel.

Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire MoNaRIS avec qui j'ai partagé quatre années marquées de moments de convivialité et de partage. Je remercie particulièrement Mylène pour sa générosité sans fin et Patrice dont le soutien, la bonne humeur et l'aide qu'ils fournissent tous deux au quotidien permettent d'aborder la vie du laboratoire avec sérénité. Je remercie chaleureusement Nicolas G., Imad A., Caroline S., Adrien G., Hervé P., Yann B., Benoît T., Assia H., Garry R. et Thierry S. pour leur bienveillance et leur accueil chaleureux. Je remercie mes camarades doctorants, passés et présents, pour avoir été là aussi bien dans les bons moments que dans les périodes compliquées en particulier Suyeon L., Liyan O., Yinan F., Zohreh S., Sakina M., Baptiste R., Sathapana C., Rosalba J. M. Arthur M., Mario A. G., et José Mourinho. Je leur souhaite le meilleur pour la suite et bon courage ainsi qu'à Yuxuan Z. Elise C., Nada K., Tiphaine G., et Charles V.

J'en profite pour remercier de nouveau la Pr Alexa COURTY avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec. Merci pour m'avoir accueilli dès le master et pour m'avoir apporté un environnement dans lequel j'ai pu véritablement m'épanouir scientifiquement. Merci pour les longues discussions enrichissantes et les précieux conseils partagés.

Pour conclure je souhaite remercier mes proches à commencer par ma famille de cœur Ophélie R. dit Dupont, Rebecca C. ainsi que les membres de la A-Team : Aurélie P. et Dr Cheriehan H. Merci pour les bons délires et les galères partagées.

Je conclus par quelques mots qui ne sauront pas exprimer à sa juste valeur la profonde reconnaissance et gratitude que je porte à ma famille ; merci à mes parents qui ont beaucoup sacrifié pour offrir à leurs enfants, Rachid, Malika, Jamila et moi-même, toutes les opportunités possibles et bien plus encore. Je tiens à remercier tout particulièrement ma sœur Malika pour m'avoir épaulé dans les moments les plus difficiles.

*Merci à tou-te-s.*

# Liste des abréviations

---

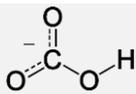
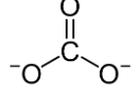
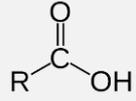
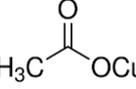
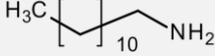
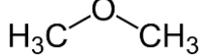
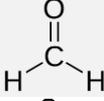
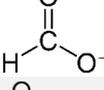
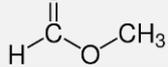
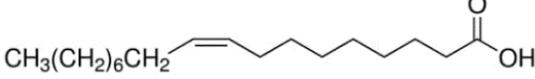
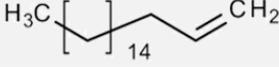
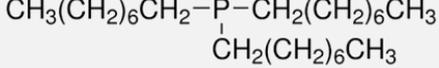
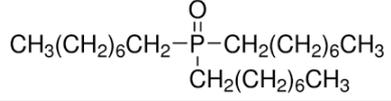
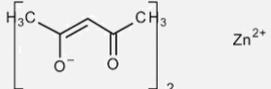
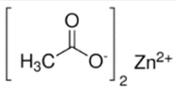
<b>acac</b>	acétylacétonate
<b>AOT</b>	Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate
<b>AS</b>	Agent surfactant
<b>CCD</b>	Charge coupled device
<b>cfc</b>	Cubique faces centrées
<b>CNT</b>	Théorie Classique de Nucléation
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Carbonate
<b>DDA</b>	Dodécylamine
<b>DDT</b>	Dodécanthiol
<b>DME</b>	Diméthyléther
<b>DOE</b>	Dioctyl ether
<b>E<sub>c</sub></b>	Energie cinétique
<b>E<sub>L</sub></b>	Energie de liaison
<b>EDL</b>	Double Couche Electique
<b>EDX</b>	Spectroscopie de rayon X de perte d'energie
<b>EELS</b>	Spectroscopie de perte d'energie électronique
<b>EL</b>	Energie de liaison
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>FA</b>	Acide formique
<b>Fad</b>	Formaldéhyde
<b>fft</b>	Transformation de Fourier rapide
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>FWHM</b>	Largeur à mi-hauteur
<b>g-ZnO</b>	Structure graphitique de ZnO
<b>H<sub>2</sub>CO</b>	Formaldéhyde
<b>H<sub>3</sub>CO<sup>-</sup></b>	Méthoxy
<b>HCO</b>	Formyle
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Bicarbonate
<b>HCOO<sup>-</sup></b>	Formiate

---

*Liste des abréviations*

<b>HR-MET</b>	Microscopie électronique à transmission haute résolution
<b>HSAB</b>	Théorie hard soft acid base
<b>LEED</b>	Diffraction d'électrons lents
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>MET</b>	Microscopie électronique à transmission
<b>MF</b>	Formiate de méthyle
<b>MTP</b>	Particules Multi-Maillées
<b>NP</b>	Nanoparticules
<b>OA</b>	Acide oléïque
<b>OAc</b>	Acétate
<b>COOH</b>	Carboxyle
<b>ODA</b>	Octadécylamine
<b>oDCB</b>	Ortho-dichlorobenzène
<b>ODE</b>	Octadécène
<b>OLA</b>	Oleylamine
<b>rpm</b>	Rotations par minute
<b>RPS</b>	Raisonnement Plasmonique de Surface
<b>RT</b>	Température ambiante
<b>r-WGSR</b>	Réaction inverse de la WGSR
<b>SAED</b>	Diffraction électronique à sélection d'aire
<b>SCP</b>	Particules monocristallines
<b>STEM</b>	Microscopie électronique à transmission par balayage
<b>STM</b>	Microscopie à effet tunnel
<b>TBAB</b>	Bromure de tetrabutyl ammonium
<b>TkOAB</b>	Bromure de tetrakis octylammonium
<b>TOAB</b>	Bromure de tetraoctyl ammonium
<b>TOP</b>	Trioctylphosphine
<b>TOPO</b>	Trioctylphosphine oxyde
<b>UHV</b>	Haut vide
<b>vdW</b>	van der Waals
<b>WGSR</b>	Réaction de water gas shift
<b>wtz</b>	Wurtzite
<b>XPS</b>	Spectroscopie de photoémission de rayon X
<b>μGC</b>	Micro chromatographie en phase gaz

# Liste des structures chimiques

Molécule	Structure
Bicarbonate	
Carbonate	
Carboxyle	
CuOAc	
DDA	
DME	
Formaldehyde	
Formiate	
Méthyle formiate	
OA	
ODE	
OLA	
TOP	
TOPO	
Zn(acac) <sub>2</sub>	
Zn(OAc) <sub>2</sub>	



# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>3</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES STRUCTURES CHIMIQUES .....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>13</b>
<b>NANOPARTICULES, PRINCIPES GENERAUX ET INTRODUCTION.....</b>	<b>19</b>
1. LES NANOMATERIAUX DANS L'HISTOIRE.....	21
1.1. <i>De l'antiquité au XIXème siècle .....</i>	<i>21</i>
1.2. <i>XIXème siècle : la naissance du concept de nanotechnologie et nanomatériaux.....</i>	<i>23</i>
2. PROPRIETES D'INTERETS .....	25
2.1. <i>Propriétés optiques.....</i>	<i>25</i>
2.2. <i>Propriétés catalytiques.....</i>	<i>27</i>
3. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES METALLIQUES .....	31
3.1. <i>Approche Top-Down.....</i>	<i>32</i>
3.1.1. Voie physique.....	32
3.1.2. Voie chimique .....	33
3.2. <i>Approche Bottom-Up.....</i>	<i>34</i>
3.2.1. Synthèse en phase gaz .....	34
3.2.2. Synthèse en phase liquide .....	35
3.2.2.1. Principes généraux .....	35
a. Nucléation homogène et modèle de LaMer - Dinegar .....	35
b. Croissance et contrôle des cinétiques de réduction, nucléation et diffusion .....	39
Les limites du modèle classique de croissance et attachement orienté .....	40
Contrôle de cristallinité au cours de la croissance .....	42
Contrôle de morphologie au cours de la croissance et influence des ligands.....	45
c. Mûrissement d'Ostwald .....	46
d. Stabilité des nanoparticules .....	47
e. Lavage des nanoparticules .....	49
3.2.2.2. Différentes méthodes de synthèses .....	49
a. Synthèse par transfert de phase liquide-liquide.....	49
b. Synthèse par micelles .....	50
c. Synthèse polyol .....	51
d. Réduction chimique de sels métalliques et complexes organométalliques .....	52
e. Décomposition thermique.....	53
3.3. <i>Synthèse de nanoparticules bimétalliques .....</i>	<i>54</i>
3.3.1. Généralités.....	54

3.3.2.	Co-réduction et décomposition thermique .....	57
3.3.2.1.	Injection à chaud et séparation temporelle .....	58
3.3.3.	Remplacement galvanique .....	58
3.3.4.	Synthèse par germination.....	59
3.4.	<i>Particularités liées à la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques</i> .....	60
4.	CU-ZNO CATALYSEUR POUR L'HYDROGENATION DU CO <sub>2</sub> EN METHANOL.....	60
5.	PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	64
5.1.	<i>Microscopies électroniques</i> .....	64
5.1.1.	Microscopie Électronique par Transmission (MET) .....	64
5.1.2.	Microscopie Électronique par Balayage (MEB).....	66
5.2.	<i>Microscopie par effet Tunnel</i> .....	68
5.3.	<i>Spectroscopie de photoémission des rayons X</i> .....	70
6.	CONCLUSION .....	75
7.	REFERENCES .....	76
<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE CUIVRE .....</b>		<b>89</b>
2.	LES NANOPARTICULES DE CUIVRE DANS LA LITTERATURE : SYNTHESE ET APPLICATIONS.....	91
2.1.	<i>Généralités</i> .....	91
2.2.	<i>Etat de l'art du contrôle de forme des nanoparticules de cuivre par voie chimique</i> ....	91
2.3.	<i>Applications des nanoparticules de cuivre en catalyse</i> .....	101
3.	SYNTHESE DES NPS DE CU CUBIQUES AVEC LE PRECURSEUR DE CU(I)BR .....	102
3.1.	<i>Protocole de synthèse avec contrôle de chauffage</i> .....	102
3.2.	<i>Caractérisation chimique et structurale des nanoparticules</i> .....	104
3.3.	<i>Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux</i> .....	106
3.3.1.	Effet de la température de réaction .....	107
3.3.2.	Effet de la durée de réaction .....	110
3.3.3.	Effet de la concentration en trioctylphosphine oxyde (TOPO) .....	115
3.3.3.1.	Substitution de la trioctylphosphine oxyde (TOPO) par la trioctylphosphine (TOP) ..	117
3.3.4.	Effet de la nature du solvant .....	119
3.3.5.	Effet du précurseur de cuivre (I) .....	126
3.3.5.1.	Effet de la nature de l'halogène Cu(I)X, X = Br ou Cl .....	126
3.3.5.2.	Comparaison entre CuX (X = halogène) et Cu(OAc) .....	128
3.3.6.	Effet de la vitesse de montée en température .....	130
4.	SYNTHESE DES NPS DE CU QUASI-SPHERIQUES AVEC LE PRECURSEUR DE CU(I)(OAC).....	132
4.1.	<i>Protocole de synthèse</i> .....	133
4.2.	<i>Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux</i> .....	133
4.2.1.	Effet de la durée de réaction .....	134
4.2.2.	Influence de la trioctylphosphine (TOP) sur la morphologie des nanoparticules .....	137
4.2.2.1.	Caractérisation de la surface des NPs élaborées avec la trioctylphosphine (TOP) .....	140
4.2.2.2.	Substitution de la trioctylphosphine (TOP) par la trioctylphosphine oxyde (TOPO) ..	142

5.	CONCLUSION .....	144
6.	RÉFÉRENCES .....	149
<b>SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES CU@ZNO .....</b>		<b>157</b>
1.	LES NANOPARTICULES DE CU – ZNO DANS LA LITTÉRATURE .....	159
2.	SYNTHÈSE DES NPs DE CU@ZNO A PARTIR DES GERMES DE CU CUBIQUES .....	162
2.1.	<i>Protocole de synthèse</i> .....	162
2.2.	<i>Vers un contrôle de la croissance de ZnO : Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux</i> .....	163
2.2.1.	Influence de la durée du temps de réaction .....	163
2.2.2.	Effet de la concentration en TOP .....	170
2.2.2.1.	Substitution de la trioctylphosphine (TOP) par la trioctylphosphine oxyde (TOPO)..	172
2.2.3.	Effet de la nature du précurseur de zinc .....	176
2.3.	<i>Caractérisation de l'interface Cu/ZnO</i> .....	177
3.	SYNTHÈSE DES NPs DE CU@ZNO A PARTIR DES GERMES DE CU QUASI-SPHÉRIQUES.....	182
3.1.	<i>Protocole de synthèse</i> .....	183
3.2.	<i>Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux</i> .....	183
3.2.1.	Influence du temps de réaction $t_{\text{reac}}$ .....	183
3.2.2.	Effet de la concentration en trioctylphosphine (TOP).....	193
3.2.2.1.	Substitution de la trioctylphosphine (TOP) par la trioctylphosphine oxyde (TOPO)..	195
3.2.3.	Effet de la concentration en Zn(acac) <sub>2</sub> .....	196
4.	CONCLUSION .....	198
5.	REFERENCES .....	199
<b>REACTIVITÉ DES NANOCATALYSEURS : SUIVI <i>IN SITU</i> DE LA RÉACTION D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DU CO<sub>2</sub> .....</b>		<b>203</b>
1.	HYDROGÉNATION DU CO <sub>2</sub> ET SÉLECTIVITÉ.....	205
2.	PRÉPARATION DES NANOCATALYSEURS CU@ZNO NPs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	208
2.1.	<i>Préparation du support alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	208
2.2.	<i>Élaboration des nanocatalyseurs</i> .....	208
2.2.1.	Caractérisation par XPS des ligands à la surface des nanoparticules Cu@ZnO .....	209
2.2.2.	Vieillessement des NPs en présence d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	211
2.2.3.	Stabilité thermique des nanoparticules .....	211
3.	TESTS CATALYTIQUES POUR L'HYDROGÉNATION DU CO <sub>2</sub> .....	213
3.1.	<i>Présentation du montage expérimental</i> .....	213
3.2.	<i>Description des tests catalytiques</i> .....	214
3.2.1.	Méthode d'acquisition des données.....	214
3.2.2.	Calcul de la conversion, de la sélectivité et du rendement.....	215
3.3.	<i>Tests catalytiques</i> .....	216
3.4.	<i>Caractérisation post-synthèse</i> .....	224

4.	CONCLUSION .....	227
5.	REFERENCES .....	228
<b>ELABORATION ET CARACTERISATION DU CATALYSEUR MODELE ZNO/CU(111) : REACTIVITE ET DYNAMISME STRUCTURAL.....</b>		<b>237</b>
1.	INTRODUCTION ET CONSIDERATIONS GENERALES .....	239
1.1.	<i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : le catalyseur industriel état de l'art.....</i>	<i>239</i>
2.	ELABORATION DES CATALYSEURS MODELES ZNO/CU(111) .....	244
2.1.	<i>ZnO : structures cristallines et couches minces .....</i>	<i>244</i>
2.1.1.	Structures cristallines de ZnO .....	244
2.1.1.1.	Plans polaires et reconstructions de surfaces .....	245
a.	Le cas du plan polaire Zn-(0001) .....	246
2.1.2.	Couches ultraminces de ZnO .....	247
2.2.	<i>Préparation des couches ultraminces de ZnO sur Cu (111) .....</i>	<i>248</i>
2.2.1.	Préparation de la surface de Cu(111) .....	248
2.2.2.	Dépôt des couches ultraminces de ZnO .....	250
2.3.	<i>Caractérisation des catalyseurs modèles de différentes épaisseurs .....</i>	<i>250</i>
2.3.1.	Structure typique de couche d'épaisseur de ZnO inférieure à 4 ML .....	250
2.3.2.	Structure typique de couche d'épaisseur de ZnO supérieur à 4 ML .....	251
2.3.3.	Etat d'oxydation du zinc dans les films ultraminces et nature de l'interface Cu-ZnO en fonction de l'épaisseur. ....	252
3.	ETUDE DE LA REACTIVITE ET DE LA STRUCTURE DES CATALYSEURS ZNO/CU(111).....	254
3.1.	<i>Suivi de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> par XPS : influence de l'épaisseur .....</i>	<i>254</i>
3.1.1.	Formation d'espèces chimiques de surface sur le film épais de ZnO (6,8 ML) à différentes expositions .....	255
3.2.	<i>Exposition au mélange réactionnel (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) : influence de l'épaisseur du film mince de ZnO sur la nature des espèces adsorbées .....</i>	<i>261</i>
3.3.	<i>Evolution structurale des films durant leur exposition aux gaz réactionnels et aux différentes températures.....</i>	<i>267</i>
4.	CONCLUSION .....	271
5.	REFERENCES .....	273
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>279</b>
<b>RESUME - ABSTRACT .....</b>		<b>284</b>

# Introduction Générale

Depuis plusieurs décennies, le domaine des nanomatériaux connaît un véritable essor auprès de la communauté scientifique. Ces matériaux, en raison de leur dimension nanométrique, ouvrent en effet la voie à de nouvelles propriétés physico-chimiques qui diffèrent de leurs homologues massifs ou encore offrent l'amélioration de propriétés déjà existantes. De ce fait, ils se sont très rapidement imposés dans un grand nombre de domaines et systèmes d'applications tels que le photovoltaïque, l'optoélectronique, la spintronique, le stockage magnétique de l'information, l'imagerie médicale, l'administration de médicament (*drug delivery en anglais*) et dans le cas de ce travail de thèse, la catalyse.

En effet, l'utilisation de nanomatériaux pour la catalyse débute par un constat simple : en réduisant la taille des catalyseurs, à masse égale, nous augmentons fortement la surface exposée et accessible aux réactifs – ou surface spécifique – et ainsi la proportion d'atomes constituant des sites de sous-coordination (faces, arêtes et sommets pour le cas de nanoparticules) très actifs d'un point de vue catalytique.

Aujourd'hui, face aux coûts élevés liés à la raréfaction des métaux nobles historiquement utilisés en catalyse tels que le platine, le palladium, le rhodium et l'iridium ; les métaux de transition ayant une abondance naturelle plus importante apportent une alternative prometteuse. C'est notamment le cas de l'or, de l'argent et du cuivre qui présentent en plus de leurs propriétés catalytiques, une activité plasmonique (oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique) dans le visible, lorsqu'ils sont à l'échelle nanométrique, permettant d'accroître leur activité catalytique.

Ces décennies de développement et d'étude de ces nano-objets ont permis le développement de nombreuses voies de fabrications notamment la voie chimique permettant un contrôle fin de la taille, de la forme, de la cristallinité et de la composition de ces nano-objets ; ce qui permet leur utilisation dans des applications spécifiques et ciblées aussi bien dans la recherche fondamentale, que plus appliquée et

industrielle. Cependant, l'étude de ces nano-objets selon certains aspects reste encore limitée. Par exemple, les mécanismes de formation des nanoparticules, la nature de l'état de surface de ces dernières, la nature des molécules adsorbées à leur surface ou encore l'évolution des nanoparticules dans le temps ou durant leurs expositions à certaines conditions demeurent des points de questionnements majeurs dans le domaine des nanomatériaux.

Ainsi, c'est dans ce cadre que se situe le projet de recherche doctoral présenté dans ce manuscrit de thèse intitulé « *Synthèse rationnelle et caractérisation de nanocatalyseurs Cu et Cu@ZnO pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>* ». Ce projet doctoral, financé par l'Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre - ED 388, a été réalisé aux seins de deux laboratoires à Sorbonne Université sous la direction conjointe de Dr. Ahmed Naitabdi et de Pr. Alexa Courty.

Le premier laboratoire de rattachement est le Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (LCP-MR, UMR 7614) actuellement dirigé par Dr. Richard TAIEB. L'équipe d'accueil au sein du LCP-MR dirigée par Pr. François Rochet et dont la supervision durant ce projet a été réalisée par Dr. Ahmed Naitabdi, a pour thématique de recherche l'étude de Surfaces fonctionnalisées et environnementales. L'équipe dispose d'une expertise en photoémission et sur l'étude et la caractérisation de surfaces et interfaces complexes ainsi que la caractérisation de surface de nano-objets par spectroscopie de photoémission X et microscopie à effet tunnel.

Le second laboratoire d'accueil, le laboratoire de la MOlécule aux NAno-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies (MONARIS, UMR 8233) est actuellement dirigé par Pr. Christophe Petit. Ses thématiques portent principalement sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation de nano-objets – de l'atome à aux super-cristaux de nanoparticules en passant par les molécules – pour une meilleure compréhension de l'organisation, de la dynamique et la réactivité de la matière.

L'équipe d'accueil NAnomatériaux et matériaux nano-structurés : Réactivité, Caractérisation et spectroscopies (NARCOS) est dirigée par les Pr. Alexa Courty et Ludovic Bellot-Gurlet. Les axes de recherches sont principalement la synthèse de nanomatériaux de tailles, formes et composition contrôlées ; l'étude de leur réactivité ; la compréhension et le contrôle de leurs propriétés dans une large gamme de domaines d'applications tels que l'énergie, la plasmonique, la catalyse, le magnétisme ou encore

le patrimoine. Ainsi, ce projet de thèse sous la supervision de la Pr. Alexa Courty a pu bénéficier d'une expertise dans la synthèse rationnelle par voie chimique de nanoparticules plasmoniques et leurs caractérisations chimique et structurale par microscopies électroniques et spectroscopie optique.

De fait, comme le laissent paraître ces descriptifs succincts des deux laboratoires d'encadrement, il existe une véritable synergie dans les thématiques et expertises développées par ces deux équipes. Ce projet a donc pour vocation globale de proposer une méthodologie couplant la chimie de synthèse inorganique et la science des surfaces pour l'élaboration de systèmes fonctionnalisés et fonctionnels « sur mesure » pour une application ciblée et optimisée : l'étude du système Cu-ZnO, catalyseur état de l'art pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en une molécule d'intérêt qui est le méthanol. En effet, avec la croissance préoccupante des émissions de gaz à effet de serre depuis le début de l'ère industrielle, la capture, la séquestration et la conversion du CO<sub>2</sub> est l'un des enjeux environnementaux, économiques et sociétaux auxquels doit faire face la communauté scientifique. Sa conversion chimique est particulièrement intéressante car elle permet la production de molécules à valeurs ajoutées telles que le méthanol. Le méthanol est en effet utile en tant que vecteur chimique de l'énergie mais aussi comme brique de base pour de nombreuses réactions chimiques.

Ainsi, du fait de l'importance économique et environnementale que soulève ce système catalytique, ce dernier a très largement été étudié dans la littérature dans le but d'en comprendre aussi bien les mécanismes réactionnels que les phénomènes de vieillissement et de désactivation. Cette dernière décennie, une tendance se dégageant au sein de la littérature met en évidence le rôle majeur des sites interfaciaux entre la surface des nanoparticules (NPs) de cuivre et l'oxyde de zinc dans le contrôle de la sélectivité de la réaction d'hydrogénation en en méthanol. L'étude de ces sites interfaciaux reste difficile d'accès à la fois de par la complexité de la structure des catalyseurs réels et de la difficulté à contrôler la nature et la quantité de sites interfaciaux au cours de l'élaboration des nanocatalyseurs.

Ce travail de thèse a donc l'ambition de mener à l'élaboration de nanocatalyseurs analogues par voies colloïdales avec i) un contrôle des paramètres structuraux – de cristallinité, de forme et de taille – des NPs de cuivre et, ii) un contrôle

de la croissance de NPs d'oxyde de zinc sur ces dernières et ainsi donc, un contrôle de la nature et du nombre de sites interfaciaux Cu – ZnO par NP. Ce contrôle fin de la structure des nanocatalyseurs permettra ainsi de sonder pour la première fois l'influence des paramètres structuraux des NPs colloïdales de Cu-ZnO sur leur réactivité dans des conditions réalistes de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol.

Ces travaux, présentés dans ce manuscrit, sont rapportés en cinq chapitres dont le contenu est présenté ci-dessous :

- ❁ Le premier chapitre d'introduction présente les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes. Les principes théoriques de la synthèse de nanoparticules par voie chimique en phase liquide (ou synthèse colloïdale), les mécanismes de nucléation et de croissance sont définis et leur influence et leur contrôle des paramètres structuraux des nanoparticules (taille, forme et cristallinité) sont présentés.
- ❁ Le second chapitre porte sur la synthèse colloïdale des nanoparticules de cuivre. Les paramètres expérimentaux, permettant un contrôle de taille, morphologie et cristallinité sont présentés et leur influence croisée est discutée. Ces paramètres sont la température de réaction, le temps de réaction, la nature des précurseurs, la nature et concentration en surfactants.
- ❁ Le troisième chapitre présente la synthèse des nanoparticules (NPs) cœur-coquille de cuivre-oxyde de zinc (Cu@ZnO NPs) par méthode de germination. L'influence sur le mode de croissance de l'oxyde de zinc, sur la taille ainsi que sur la morphologie de la coquille d'oxyde de zinc, de différents paramètres expérimentaux est discutée. Nous nous sommes aussi intéressés au rôle de la nature des précurseurs, de la nature et de la concentration en surfactant ainsi que de la cristallinité des nanoparticules de cuivre sur la croissance des satellites d'oxyde de zinc.
- ❁ Le quatrième chapitre présente les premiers tests catalytiques *in situ* réalisés sur les nanocatalyseurs Cu@ZnO NPs /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisés dans ce travail de thèse dans les conditions réelles de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. L'influence de la morphologie et de la forme des NPs de Cu ainsi que l'influence de la nature de

l'interface Cu /ZnO sur l'activité catalytique des nanocatalyseurs sont présentées. Enfin, la caractérisation de la stabilité chimique, thermique et structurale dans le temps et l'évolution des nanoparticules après tests catalytiques sont discutées.



Enfin, le chapitre 5 porte sur une étude chimique et structurale menée par XPS et STM sur le système simplifié de type catalyseur model constitué de couches ultraminces de ZnO déposées sur des surfaces de Cuivre (111). Cette étude porte sur : i) l'influence de la morphologie et de l'épaisseur des couches ultraminces de ZnO sur le mécanisme réactionnel d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol ainsi que ii) l'évolution des films sous exposition aux gaz réactionnels et son impact sur les chemins réactionnels

Enfin, une conclusion générale résume les points majeurs des travaux menés durant ce projet de thèse. Il y est proposé un ensemble de perspectives pour compléter les études présentées dans ce travail ainsi que des perspectives à plus long termes concernant les possibles approfondissements et applications des nano-objets élaborés.



# Chapitre 1

---

## Nanoparticules, principes généraux et introduction

---

*Dans ce chapitre, nous présentons une introduction de quelques propriétés des nanomatériaux et du lien étroit entre ces dernières et la taille nanométrique des matériaux. En effet, la taille mais aussi la composition, la cristallinité, la forme, et enfin l'environnement de surface des nanoparticules peuvent jouer un rôle crucial sur leurs propriétés et ce, en particulier, dans le domaine de la catalyse. Les propriétés catalytiques sont en effet sensibles à la taille des NPs, à la nature des faces cristallines exposées ainsi qu'à la nature des molécules adsorbées à la surface.*

*Ainsi, il est nécessaire de pouvoir contrôler ces paramètres structuraux et chimiques au cours de la synthèse des NPs pour en optimiser les propriétés. Les méthodes de synthèse de nanomatériaux ont connu un véritable essor au cours de ces dernières décennies. Parmi les différentes méthodes de synthèse abordées dans ce chapitre d'introduction, la synthèse par voie chimique apparaît comme une solution idéale pour la synthèse de NPs de composition, cristallinité, forme et taille contrôlées. En effet, la synthèse par voie chimique offre la possibilité de contrôler les mécanismes de réduction, nucléation et croissance – qui sont décrits au sein de ce chapitre – en jouant sur des paramètres physico-chimiques expérimentaux parmi lesquels, la température de réaction ou encore la nature et la concentration des précurseurs métalliques et des agents stabilisants.*



## 1. Les nanomatériaux dans l'Histoire

Les nanomatériaux tels que nous les définissons aujourd'hui sont des objets dont au moins une de leurs dimensions est à l'échelle nanométrique, pouvant aller de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Il existe un grand nombre d'occurrences de nanomatériaux, nano-objets ou nano-structures dans la nature aussi bien dans le monde du vivant que dans le monde minéral. Nous pouvons citer par exemple, les nano structurations des ailes de papillons, *figure 1.1-A et B*, ou la formation de nanoparticules lors de la combustion de composés inorganiques tel que le magnésium (*figure 1.1-C*).

Cependant, l'Homme a aussi appris au cours de l'Histoire à s'approprier et à fabriquer ces objets aux propriétés si différentes de leurs homologues massifs. En effet, les premières traces d'élaborations et d'utilisations de nanomatériaux par l'Homme remontent à l'antiquité.

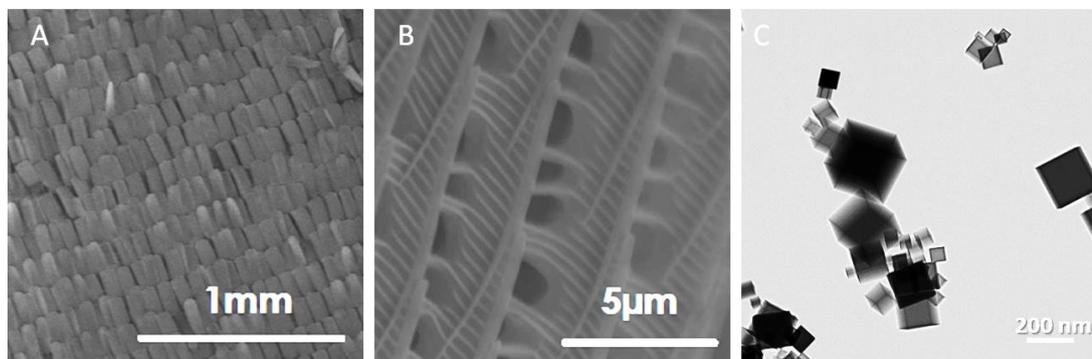


Figure 1. 1 : Clichés MEB des nano-structures constituant les ailes de papillons (A, B) ; Cliché MET de nanoparticules de MgO obtenues lors de la combustion de magnésium. Ces clichés de microscopies électroniques ont été réalisés au sein du laboratoire MoNaRIS dans le cadre d'un atelier de diffusion scientifique durant la Fêtes de la Science 2021.

### 1.1. De l'antiquité au XIXème siècle

C'est dès les XIV-XIIIème siècles avant l'ère commune (aec), qu'un procédé de fabrication de verres colorés par utilisation de nanoparticules métalliques voit le jour en Mésopotamie et en Egypte.<sup>1</sup> Les textes d'époques décrivant le procédé de formation des verres rouges opaques révèlent l'ajout de cuivre dans des verres qui

étaient fondus au sein de récipients clos et chauffés durant de longues durées. De plus, il était nécessaire de maintenir ces récipients clos durant le refroidissement des verres.<sup>1</sup> L'analyse de ces verres montre la présence de nanoparticules de cuivre métalliques et d'oxyde de cuivre (I) pouvant aller de 10 à 100 nm,<sup>1,2</sup> révélatrices de ces conditions très réductrices rapportées par les artisans mésopotamiens et nécessaires à la formation des particules de cuivre qui confèrent cette coloration rouge au verre (*figure 1.2*).



*Figure 1. 2 : A) photographie d'un fragment de verre rouge opaque de Mésopotamie datant de 1400 à 1200 aec. Exposé au Corning Museum of Glass (dimensions 3 x 5,8 cm) © The Corning Museum of Glass ; B) photographie d'une tablette en cunéiforme datant de la même époque exposée au British Museum, décrivant le procédé de formation des verres opaques ainsi que des rites entourant cette technique, attestant du caractère peu contrôlé de la méthode (dimensions 8,25 x 5.23 cm). © The Trustees of the British Museum.*

L'exemple le plus emblématique reste cependant la Coupe de Lycurgue, datant du IV<sup>ème</sup> siècle aec., connue en particulier pour ses propriétés de dichroïsme comme nous pouvons le voir en *figure 1.3-A et B*. Les différentes analyses chimiques<sup>3</sup> réalisées sur cette coupe romaine, apparaissant verte en lumière réfléchie et rouge en lumière transmise, présentent jusqu'à 1 %<sup>4</sup> de traces d'or et d'argent. L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET), en *figure 1.3-C*, et spectroscopie de perte d'énergie de rayon X (EDX) a pu mettre en évidence la présence de nanoparticules d'alliage d'or faiblement enrichies d'argent ; formées lors de la réduction d'ions d'or et d'argent par des sels d'antimoine généralement utilisés à cette époque dans les verres comme additif permettant l'opacification de ces derniers.<sup>5</sup> La Coupe de Lycurgue demeure à cette époque encore un objet d'exception, et cette coloration rouge observée en transmission due aux colloïdes d'or est rarement observée. L'origine de ces traces d'or et d'argent reste à ce jour encore inconnue et ne faisait pas partie du procédé rapporté par les textes d'époque. Ce qui démontre là encore une absence de contrôle quant à l'élaboration de ces nanoparticules.<sup>4</sup>



Figure 1.3 : Photographies de la Coupe de Lycurgue présentant des propriétés dichroïques : A) lorsque la coupe est éclairée par l'extérieure elle apparaît verte, cette coloration est due à la diffusion par les ions  $Ag^+$  de la lumière réfléchié ; B) lorsque la coupe est éclairée de l'intérieur, la lumière transmise apparaît rouge du fait de l'absorption due aux colloïdes d'or notamment. C) Cliché de MET d'une nanoparticule d'alliage or-argent présente dans un fragment de verre issu de la coupe.<sup>5</sup>

C'est aux alentours du XVIIème siècle que se démocratise la fabrication des verres colorés par des nanoparticules, notamment en Europe, avec le développement de procédés d'élaboration plus robustes décrits entre autre par Andreas Cassius.<sup>6</sup> Son ouvrage « *De Auro* » décrit le processus de fabrication du *Pourpre de Cassius* une solution de nanoparticules d'or obtenue en deux étapes : i) la formation d'ions Au (I) par dissolution d'or massif dans de l'eau régale, ii) la réduction de ces ions en or métallique par de l'étain.<sup>7</sup> Cette méthode de coloration a par la suite été largement exporté à d'autres civilisations et à d'autres applications telles que les céramiques d'Extrême-Orient du XVIII ème siècle (figure 1.4).



Figure 1.4 : Céramique élaborée au XVIIIe siècle durant la dynastie Qing en Chine. Il s'agit d'une céramique « Famille Rose » dont les œuvres sont marquées par l'utilisation de solutions colloïdales pour la coloration.

## 1.2. XIXème siècle : la naissance du concept de nanotechnologie et nanomatériaux

Un siècle plus tard, les colloïdes commencent à attirer davantage d'attention au sein de la communauté scientifique. C'est en 1857 que Michael Faraday, qui étudie alors les propriétés optiques de l'or sous différentes formes, propose le premier protocole de synthèse de nanoparticules rapporté dans la littérature. Il y discute le fait « *qu'une simple variation de la taille des particules [d'or] résulte en une variété de couleurs* ». <sup>8,9</sup>

En 1951, John Turkevich publie son protocole de synthèse de nanoparticules d'or en solution aqueuse, qui est aujourd'hui encore une méthode de synthèse très utilisée comme peut en attester le nombre de publications annuelles s'y référant ou utilisant cette méthode de synthèse au cours de ces cinquante dernières années, *figure 1.5*. <sup>10</sup>

Quelques années plus tard, en 1959 Richard Feynman aborde pour la première fois le concept de nanoscience au cours de sa très célèbre présentation orale « *There's Plenty of Room at the Bottom : An Invitation to Enter a New Field of Physics* » durant une conférence de l'American Physical Society. Feynman y discute sa vision du monde de l'infiniment petit et la possibilité de manipuler des objets à l'échelle nanométrique, atome par atome ou encore des molécules isolées et le champ des possibilités que cela pourrait ouvrir. <sup>11</sup>

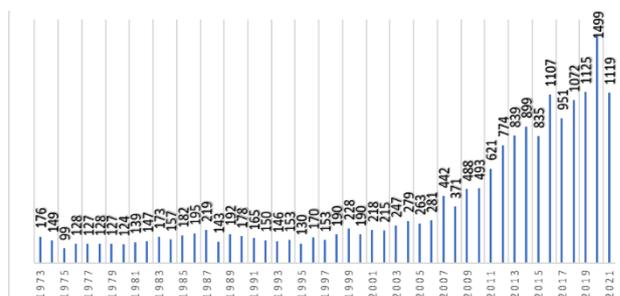


Figure 1. 5 : Nombre de publications par an qui font référence à Turkevich et/ou qui reproduisent cette synthèse de 1971 à 2021. Données obtenues avec Dimension, © 2022 Digital Science & Research Solutions, Inc.

Il faudra cependant attendre une trentaine d'années et le développement des microscopies à champ proche et plus généralement des nanotechnologies, dont le terme a été utilisé pour la première fois par Norio Taniguchi en 1974. <sup>12</sup> Ce sont ces nanotechnologies qui vont permettre l'essor des nanosciences dont les plus emblématiques sont : la Microscopie à Effet Tunnel développée en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer tous deux chercheurs à IBM, <sup>13</sup> et la Microscopie à Force Atomique inventée en 1986 par Gerd Binnig, Calvin Quate and Christoph Gerber. <sup>14</sup>

Ainsi depuis les années 1990, le domaine des nanomatériaux n'a cessé de croître, appuyé par le développement de technologies permettant la caractérisation des nano objets, leur manipulation ainsi que la caractérisation de leurs propriétés. Aussi, la synthèse de ces objets a fait l'objet de nombreuses études.

La suite de ce chapitre présente quelques propriétés des nanoparticules métalliques, l'importance des caractéristiques structurelles des NPs, telles que la tailles ou la morphologie, sur ces propriétés avant de présenter, d'un point de vue théorique, les différentes voies de synthèses de nanoparticules métalliques.

## **2. Propriétés d'intérêts**

### **2.1. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques des NPs métalliques, comme nous l'avons vu précédemment au cours de la *partie 1.1*, ont été les premières à s'illustrer dans l'Histoire et sont très différentes de leurs homologues massifs. Ces différences proviennent d'un effet de confinement quantique. En effet, dès lors qu'un objet présente au moins une de ses dimensions limitée à l'échelle du nanomètre, les différents états électroniques du matériau passent de continuum ou bandes à des états discrets et donc la possibilité d'avoir de nouveaux états d'énergie et de nouvelles transitions.

Les cases quantiques ou Quantum Dots (QDs) aujourd'hui utilisés dans de larges domaines d'applications du photovoltaïque à la photocatalyse en passant par leur utilisation comme diodes électroluminescentes, illustrent parfaitement ce phénomène de confinement. Plus la taille de ces semi-conducteurs se voit réduite plus la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction augmente.<sup>15</sup> Ainsi, pour un même matériau l'énergie du gap augmente lorsque la taille se réduit et il en est de même pour l'énergie des photons émis par fluorescence ; nous observons un déplacement vers le bleu de la lumière émise comme illustré en *figure 1.6*.<sup>16-19</sup>

On retrouve des effets similaires dans le cas des NPs métalliques plasmoniques. Certains métaux présentent, à l'échelle nanométrique, une forte interaction rayonnement-matière causant l'oscillation du nuage électronique de la nanoparticule sous l'effet d'un rayonnement.

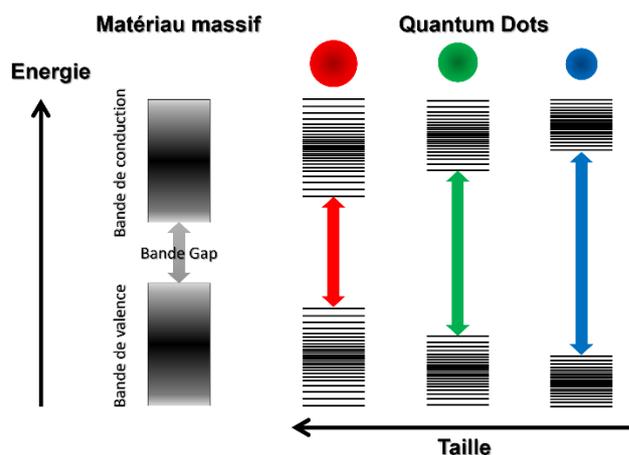


Figure 1. 6 : Schéma de l'influence de la taille des QDs sur l'ouverture de l'écart d'énergie entre l'état électronique occupé de plus haute énergie et l'état électronique inoccupé de plus basse énergie et donc la diminution de la longueur d'onde émise lors du retour à l'état fondamentale après excitation avec la diminution de la taille de la particule qui provoque donc un décalage vers le bleu de l'émission.

Lorsque la NP à une taille suffisamment inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident, le plasma de surface de la particule va osciller parallèlement au champ électrique de l'onde incidente que l'on appelle la résonance plasmonique de surface (RPS).<sup>20,21</sup> Il en résulte une forte absorption du rayonnement par la particule dans le domaine du visible dans le cas de l'or et de l'argent ainsi que du cuivre. La position, l'intensité et le nombre de bande dépendent de la composition de la particule, de sa taille, de sa morphologie et de la nature de son environnement chimique, c'est-à-dire, la nature du solvant et des ligands présents à la surface de la particule.<sup>22-29</sup>

La RPS connaît généralement deux voies de désexcitation, schématisées *figure 1.7-A*. La première, dite radiative, procède par l'émission de photons. Elle peut aussi s'accompagner de l'émission de phonons, dès lors, il s'agit de désexcitation dite thermique. La seconde voie non-radiative, quant à elle, concourt à la formation d'une paire électron-trou. Les électrons libres issus de ces paires sont qualifiés d'électrons chauds. Ces porteurs de charges très énergétiques peuvent par conséquent s'étendre au-delà de la distribution électronique d'équilibre de la nanoparticule. Ainsi, en présence d'un accepteur d'électron à proximité de la surface de la particule, le plasmon de surface de cette dernière peut se relaxer en transférant une partie de sa densité électronique à l'accepteur. Ce transfert permet de surmonter des barrières d'énergie dans le cadre de réaction chimique prenant place à la surface de la NP. On parle de catalyse assistée par plasmon, où les propriétés optiques concourent à l'amélioration des propriétés catalytiques des NPs métalliques que nous allons aborder maintenant.<sup>30-32</sup>

Comme l'illustre la *figure 1.7-B*, les caractéristiques spectrales de la RPS sont dépendantes de la taille, de la forme et de la nature chimique de la NP.

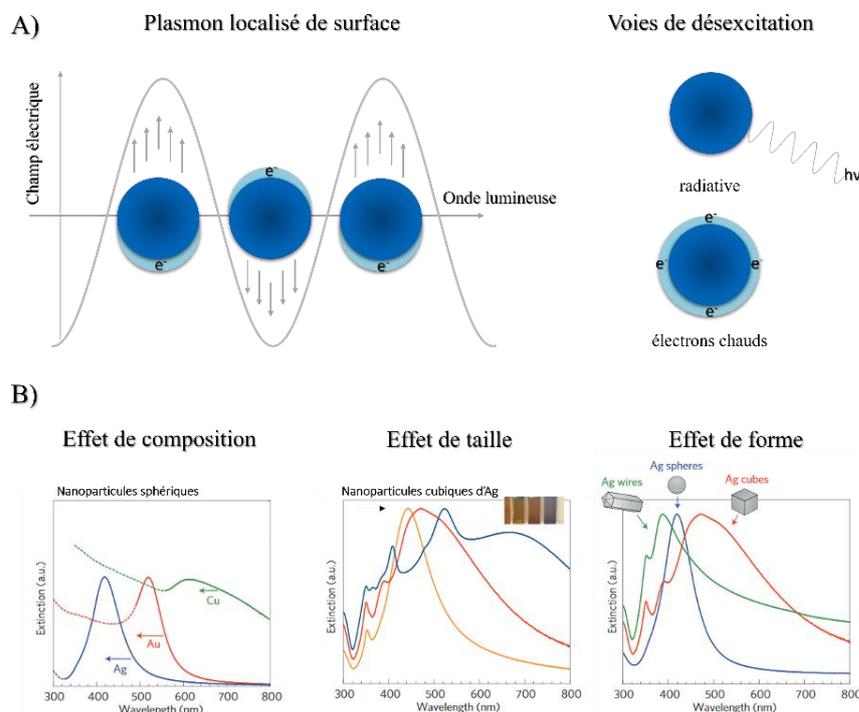


Figure 1. 7 : A) Schéma de la résonance plasmon prenant place lorsque le nuage électronique d'une particule oscille à une fréquence donnée sous l'action du champ électrique d'un rayonnement incident de longueur d'onde largement supérieur à la taille de la NP. Cette résonance est à l'origine d'une intense absorption pour cette longueur d'onde donnée dont la désexcitation se fait soit par voie radiative et l'émission de photons ou par voie non-radiative par la formation d'une paire électron-trou. B) Spectroscopie UV-visible de différentes NPs plasmoniques, avec de gauche à droite i) la mise en évidence de l'effet de la composition chimique sur le plasmon de surfaces de NPs sphériques d'Ag ( $38 \pm 12$  nm diamètre), Au ( $25 \pm 5$  nm) et Cu ( $133 \pm 23$  nm), les courbes en pointillés correspondent aux transitions interbandes ; ii) Spectres d'extinction normalisés mettant en évidence l'effet de taille sur le plasmon de surface de NPs de cubes d'Ag de  $56 \pm 8$  nm,  $79 \pm 13$  nm and  $129 \pm 7$  nm en orange, rouge et bleu respectivement ; iii) Spectres d'extinction normalisés mettant en évidence l'effet de forme sur le plasmon de surface de NPs d'Ag de différentes morphologies : nano-fil ( $90 \pm 12$  nm diamètre), cube ( $79 \pm 12$  nm) et sphère ( $38 \pm 12$  nm). Spectres UV tirés de la référence <sup>33</sup>

## 2.2. Propriétés catalytiques

Les métaux nobles tels que l'or et l'argent cités précédemment mais aussi et surtout le platine et le palladium, qui sont par définition très peu sensibles à leur environnement et très stables, ont durant très longtemps été utilisés comme catalyseurs hétérogènes. La nature électronique de ces métaux permet la mise à disposition de leur densité électronique afin d'accélérer des réactions chimiques en abaissant leurs énergies d'activation, *Fig.1.8*.<sup>34</sup> Ces métaux aux propriétés catalytiques importantes sont cependant peu abondants et donc très coûteux. Ainsi ? afin de rentabiliser leur

utilisation dans des procédés catalytiques, ils sont depuis quelques décennies utilisés sous forme ultra-divisée.<sup>35</sup>

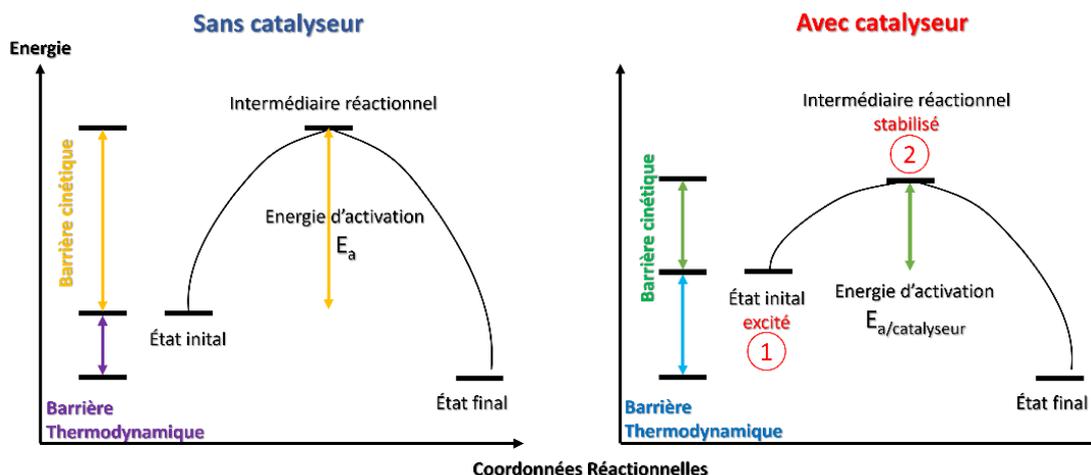


Figure 1. 8 : Schéma de l'effet d'un catalyseur sur l'abaissement des énergies d'activation par deux voies possibles : (1) l'augmentation de l'énergie de l'état initial et/ou (2) l'abaissement de l'énergie des états intermédiaires.

En effet, les réactions de catalyse, ici hétérogène, c'est-à-dire lorsque le catalyseur (solide dans le cas des NPs) et les réactifs (liquides ou gaz) sont sous différentes formes physiques, se produisent à l'interface de ces phases, c'est-à-dire à la surface du catalyseur. Cette dernière va pouvoir apporter des sites d'accroche pour les substrats impliqués dans la réaction. L'accroche, ou adsorption des molécules, va permettre soit d'abaisser les barrières d'énergies pour réaliser la réaction ou encore favoriser la stabilité d'intermédiaires réactionnels. De ce fait, plus nous disposons de sites de surface, plus l'activité catalytique sera meilleure.<sup>36-38</sup>

Full-Shell "Magic Number" Clusters	1	2	3	4	5
Number of shells	1	2	3	4	5
Number of atoms in cluster	M <sub>13</sub>	M <sub>55</sub>	M <sub>147</sub>	M <sub>309</sub>	M <sub>561</sub>
Percentage surface atoms	92%	76%	63%	52%	45%

Figure 1. 9 : Évolution de la proportion d'atomes de surface par rapport au nombre d'atomes total pour des clusters allant d'une monocouche atomique autour d'un atome central à 5 monocouches pour une structure de type hexagonale compacte, ce qui équivaut à des nanoparticules allant de 1,2 à 4,1 nm. Le nombre d'atomes de surface pour chaque monocouche n est obtenu par la formule  $10n^2+2$ , n étant le nombre de la monocouche.<sup>40</sup> Figure tirée de la référence<sup>39</sup>

Un second effet de la réduction de la taille des NPs est l'augmentation du nombre de défauts cristallins : plus une particule à une taille réduite, plus elle est facettée, et présente plus d'arêtes et de sommets comme le montre la *figure 1.10*.

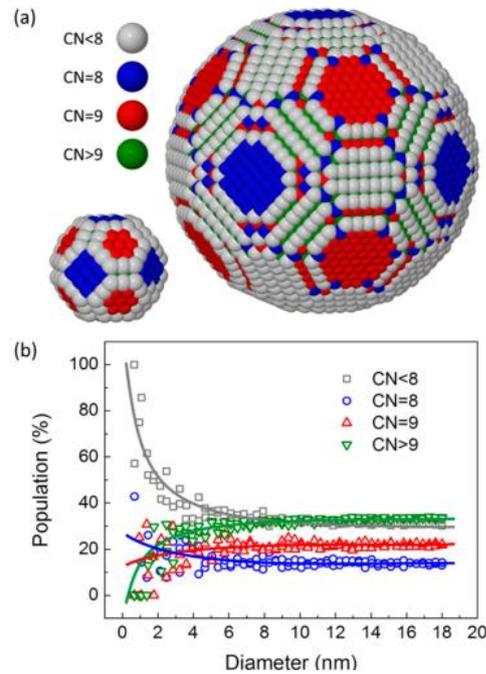


Figure 1. 10 : (a) Modélisation d'une NP de cuivre de morphologie quasi-sphérique indiquant la coordinence des atomes présents à la surface ; (b) Graphique représentant l'évolution des proportions d'atomes de surfaces de différentes coordinences avec l'augmentation de la taille de la NP pour une géométrie d'équilibre quasi-sphérique. Figure tirée de la référence <sup>41</sup>.

Les atomes présents aux niveaux des sites de type arêtes, sommets ou encore situés sur les faces exposées ont un nombre d'atomes voisins inférieur aux atomes contenus dans le cœur de la NP, on parle alors de sites de basse coordinence. Par exemple, dans le cas de NPs de cuivre métallique, dont la structure cristalline est de type cubique faces centrées (*cfc*), un atome de cœur au sein de la structure aura 12 voisins alors que selon la morphologie des NPs, les arêtes auront une coordinence de 5 à 7 et les sommets une coordinence de 3 à 6, comme illustré en *figure 1.11*.

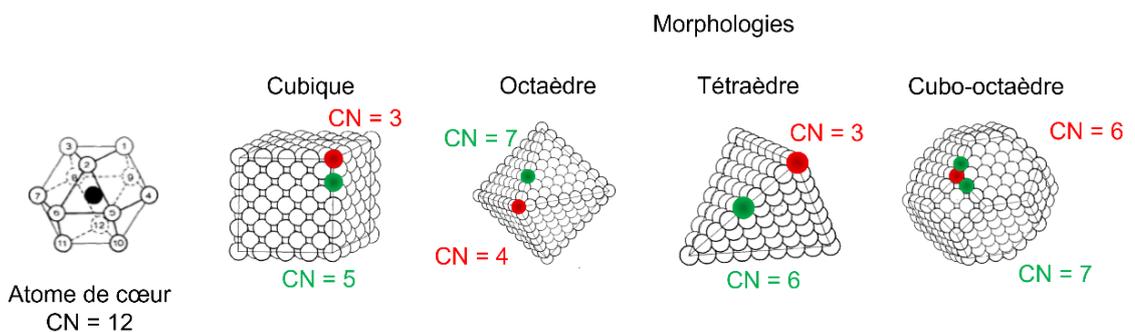


Figure 1. 11 : Degrés de coordinations pour des sites d'arêtes (verts) et de sommets (rouges) pour différentes morphologies pour une structure cristalline de type *cfc*. Figure adaptée de la réf. <sup>42</sup>

La coordinence des atomes situés à la surface des NPs dépend aussi de la morphologie du nanocristal. En effet, différentes morphologies exposent à leur surface différents plans cristallins comme nous pouvons le voir en *figure 1.12-A*.

Certaines morphologies peuvent exposer à leur surface une seule famille de plans interréticulaires comme c'est le cas des morphologies octaédrique, dodécaédrique et cubique qui n'exposent exclusivement que des familles de plans à bas indices de Miller (111), (110) et (100) respectivement. Cependant, les nano-objets utilisés en catalyses sont généralement imparfaits et présentent soit une faible proportion d'autres familles de plans dues à des troncutures, soit ont des morphologies d'équilibre présentant des proportions variables de différentes familles, comme c'est le cas, par exemple, du rhombicuboctaèdre.

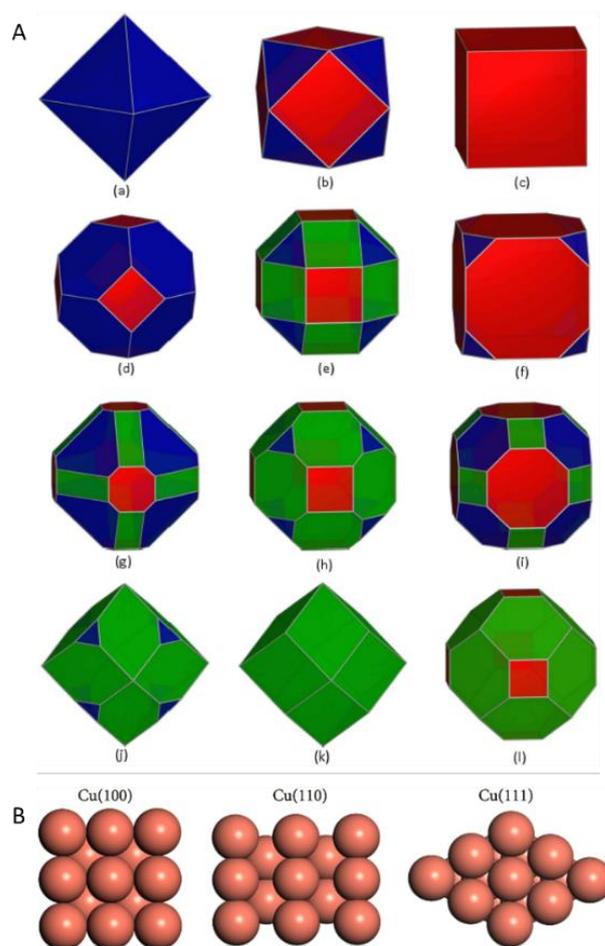


Figure 1. 12 : (A) Illustration de différentes formes de cristaux obtenues par des combinaisons de trois familles de plans à bas indices (111), (110) et (100) - représentés respectivement par les couleurs bleu, vert et rouge - avec (a) octaèdre, (b) cuboctaèdre, (c) cube (ou hexaèdre), (d) octaèdre tronqué, (e) rhombicuboctaèdre, (f) cube tronqué, (g) octaèdre doublement tronqué, (h) dodécaèdre rhombique doublement tronqué, (i) rhombi-cuboctaèdre tronqué, (j) octa-dodécaèdre rhombique tronqué, (k) dodécaèdre rhombique et (l) cubo-dodécaèdre rhombique tronqué. Figure empruntée de la référence<sup>43</sup> ; (B) Modèle représentant les faces (100), (110) et (111) du cuivre cfc, figure tirée de la référence<sup>44</sup>.

Or, si nous regardons de nouveau l'exemple du cuivre *cf*, nous pouvons le voir schématisé en *figure 1.12-B* qu'un atome de surface (111) aura un degré de coordinence de 9, un atome de surface (110) aura quant à lui une coordinence de 7 et pour la surface (100) une coordinence de 8. Ces différences de coordination donnent lieu à des différences d'énergies de surface.<sup>45</sup> Ce principe est fondamental dans le cadre de la catalyse : les réactifs ne seront pas nécessairement adsorbés, activés et stabilisés de la même manière par ces différentes surfaces. Ces dernières pourront présenter dans les mêmes conditions de réactions des activités catalytiques différentes,<sup>44,46-48</sup> une sélectivité et des rendements différents.<sup>48-51</sup>

Il est donc important de maîtriser au mieux les processus de synthèse des NPs afin de contrôler leurs paramètres structuraux et leurs propriétés catalytiques. Nous présenterons donc dans la suite de ce chapitre les différentes voies de synthèse des NPs et les différents paramètres expérimentaux pouvant contrôler leur cristallinité, leur composition, leur taille ainsi que leur morphologie.

Puis, nous présenterons d'une part quelques exemples de synthèses contrôlées de NPs de cuivre, objets de ce projet de thèse, et d'autre part les différentes techniques de caractérisation de ces nano-objets.

### **3. Synthèse de nanoparticules métalliques**

Les méthodes de nano-fabrication sont généralement divisées en deux voies majeures :

- i) Une approche descendante dite *top-down* qui consiste à retirer de la matière à un objet macroscopique ou microscopique afin d'atteindre la dimension nanoscopique souhaitée ;
- ii) Une approche ascendante dite *bottom-up*, cette fois-ci basée sur l'autoassemblage spontané ou assisté d'atomes, d'amas ou clusters d'atomes.<sup>52,53</sup>

Chacune de ces deux approches peut être, elle-même, subdivisée en deux parties : voie physique et voie chimique pour l'approche *top-down* ; phase gazeuse ou phase liquide pour l'approche *bottom-up* (*Fig.1.13*).

Un rapide aperçu de ces méthodes sera dressé avant de nous consacrer davantage aux méthodes *bottom-up* en phase liquide sur laquelle reposent les travaux abordés dans cette thèse.

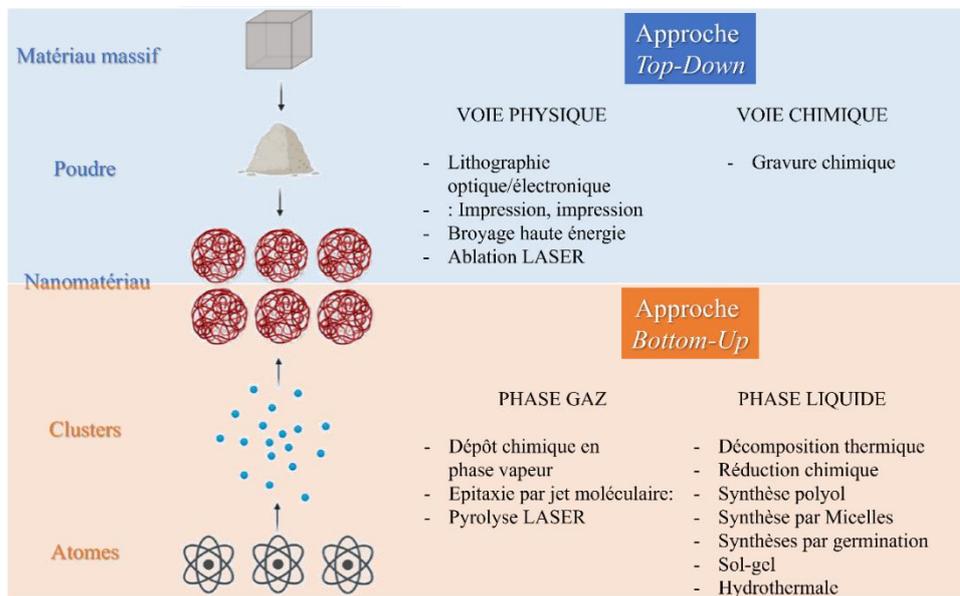


Figure 1. 13 : Schéma résumant les deux approches possibles pour la synthèse de nanomatériaux : i) l'approche top-down basée sur des méthodes diminution de la dimension d'un matériau initialement massif ; ii) bottom-up basée sur l'autoassemblage d'atomes et de clusters d'atomes ; et les différentes méthodes de synthèses présentées ci-dessous. Modèles empruntés de la référence <sup>54</sup>

### 3.1. Approche Top-Down

#### 3.1.1. Voie physique

Les méthodes de nano-fabrication par voie physique consistent généralement en l'élaboration de structures fonctionnelles de dimensions inférieures à la centaine de nanomètre sur des matériaux 2D. Par exemple, la fabrication de dispositifs de type transistors, utilisés dans les microprocesseurs, par lithographie de matériaux multicouches alternant des couches minces de matériaux isolants et conducteurs.<sup>55</sup> Les méthodes de lithographies sont parmi les plus utilisés car elles permettent d'atteindre des dimensions de motifs allant de l'ordre de la quarantaine jusqu'à moins d'une dizaine de nanomètres dans le cas, respectivement, de la lithographie optique et électronique.<sup>56,57</sup>

Ce procédé de gravure multi-étape consiste à transférer un motif donné – masque généralement constitué d'une résine polymère – sur la surface du matériau.<sup>58</sup> Du fait des résolutions atteintes et de la facilité d'implémentation de ces méthodes d'un point

de vue industriel, elles dominent depuis leur invention le secteur de la microélectronique.<sup>59,60</sup>

Certaines techniques moins conventionnelles suivent une approche similaire telles que la moulure ou l'impression. Cette première technique, aussi destinée à la fabrication de dispositifs électroniques, consiste à façonner une couche mince d'un matériau, généralement mou tel que des polymères, en la comprimant entre le substrat et un moule. L'impression, quant à elle, repose sur l'application d'un masque, également appelé tampon, présentant les nano-structurations à transférer et recouvert d'une couche métallique conductrice. Cette dernière permet, lors de l'application d'une tension électrique, d'imprimer le motif sur le matériau électrosensible pour y transférer le motif souhaité.

Ces deux techniques sont dites de transfert par contact physique. Cependant ces techniques sont limitées quant à la nature des matériaux façonnables et nécessitent le façonnage des masques ou moules au préalable, généralement par lithographie.<sup>61,62</sup>

Il peut aussi être cité, parmi les méthodes de nano-fabrication *top-down* : i) le broyage à haute énergie, qui permet par l'effet d'une succession de chocs mécaniques de fracturer des poudres jusqu'à une granulométrie à l'échelle nanométrique,<sup>63</sup> ii) l'ablation LASER à impulsions qui est un procédé de haute énergie au cours duquel une surface est irradiée par un faisceau LASER, permettant l'ablation ou l'évaporation des atomes de surfaces qui vont pouvoir s'agréger en cluster d'atomes puis en NPs,<sup>64,65</sup> iii) la pulvérisation cathodique qui repose sur un principe similaire où les atomes d'une cathode sont éjectés de la surface de cette dernière lorsqu'il lui est appliqué un courant électrique suffisant.<sup>65,66</sup>

### *3.1.2. Voie chimique*

Plusieurs procédés chimiques suivent une approche *top-down*, c'est notamment le cas de la gravure chimique.<sup>67</sup> Ce procédé consiste en l'utilisation d'un masque permettant de limiter et d'orienter l'abrasion chimique, généralement par des acides. C'est notamment un procédé parfois utilisé au cours de la lithographie lorsqu'elle est effectuée par voie dite humide.<sup>56,58,67,68</sup>

Le dés-alliage sélectif ou corrosion sélective est un procédé similaire où, au lieu d'utiliser un masque pour mettre en œuvre la nano-structuration, le matériau initial de

type alliage métallique est mis en présence de réactifs chimiques agissant sur un des métaux de l'alliage, entraînant ainsi sa dissolution et la formation de nano-porosités au sein de l'alliage de départ avec un contrôle fin de la dimension des pores et de leur structure.<sup>67,69,70</sup>

L'élaboration de matériaux nano-poreux peut aussi se faire par décomposition thermique. Ce procédé consiste à dégrader des matériaux organométalliques tels que des carbonates métalliques dont la partie organique, ici les carbonates, peut être décomposée et extraite du système, provoquant la formation de nano-porosités au sein de la structure 3D du matériau initial et ce, en chauffant à des températures modérées.<sup>67,71,72</sup>

### 3.2. Approche Bottom-Up

#### *3.2.1. Synthèse en phase gaz*

L'une des principales techniques *bottom-up* en phase gaz utilisée aujourd'hui, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs pour la microélectronique, est la méthode de Dépôt Chimique en Phase Vapeur (chemical vapor deposition ou CVD). Elle permet le dépôt de couches minces nanométriques sur un substrat solide en l'exposant à des précurseurs volatiles. Ces précurseurs vont réagir avec le substrat afin de produire le matériau souhaité. Le dépôt forme des points de nucléation à la surface du substrat qui permettront une croissance continue et homogène sur l'ensemble du substrat.<sup>52,73,74</sup> Il est aussi possible de produire des NPs par ce même procédé en limitant la croissance des nanocristaux sur la surface de dépôt.<sup>75-77</sup>

De manière similaire, nous pouvons également citer parmi les méthodes en phase gaz, l'épitaxie par jet moléculaire (molecular beam epitaxy, MBE) qui est une technique utilisée principalement pour la croissance de couches ultraminces et autour desquelles des jets moléculaires sont envoyés vers un substrat permettant une croissance épitaxiale de la couche.<sup>74,78-80</sup>

Enfin, pour terminer cette liste non exhaustive : la pyrolyse LASER. Il s'agit d'un procédé qui permet la synthèse de nanoparticules lors de l'excitation d'un gaz par lumière LASER. Cette méthode de chauffage permet une nucléation homogène et rapide.<sup>53,74</sup>

### 3.2.2. Synthèse en phase liquide

La synthèse de NPs par voie chimique en phase liquide s'est particulièrement développée ces dernières décennies car elle permet l'obtention de nanoparticules bien monodisperses ; c'est-à-dire uniformes en termes de taille, de forme ou morphologie, et en termes de cristallinité et de composition, ce qui est fondamental pour correctement contrôler les propriétés de ces matériaux. Plusieurs méthodes par phase liquide existent, cependant les principales étapes ayant lieu durant la synthèse, c'est-à-dire la réduction, la nucléation et la croissance, leur sont communes. Il sera donc présenté dans la suite de ce chapitre, ces différentes étapes avant de discuter des différentes méthodes existantes.

#### 3.2.2.1. Principes généraux

##### a. Nucléation homogène et modèle de LaMer - Dinegar

De manière classique la formation de NPs dite homogène, c'est-à-dire spontanément en solution sans site de nucléation externe comme une surface par exemple, a été décrite par La Mer et Dinegar en 1950.<sup>81</sup> Dans le schéma présenté en *figure 1.14*, décrivant les différentes étapes du processus de nucléation et croissance, nous constatons l'existence de trois phases, ou régimes, définis par l'évolution de la concentration en fonction du temps.<sup>81,82</sup>

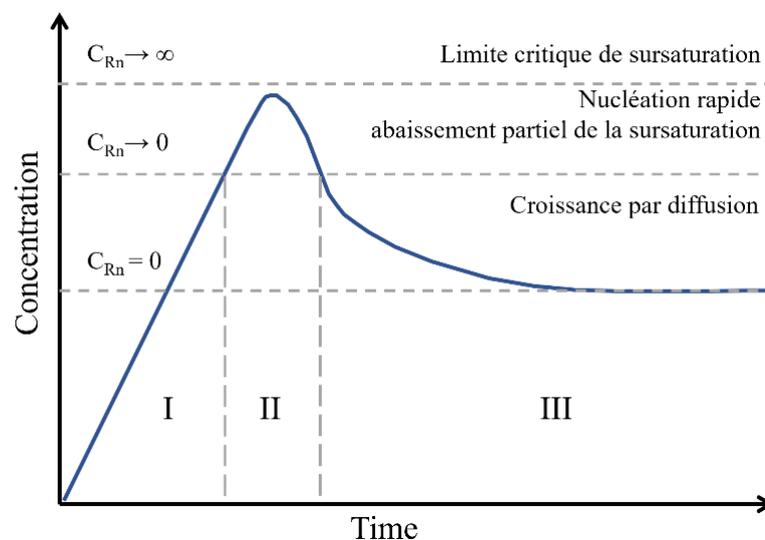


Figure 1. 14 : Diagramme de LaMer-Dinegar définissant les trois régimes de réduction, nucléation et croissance prenant place au cours de la formation homogène de NPs par rapport à l'évolution de la concentration d'atomes métalliques zérovalents en fonction du temps. Reproduit et traduit depuis la référence pour plus de visibilité.<sup>81</sup>

La phase I se caractérise par une augmentation linéaire de la concentration en précurseur. Cette première étape est liée de la cinétique de formation du métal chargé 0 et dépend, à la fois, des paramètres réactionnels tels que la température et le solvant, mais aussi de la nature du précurseur. S'il s'agit d'un sel métallique, une étape de réduction du métal est nécessaire et sa cinétique dépend de la concentration en sel et en agent réducteur. S'il s'agit d'un complexe métallique, cette étape sera dépendante de la cinétique de décomposition du complexe et de la réduction du cation métallique s'il n'est pas neutre.

La réduction du précurseur se faisant par transfert d'électron avec un agent réducteur (ou autres sources permettant la réduction qui seront discutées plus tard) entraîne la formation d'atomes métalliques zérovalents qui sont très peu solubles en solution.<sup>83</sup> Ceci induit de très faibles seuils de sursaturation pour les atomes métalliques. Il s'agit là de la seconde phase du diagramme correspondant à la phase de nucléation.

Cette phase II débute dès lors que la concentration est supérieure à la valeur critique de sursaturation pour laquelle le taux de nucléation (noté  $R_n$  pour *nucleation rate* sur la *figure 1.14*) est non nul. Cet état de sursaturation favorise la formation de cluster de quelques atomes appelés nuclei. D'un point de vue thermodynamique, la précipitation de ces nuclei est favorable : la force motrice de la réaction de formation des nanocristaux à partir de la solution sursaturée initiale étant la différence de potentiel chimique entre le système sursaturé à haute enthalpie et le système avec une séparation de phase à enthalpie plus basse.<sup>83-85</sup>

Cependant, quand bien même la séparation de phase, ou précipitation des nanocristaux, est thermodynamiquement favorisée, il demeure une barrière cinétique importante due à la formation d'une interface solide-liquide qui est énergétiquement coûteuse et défavorable à la séparation de phase.

Cette compétition entre ces deux contributions a été décrite antérieurement aux travaux de LaMer et Digenar par Volmer en 1926<sup>86</sup> puis Becker et Döring en 1935.<sup>87</sup> Ces travaux référencés comme la Théorie Classique de Nucléation (ou CNT pour *classical nucleation theory*) approximent le système de séparation de phase, c'est-à-dire la solution avec les nanocristaux, par l'effet Gibbs-Thomson<sup>88,89</sup> qui est généralement utilisé pour décrire des variations de potentiel chimique le long de

surfaces ou d'interfaces courbes. D'après Gibbs-Thomson, plus une surface/interface est courbée plus l'énergie d'interface est positive et plus l'énergie nécessaire à fournir en vue de la formation de ces particules sera élevée.<sup>90</sup>

La CNT comprend ainsi deux termes : i) le premier terme, énergétiquement défavorable, est lié à la création d'interfaces solide-liquide. Il dépend des énergies de surface positives et est proportionnel à la quantité de surface exposée ; ii) le second terme, énergétiquement favorable, est lié à la formation d'un cristal, ou autrement dit, à la stabilisation des atomes monovalents au sein du volume du nucleus. Ce terme est quant à lui, proportionnel au volume du nucleus.<sup>90,91</sup> Il est alors possible d'exprimer de manière simplifiée l'enthalpie globale du système en fonction de la taille du nucleus en prenant en compte ces deux termes selon l'expression suivante (1):

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

Avec :

- r rayon du nucleus, en supposant une morphologie sphérique ;
- $\Delta G_V$  la différence entre les énergies libres des phases liquides et solides ;
- $\gamma$  l'énergie libre de surface, par unité de surface, au niveau de l'interface liquide-solide.

La *figure 1.15* présente un graphique montrant l'évolution de l'énergie libre  $\Delta G$  en fonction de l'évolution du rayon de la particule. Nous y distinguons trois points d'intérêts :

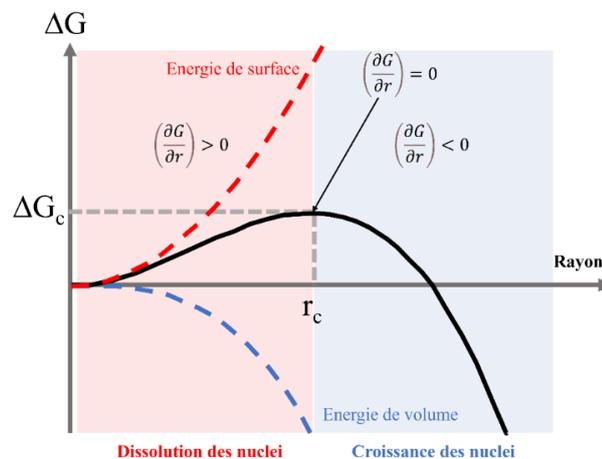


Figure 1. 15 : Diagramme de l'évolution de l'énergie libre du système en fonction de la taille du nucleus. La zone rouge à gauche correspond au domaine de tailles de nuclei où leur dissolution est favorisée ; la zone bleue à droite correspond quant à elle au domaine de taille où la croissance des nuclei est favorisée. Figure modifiée à partir de la référence.<sup>92</sup>

- $r < r_c$ , le terme défavorable lié aux tensions de surface est majoritaire : quelle que soit la valeur de  $r$  pour  $r < r_c$ , l'augmentation du rayon du noyau va maximiser l'énergie libre du système. Les noyaux peuvent se former mais demeurent métastables : ils sont en équilibre dynamique avec la solution sursaturée dans laquelle ils se forment et se re-solubilisent. Leur re-solubilisation est cinétiquement favorisée car elle permet de diminuer les tensions de surface.
- $r = r_c$ , l'énergie libre du système atteint une valeur maximale, avec  $\delta G/\delta r = 0$ , lorsque le rayon du noyau atteint une valeur critique noté  $r_c$  et exprimé par (2). Pour cette valeur de rayon critique la barrière d'énergie exprimée par (3) est maximale et dépend fortement de la température et de la pression.<sup>90,91</sup>

$$r_c = -2 \frac{\gamma}{|\Delta G_V|} \quad (2)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3|\Delta G_V|^2} \quad (3)$$

- $r > r_c$ , le terme favorable lié à la formation de la phase solide devient prépondérant et l'énergie libre du système tend à diminuer avec l'augmentation de la taille des noyaux. La croissance des noyaux est donc favorisée. Il s'agit de la 3<sup>ème</sup> partie définie dans le diagramme de LaMer-Dinegar (*figure 1.14*)

Il est aussi intéressant de noter que la nucléation peut être hétérogène, c'est-à-dire qu'elle peut se produire sur un site extérieur au système tel que, par exemple, une surface, une impureté ou encore une NP. Dans cette configuration-ci, la barrière cinétique de la nucléation se retrouve abaissée et le rayon critique diminue comme nous pouvons le voir en *figure 1.16*.

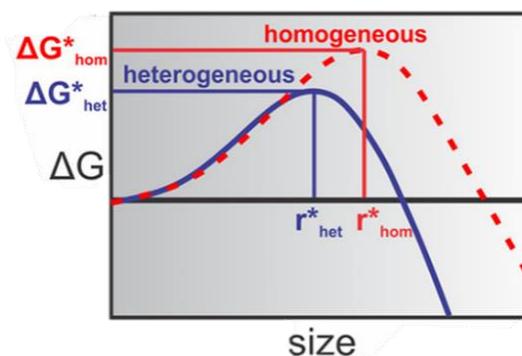


Figure 1. 16 : Graphique illustrant la différence d'enthalpie libre et de rayon critique entre une nucléation homogène et hétérogène. Figure tirée de la référence.<sup>83</sup>

Cela est dû au fait que la nucléation sur un site hétérogène diminue les tensions de surface car elle limite la formation d'interfaces liquide-solide.<sup>83,92</sup>

b. Croissance et contrôle des cinétiques de réduction, nucléation et diffusion

La phase III du diagramme (*figure 1.14*) constitue comme mentionné précédemment la phase de croissance des nuclei. Dans le modèle de LaMer-Dinegar cette phase débute après l'étape de nucléation et lorsque suffisamment d'atomes métalliques, ou monomères, ont été consommés lors de la nucléation. La concentration en monomère est alors de nouveau inférieure à la valeur critique pour laquelle le taux de nucléation est non nul.

Dès lors, les monomères en solution vont participer à la croissance des nuclei déjà existant : on parle alors de croissance par diffusion des monomères au sein de la solution.

Dans cette configuration, où la nucléation et la croissance se font en deux étapes distinctes successives d'un point de vue temporel, la cinétique de croissance des NPs est alors uniquement dépendante de la vitesse de diffusion des monomères. Cela permet de favoriser une monodispersité de taille car les plus petites NPs étant les moins stabilisées, du fait du ratio d'atomes de surface et des tensions de surfaces plus importantes, leur croissance sera favorisée et la taille de l'ensemble des NPs va tendre vers une taille critique donnée avec une très faible distribution de taille. Nous parlons alors d'homogénéisation de la taille, ou *size focusing*.<sup>92,93</sup>

Cependant, les deux événements – nucléation et croissance – ne sont pas toujours temporellement décorrélés. La *figure 1.17* illustre un cas où il peut y avoir plusieurs nucléations successives au cours du temps, qui se produisent en parallèle de la croissance de NPs déjà existantes.

Cette configuration se produit dès lors qu'il y a une consommation incomplète et rapide des monomères. Autrement dit, cela peut se produire lorsque : i) la cinétique de diffusion est supérieure ou similaire à la cinétique de nucléation ; ii) la cinétique de réduction est inférieure à la cinétique de nucléation.<sup>92,94</sup>

**Les limites du modèle classique de croissance et attachement orienté**

Il est cependant important de noter que cette vision classique de la nucléation et de la croissance basée sur la CNT est fondée sur l'hypothèse simplificatrice selon laquelle la phase solide formée lors de la nucléation est assimilée à du matériau massif et donc possède la même stabilité et les mêmes propriétés qu'un solide périodique à l'infini.

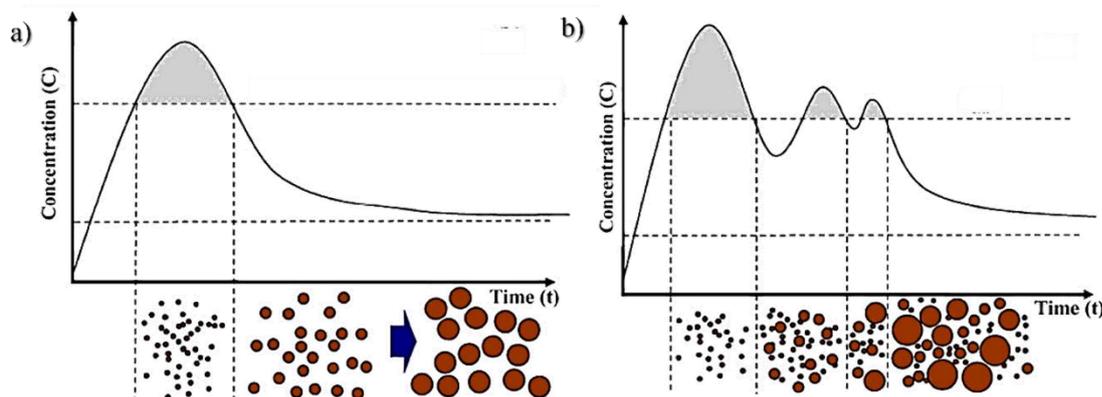


Figure 1. 17 : Schéma illustrant la dispersité en taille de populations de NPs selon le modèle de LaMer dans le cas a) d'une nucléation unique et discrète dans le temps ; b) de plusieurs événements de nucléations successifs dans le temps. Figure tirée de la référence <sup>94</sup>

Cette simplification surestime à la fois la stabilité des nanocristaux et sous-estime les tensions de surfaces aux interfaces liquide-solide. Avec le développement de nouvelles techniques de caractérisations des nanomatériaux, notamment la spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ* et résolues en temps (EXAFS ou XANES), il a été possible, au cours de ces dernières années, de compléter les modèles déjà existants pour mieux décrire les différentes étapes de la formation des NPs.

Ces études récentes ont pu notamment montrer le rôle de la coalescence dans la croissance des NPs. Ce phénomène de coalescence prend place à la suite de l'étape de nucléation et induit une première croissance des NPs par agrégation de plusieurs nuclei entre eux, (figure 1.18) <sup>92,95-97</sup>

Cette coalescence des nuclei entre eux se fait par attachement orienté. Ce processus d'agrégation se produit entre différentes particules ayant une même orientation cristallographique, c'est-à-dire présentant des plans cristallins exposés à la surface de même nature. S'ensuit l'élimination de l'interface pour ne former qu'une particule. Suivant l'orientation des nuclei entre eux il peut se produire un alignement

parfait des plans et par conséquent la formation d'une particule avec un seul domaine cristallin.

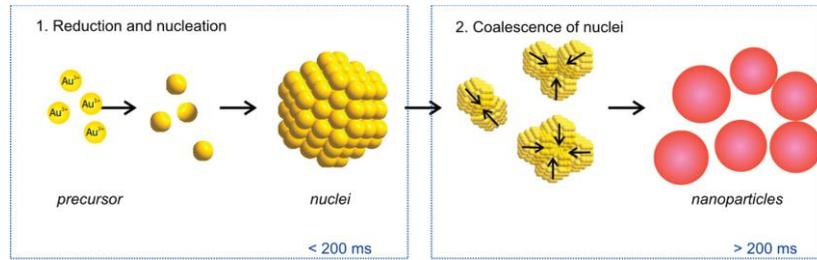


Figure 1. 18 : Schéma d'un mécanisme de nucléation et de croissance par coalescence de nuclei d'au. Figure empruntée de la référence.<sup>95</sup>

A l'inverse, si l'attachement se produit avec des défauts d'orientation, il demeure à l'interface des défauts 2D d'orientation tels que des joints de grains et des défauts d'empilement. La particule formée est alors composée de deux ou plusieurs domaines cristallins, comme nous pouvons le voir en *figure 1.19*.<sup>83,98-101</sup>

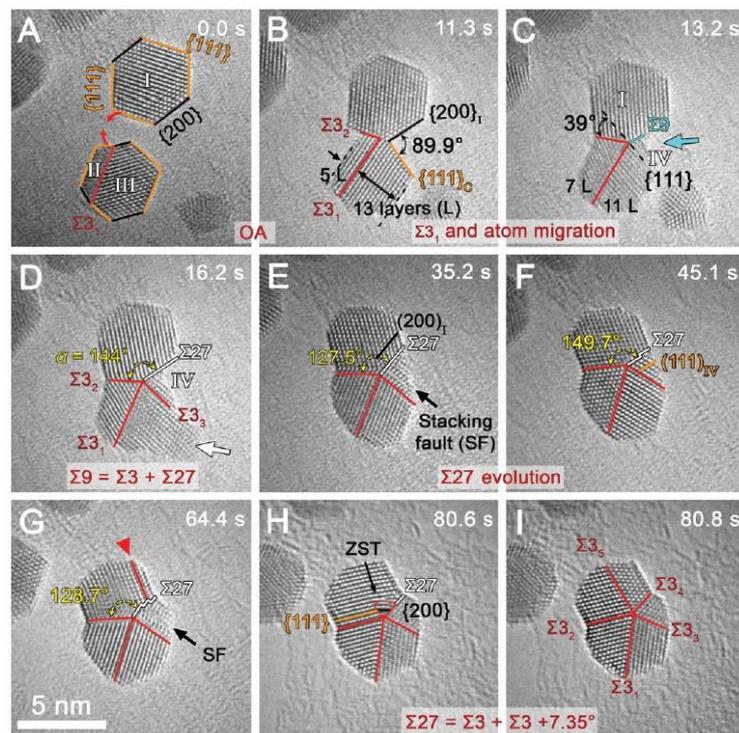


Figure 1. 19 : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-MET) in situ montrant les différentes étapes dynamiques d'attachement orienté de deux nuclei d'au. Figure tirée de la référence.<sup>100</sup>

Bien que nous comprenions mieux aujourd'hui ces phénomènes de croissance par agrégation et l'influence qu'ils ont sur la cristallinité des NPs, ou germes (terme définit dans la sous partie suivante), il n'existe pas aujourd'hui – à notre connaissance – d'étude qui montre un contrôle total de la cristallinité lors de cette première étape de

croissance par attachement orienté. Cependant, il reste possible d'obtenir un certain contrôle de cristallinité dans les étapes de croissance suivantes.

**Contrôle de cristallinité au cours de la croissance**

Quelles que soient les différentes morphologies existantes des NPs, ces dernières sont atteintes à partir de la croissance de germes, stade intermédiaire entre le nucleus et la NP à partir duquel il n'y a plus de changement de nanocristallinité au sein de la particule. La *figure 1.20* présente quatre types de germes de différentes de nanocristallinité. Ici le terme de cristallinité fait référence à l'existence d'un ou plusieurs domaines cristallins pour distinguer les NPs monocristallines des NPs polycristallines. Ainsi, le contrôle de morphologie des NPs passe avant tout par le contrôle de la cristallinité de ces germes. Pour ce faire, il faut avant tout avoir une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces germes à partir des nuclei.

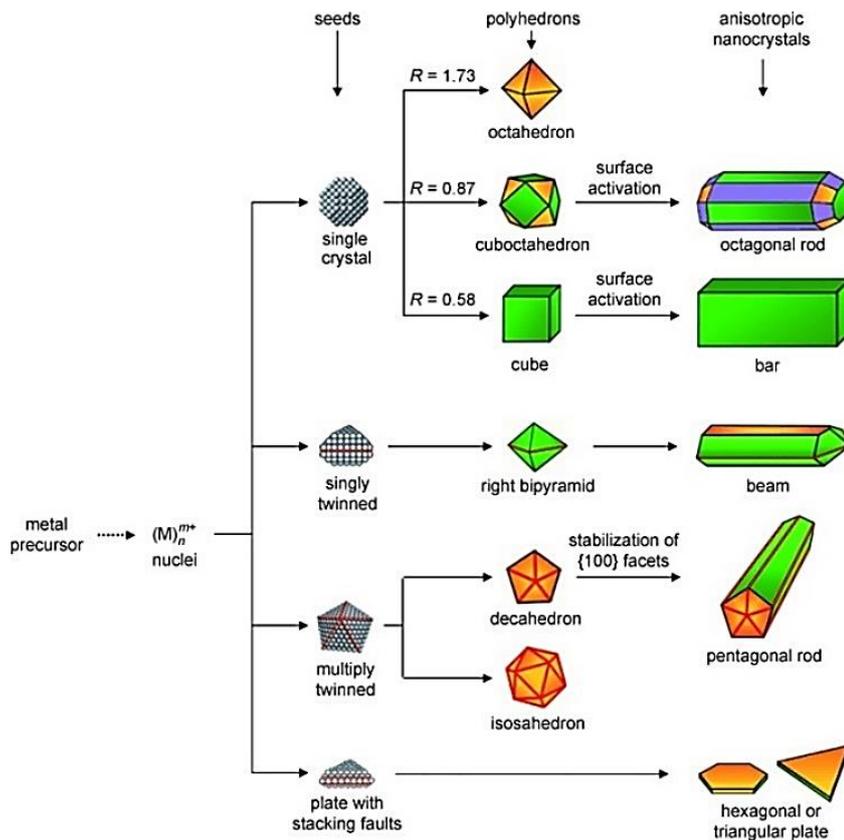


Figure 1. 20 : Schéma représentant les évolutions des germes menant aux différentes morphologies de NPs pour des métaux cristallisant en structure cfc. Les plans (100), (111), (110) sont représentés respectivement par les plans de couleurs vert, orange et violet. Les joints de grains séparant deux cristallites dans le cas des germes et NPs polycristallins sont représentés en rouge. Le paramètre R mentionné sur la figure pour les NPs issues du germe monocristallin correspond au ratio de croissance entre les directions cristallines [100] et [111]. Figure tirée des références.<sup>102,103</sup>

D'un point de vue classique, la formation de germes polycristallins est plus énergétiquement favorable. En effet, si nous prenons l'exemple du germe de type décaèdre, il s'agit d'un germe composé de 5 sous unités tétraédriques (*cf. figure 1.20*). Autrement dit, il se compose de sous-unités exposant toutes des faces cristallines (111), qui comme nous l'avons discuté précédemment (*partie 2.2*) dans le cas d'une structure *fcc* ont l'énergie de surface la plus faible ( $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$ ).

A l'inverse, les germes monocristallins qui adoptent une morphologie cubo-octaédrique se composent d'une combinaison linéaire de faces (111) et (100), (*cf. figure 1.12*), évoluant avec la taille de la NP, et ont de ce fait une énergie de surface plus élevée.<sup>102,104,105</sup>

Cependant, plus la taille du germe augmente moins les tensions de surfaces influencent leur stabilité, et donc la cristallinité du germe aura moins d'importance sur la stabilité thermodynamique du germe. La *figure 1.21* montre la stabilité de différents germes – décaèdre, icosaèdre et cubo-octaédrique – en fonction du nombre d'atomes au sein du germe.

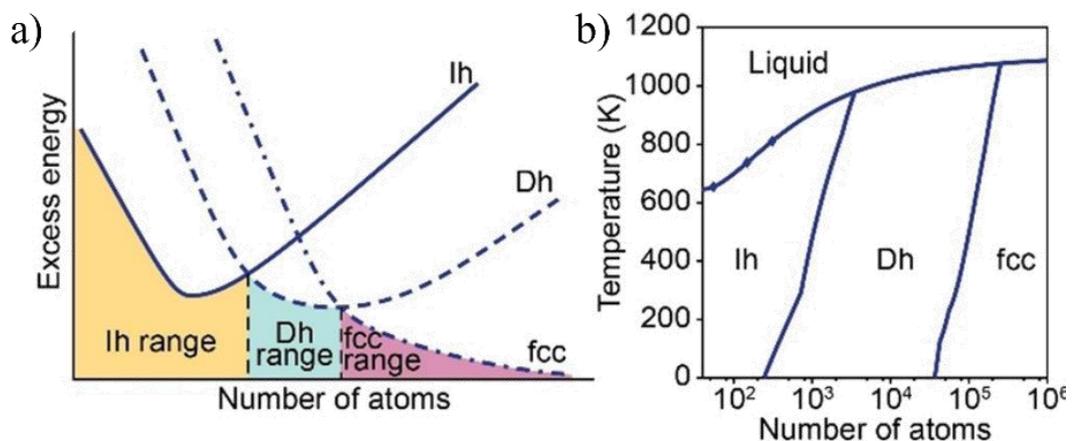


Figure 1. 21 : (a) Graphique mettant en évidence la stabilité qualitative d'un icosaèdre, décaèdre et d'un monocristal *fcc*. *Ih*, *Dh* et *fcc range* faisant respectivement référence aux domaines relatifs de stabilité des germes polycristallins icosaèdre et décaèdre ainsi que du germe monocristallin cubo-octaèdre ; (b) diagramme de phase des différents germes cristallins en fonction du nombre d'atomes et de la température. Figures tirées de la référence,<sup>101</sup> (a) adaptée de la référence,<sup>104</sup> (b) adaptée de la référence.<sup>109</sup>

D'après les travaux de Charles *et al.*,<sup>106</sup> modélisant des clusters d'argon, de 142 à 5000 atomes ce sont les germes polycristallins les plus thermodynamiquement stables (icosaèdre jusqu'à 2300 atomes, puis décaèdre au-delà). Au-delà de 17 000 atomes, c'est le germe monocristallin cubo-octaédrique qui devient la phase la plus stable.

Reihard *et al.*,<sup>107,108</sup> ont pu mettre en évidence expérimentalement la dépendance en taille de la nanocristallinité des germes et ont pu observer la transition de particules multi-maclées (multi twin particules MTPs) à des particules monocristallines (single-crystal particles SCPs).

Par ailleurs, d'autres paramètres peuvent influencer et permettre la stabilisation des germes MTPs au-delà de leur domaine de stabilité thermodynamique tels que la présence d'agents stabilisants (ou ligands de surface) pouvant correspondre aussi bien au solvant de la réaction, à espèces secondaires produites au cours de cette dernière (décomposition des précurseurs, produits de réduction) ou encore des additifs (tels que des tensio-actifs par exemple).

De plus, la cinétique de croissance des nanocristaux qui dépend entre autres de la concentration en monomère, du taux de diffusion, du potentiel de réduction et de la température, peut aussi influencer cet équilibre thermodynamique. Ce qui rend le contrôle de la cristallinité difficile à atteindre et explique que nous puissions souvent retrouver des rendements en germes mono et polycristallins mixtes.

Il existe toutefois des moyens pour influencer expérimentalement ce rendement. Par exemple, il est possible d'augmenter le rendement en MTPs durant la phase de germination en limitant la tailles des germes au domaine de stabilité associé. Pour ce faire, il est expérimentalement possible de maintenir les cinétiques de réduction, ou d'addition de monomères suffisamment basses.

Dès lors, la nucléation durera plus longtemps et le nombres de nuclei puis de germes formés sera plus important limitant ainsi de manière effective la tailles des germes.<sup>110</sup> Plusieurs méthodes sont possibles pour augmenter les rendements en MTPs : i) réduire la vitesse de décomposition du précurseur en favorisant l'utilisation de sels métalliques ou de complexes organométalliques très stables,<sup>111</sup> ii) utiliser un réducteur à faible potentiel,<sup>112,113</sup> iii) ajouter une espèce oxydante au milieu.<sup>114</sup>

L'utilisation d'un agent oxydant peut également permettre d'augmenter le rendement en SCPs, dans ce cas-là l'agent oxydant, souvent un halogénure, va favoriser la dissolution d'une population de MTPs et permettre la recristallisation des NPs sous la forme de SCPs. Ce mécanisme est illustré en *figure 1.22*.<sup>102,115</sup>

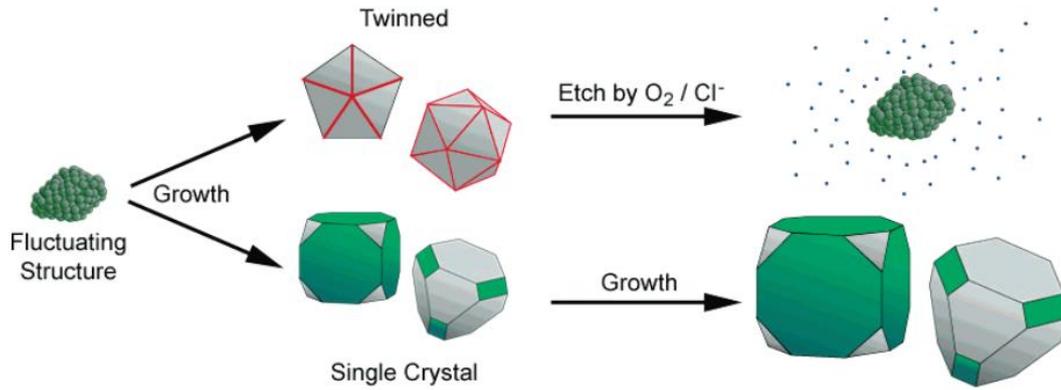


Figure 1. 22 : Schéma du mécanisme de contrôle de cristallinité par dissolution de germes polycristallins par gravure chimique (chemical etching) et leur recristallisation en germes monocristallins. Les faces grises et vertes représentent respectivement les faces (111) et (100) ; les joints de grains sont représentés par des lignes rouges pour les germes polycristallins. Figure tirée de la référence.<sup>115</sup>

### **Contrôle de morphologie au cours de la croissance et influence des ligands**

Les paramètres impactant le contrôle de taille, de cristallinité et de morphologie discutés jusqu'à présent relevaient davantage de considérations thermodynamiques (*e.g.* figure 1.21). Ils sont en effet basés, parfois, sur des calculs d'énergies de structures dans le vide et, souvent, sur des modèles simplifiant grandement le milieu de synthèse en phase liquide.

Dans le milieu de synthèse, nous pouvons retrouver un grand nombre d'entités pouvant jouer le rôle d'agent surfactant. Un agent surfactant définit toute espèce chimique – un ion, une petite ou grande molécule – capable de se coordonner ou de créer une liaison ionique ou covalente avec les atomes de surface d'une NP. Cette accroche à la NP s'opère avec une certaine sélectivité quant à la nature cristalline de la surface d'adsorption. Ces surfactants vont avoir pour effet de moduler les énergies libres des faces auxquelles ils se lient pour les stabiliser. Il est alors possible de stabiliser des morphologies qui ne sont pas thermodynamiquement favorables.<sup>102,116,117</sup>

Ainsi, lorsque nous ajoutons dans le milieu de synthèse un agent surfactant (AS), également appelé agent stabilisant, celui-ci va stabiliser un type de faces cristallines et favoriser leur exposition préférentielle à la surface de la NP. Par exemple, dans le cas de germes de type cubo-octaèdre schématisés en figure 1.23-a, nous observons à la fois des faces de type (100) et de type (111). Si l'AS stabilise la face de type (100) – agent stabilisant représenté en rouge dans la figure précitée – la proportion de faces (100) va augmenter au détriment des faces de type (111).

La croissance de la NP par un apport d'atomes ou par agrégation se voit ainsi fortement ralentie sur ces faces (100) alors que la NP continue de croître selon d'autres directions avec une cinétique soutenue et plus importante. Dans l'exemple ci-dessous, la NP croît dans la direction [111] jusqu'à atteindre une morphologie d'équilibre où la proportion de faces (100) est quasi totale et celle de faces (111) est quasi nulle ; autrement dit, une morphologie cubique.<sup>102,116-119</sup>

Ce contrôle cinétique de croissance par le biais d'AS permet d'accéder à une très large gamme de morphologies possibles du fait de la variété des espèces chimiques pouvant être utilisées comme AS et des différentes combinaisons pouvant résulter de leur utilisation couplée, comme le représente la *figure 1.23-b*.

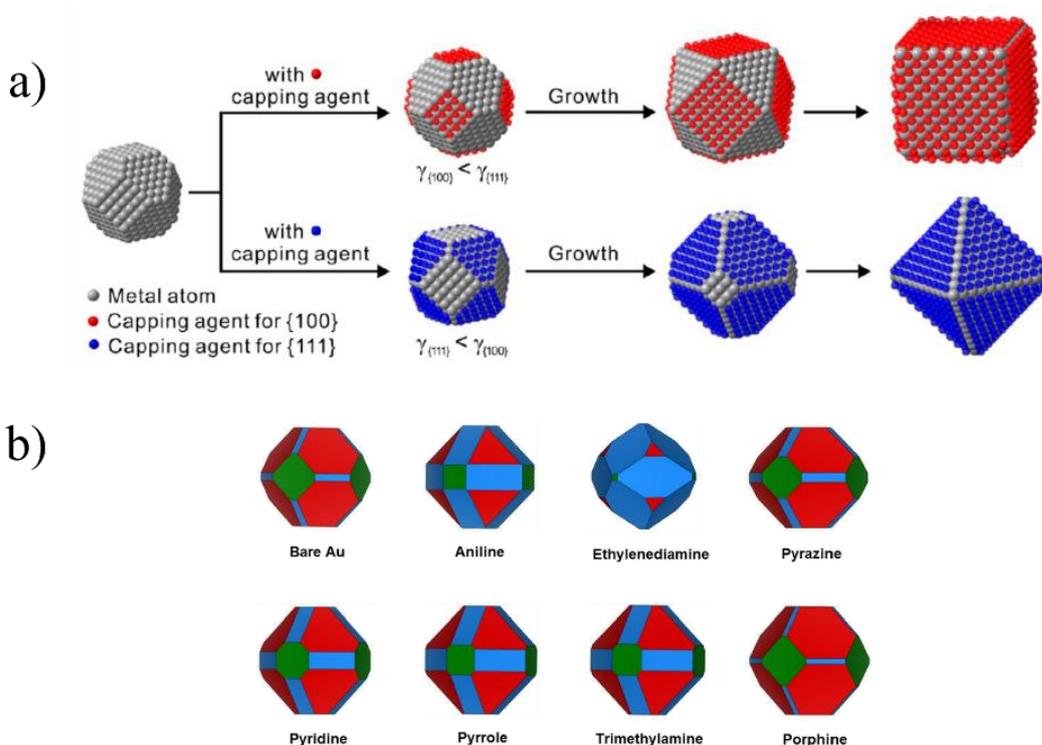


Figure 1. 23 : (a) Schéma montrant un contrôle de morphologie à partir d'un germe cubo-octaèdre par passivation de faces (100) ou (111) respectivement représenté en rouge et bleu, conduisant à une morphologie cubique ou octaédrique, figure tirée de la référence,<sup>116</sup> (b) différentes morphologies prédites par DFT atteintes pour des nanoparticules d'or stabilisées par différents ligands azotés, figure tirée de la référence.<sup>118</sup>

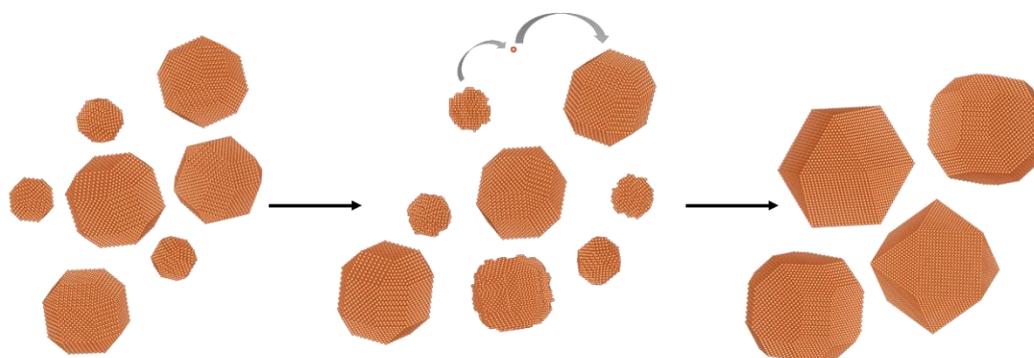
### c. Mûrissement d'Ostwald

À la suite de l'étape de croissance, et après consommation de l'ensemble des monomères présents dans le système, les particules peuvent encore continuer d'évoluer par le biais de processus de mûrissements.

Le mûrissement d'Ostwald<sup>120,121</sup> est un processus thermodynamique lent au cours

duquel une population de NPs inhomogènes tend vers un état plus homogénéisé. C'est très souvent dans un contexte d'homogénéisation de la taille des NPs que l'on mentionne le mûrissement d'Ostwald. Au cours de ce processus, les plus petites NPs vont se re-solubiliser au sein de la solution de croissance et les monomères issus de cette dissolution vont participer à la croissance des particules de tailles plus élevées. Ce processus est schématisé dans la *figure 1.24*.

Le mûrissement d'Ostwald est aussi responsable de l'évolution d'une population de NPs polydispersée en forme vers une population homogène en forme.<sup>122</sup> Il a, par ailleurs, également été démontré que le mûrissement d'Ostwald pouvait être à l'origine de la dé-racémisation chirale de nanocristaux organiques.



*Figure 1. 24 : Schéma du mécanisme du mûrissement d'Ostwald montrant la dissolution des petites NPs suivie de la diffusion des monomères vers les NPs de plus grandes tailles pour une croissance atome par atome. Modèles réalisés avec Vesta.<sup>123</sup>*

#### d. Stabilité des nanoparticules

Le premier rôle des ligands, ou agents stabilisants, est de permettre un contrôle de morphologie des NPs comme illustré précédemment. Le second rôle majeur de ces ASs est leur capacité à stabiliser les NPs au sein d'une solution colloïdale.

En effet, en solution les NPs sont instables et tendent à s'agréger ou à coalescer entre elles du fait des différentes interactions attractives inter-NPs telles que les interactions van der Waals (vdW). Ces interactions attractives découlent de l'interaction entre dipôles instantanés à la surface des NPs formés par des déplacements ponctuels de leur densité électronique. Ces déplacements induisent des zones partiellement chargées positivement (déficit d'électrons à la surface) et d'autres négativement (excès d'électrons à la surface), représentées en *figure 1.25-a*. Il est donc nécessaire de les stabiliser et d'empêcher leur agrégation en compensant cette attraction par une répulsion, soit de type électrostatique, soit de type stérique.<sup>92</sup>

La stabilisation électrostatique s'opère généralement par la formation d'une double couche électrique (electric double layer EDL, Fig.1.25-b). La première couche de la EDL se compose d'ions (positifs ou négatifs) adsorbés à la surface de la NP via des interactions électrostatiques ou de vdW avec la NP. La seconde couche se compose quant à elle d'ions de charge opposée à la précédente couche et est liée à l'ensemble NP-première couche via des interactions électrostatiques. La succession des couches permet d'écranter la charge de la NP. Cette seconde couche plus diffuse permet la répulsion des particules entre elles. Son épaisseur dépend de la polarité du milieu.<sup>92,124</sup>

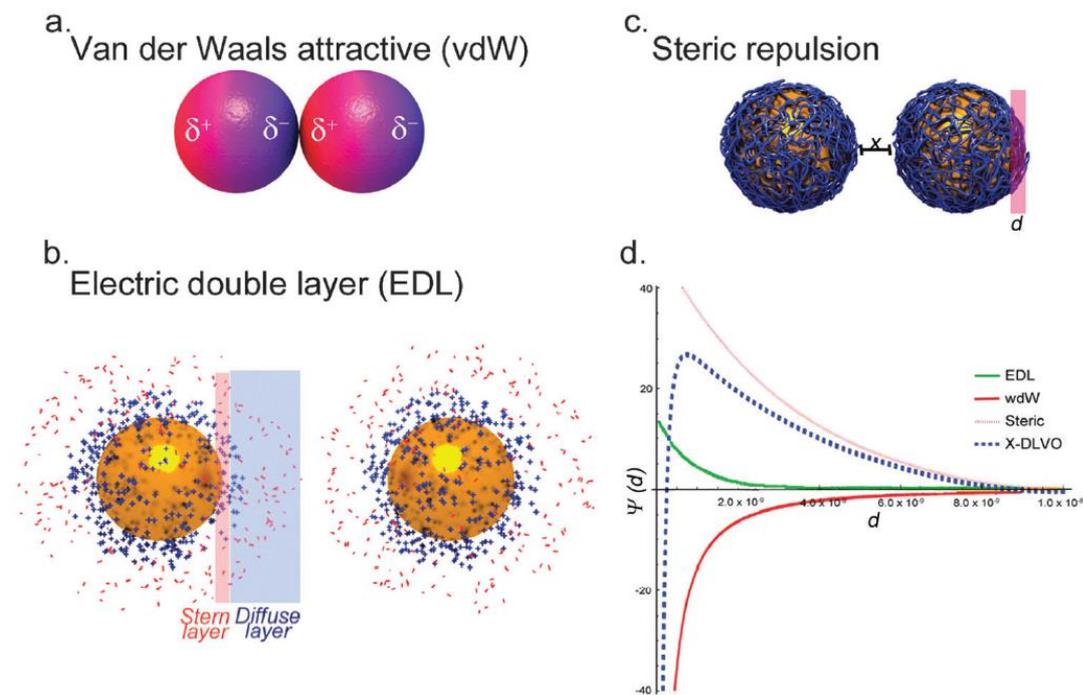


Figure 1. 25 : (a) Schéma illustrant la formation de dipôles instantanés par déplacement de la densité électronique des NPs ; (b) Représentation graphique de deux NPs stabilisées par la répulsion électrique entre les couches électriques diffuses autour des NPs qui empêche leur agrégation ; (c) Schéma de deux NPs couvertes par des molécules empêchant l'agrégation des NPs par gêne stérique ; (d) Graphique représentant l'évolution des différents potentiels d'énergie calculés pour les trois différentes interactions décrites en fonction de la distance entre deux NPs, ainsi qu'une quatrième courbe cumulant ces interactions selon la théorie DLVO (théorie permettant de prédire la stabilité colloïdale d'une solution en prenant en compte les différentes interactions attractives et répulsives pouvant prendre place dans le milieu). Figure tirée de la référence.<sup>124</sup>

La stabilisation stérique consiste à greffer à la surface des NPs des molécules suffisamment longues pour mettre de créer une gêne stérique. Bien que les molécules, généralement des chaînes aliphatiques ou des polymères, peuvent s'enchevêtrer les unes entre les autres, il demeure une distance limite due à l'incompressibilité de ces molécules qui empêche l'agrégation des NPs comme schématisé en *figure 1.25-c*. La

stabilité colloïdale est dans ce cas aussi dépendante de la polarité du milieu et de la solubilité de la molécule adsorbée ou liée à la surface.

e. Lavage des nanoparticules

Une fois le processus de synthèse terminé, les NPs se trouvent dispersées dans une solution colloïdale complexe contenant de multiples espèces chimiques, tels que le solvant de synthèse, des agents réducteurs et stabilisants en excès ainsi que des sous-produits de réactions pouvant provenir des réducteurs et des précurseurs métalliques. Ces pollutions impactent les propriétés des NPs aussi bien en solution que lorsqu'elles sont déposées. C'est pour cela que les protocoles de synthèse intègrent généralement une étape de lavage des NPs pour s'affranchir de ces pollutions et des solvants de synthèse lorsque cela est nécessaire.

Pour collecter les NPs et les extraire de la solution de synthèses, il est nécessaire de déstabiliser l'équilibre colloïdale de la solution et induire la précipitation ou l'agrégation – réversible – des NPs. Dans le cas de NPs stabilisées par EDL, il est alors nécessaire de changer la polarité du milieu en ajoutant des solvants de polarité opposée. Cela aura pour conséquences de réduire suffisamment l'épaisseur de la couche électrique diffuse et permettre l'agrégation des NPs entre elles et leur floculation. Dans le cas d'une stabilisation colloïdale par effet stérique, il est nécessaire d'ajouter un solvant ayant une faible solubilité avec les molécules de surface ; ce qui induit la floculation des NPs. Pour être complètement séparée de la solution de synthèse, la solution colloïdale est centrifugée. Le précipité contenant les NPs est récupéré et dispersé dans un solvant permettant leur stabilisation colloïdale.<sup>125</sup> Les étapes de lavage sont par ailleurs d'autant plus cruciales et importantes qu'elles permettent d'effectuer des séparations en taille ainsi qu'en morphologie en jouant sur l'influence de ces paramètres structuraux sur la solubilité de NPs.<sup>126,127</sup>

Maintenant que les principes généraux de la synthèse de NPs en phase liquide ont été discutés, nous allons présenter de manière succincte les principales méthodes utilisées pour la synthèse dite *bottom-up* en phase liquide des NPs métalliques et en particulier celles des NPs de cuivre qui sont au cœur de ce travail de thèse.

3.2.2.2. *Différentes méthodes de synthèses*

a. Synthèse par transfert de phase liquide-liquide

La synthèse par transfert de phase consiste à séparer physiquement les réactifs de synthèse en deux phases distinctes. Cela permet à la réaction de se produire de manière contrôlée au niveau de l'interface. Brust, Bethell et Schiffrin qui ont développé cette méthode en 1994,<sup>128,129</sup> ont obtenu des NPs d'or de 5 nm en réduisant un sel d'or par un réducteur en présence de thiol. Pour ce faire, ils ont solubilisé le précurseur d'or  $\text{HAuCl}_4$  dans une phase organique en utilisant un tensioactif, le TkoAB (Tetrakis Octyl Ammonium Bromide), qui permet le transfert du sel aqueux au solvant organique (toluène) dans lequel un AS, le décanethiol, est également solubilisé. Le réducteur  $\text{NaBH}_4$  en phase aqueuse va alors permettre la réduction du sel d' $\text{Au}^{\text{III}}$  en monomère zérovalent au niveau de l'interface comme schématisé ci-dessous dans la *figure 1.26*.

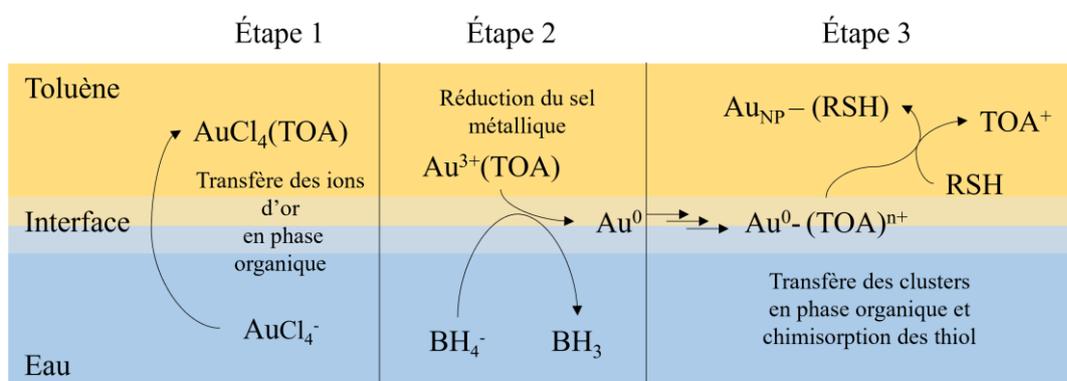


Figure 1. 26 : Schéma du mécanisme de synthèse par transfert de phase avec les étapes de (1) solubilisation du sel métallique en phase organique, (2) réduction des ions, (3) transfert des monomères à la phase organique et accroche des thiols sur les clusters.

Cette méthode a extensivement été étudiée pour en comprendre les mécanismes réactionnels<sup>130-133</sup> et a très largement été adaptée dans la littérature pour une large variété de métaux tels que l'or,<sup>134,135</sup> l'argent,<sup>136</sup> le cuivre,<sup>137-139</sup> le platine<sup>140</sup> ainsi que palladium.<sup>141</sup>

#### b. Synthèse par micelles

Cette méthode de synthèse, schématisée en *figure 1.27*, est aussi basée sur la formation d'un système biphasé avec une interface permettant la séparation du précurseur et le réducteur. Cependant, dans le cas présent, la séparation se fait par le biais de micelles au lieu d'une seule interface plane et continue. Généralement, la distinction entre micelles et micelles inverses réalisée dans le cas où nous sommes en présence d'un système avec des micelles de solvant organique stabilisées en solution

aqueuse, ou à l'inverse des microgouttes de solution aqueuse stabilisées au sein d'une solution organique.<sup>142-144</sup> Cette méthode a l'avantage de pouvoir contrôler la taille des NPs par le contrôle de la taille des micelles qui servent alors de microréacteur et limitent la croissance des NPs en leur sein. Les premiers travaux utilisant des micelles inverses comme 'template' pour la croissance de NPs ont été réalisés en 1982 par Boutonnet, Kizling et Stenius.<sup>145</sup> Ces travaux mettent au point un protocole de réduction de précurseurs de Pt, Rh et Pd au sein de micelles inverses dispersées dans l'hexane et en utilisant du pentaéthylène glycol monododecyl éther comme tensioactif.<sup>145</sup>

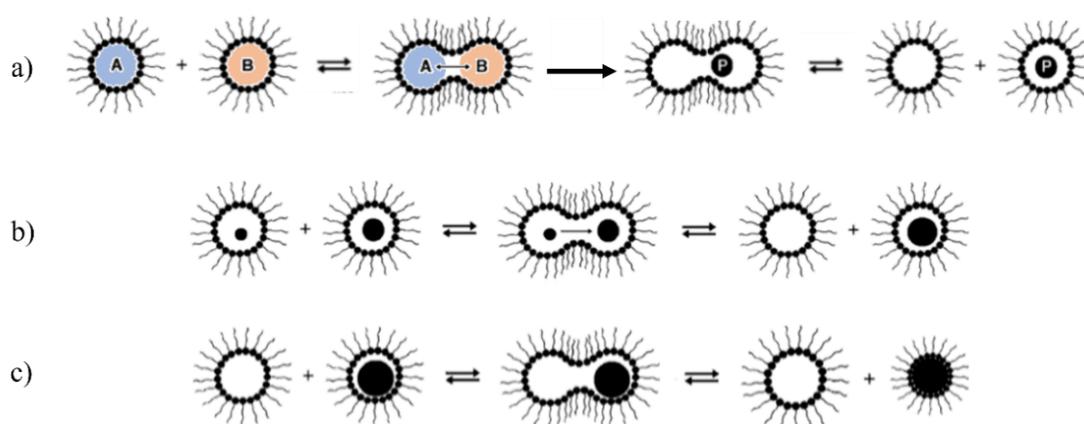


Figure 1. 27 : Schéma d'une synthèse de NPs par micelles inverses. Les micelles sont en équilibre dynamique, elles fusionnent et se séparent spontanément en solution. Les réactifs de synthèses (réducteur et précurseur métallique notés A et B) sont initialement contenus au sein de différentes micelles. L'étape (a) est la fusion de micelles contenant les réactifs A et B qui permet l'amorce de la réaction de réduction et de nucléation du métal et l'obtention de NPs (noté P) au sein du microréacteur formé par les micelles. L'étape suivante (b) correspond au mûrissement des NPs lors de la fusion de micelles contenant des NPs de tailles inférieures au diamètre de la micelle ce qui permet leur agrégation. La dernière étape (c) consiste en la stabilisation de la NP par l'accroche des agents de transferts (ou agents stabilisants) à sa surface. Figure tirée de la référence.<sup>146</sup>

Cette méthode a par la suite été largement utilisée dans la littérature pour obtenir des objets de composition variée avec d'autres métaux tels que l'or,<sup>147,148</sup> l'argent,<sup>149-151</sup> le cuivre,<sup>152,153</sup> le platine ou le rhodium.<sup>154</sup> Cette méthode permet aussi la synthèse d'objets binaires complexes tel que des NPs or-ferrite de type Janus.<sup>155</sup>

### c. Synthèse polyol

La synthèse polyol désigne une méthode de synthèse caractérisée par l'utilisation de polyol, molécules composées de plusieurs fonctions alcool. Ces multiples fonctions alcool permettent une importante solubilisation des sels de précurseurs métalliques qui sont généralement peu solubles dans les solvants

organiques usuels du fait de leur faible polarité. La réduction des métaux est assurée par la fonction alcool qui permet également de se coordonner ou de se lier aux NPs synthétisées. Ainsi le polyol peut jouer, au cours de la synthèse des NPs, les rôles de solvant de réducteur et d'AS.

De plus, leurs hauts points d'ébullition permet de réaliser des synthèses à hautes températures, avec des précurseurs difficilement réductibles à basses températures.<sup>156,157</sup>

Les premières synthèses polyol dans la littérature ont été développées par Fiévet *et al.* en 1989.<sup>158</sup> Dans ces travaux, des NPs de Ni, Ag ont été synthétisées dans de l'éthylène glycol. Un mélange d'éthylène glycol et de di-éthylène glycol a été utilisé pour les NPs de Co ainsi qu'un mélange d'éthylène glycol et de D-sorbitol pour les NPs de Cu.<sup>159</sup> Cette méthode permet d'accéder à un fin control de morphologie par l'utilisation de polyol de natures différentes comme cela a pu être démontré pour différents métaux.<sup>103,160-162</sup>

d. Réduction chimique de sels métalliques et complexes organométalliques

Comme cité au début de ce chapitre introductif, les premières synthèses par réduction de sels métalliques en voie chimique à basse température ont été réalisées d'abord Faraday en 1857,<sup>8</sup> puis de Turkevich en 1951, qui ont pu obtenir des solution de NPs d'or en réduisant de l'or(III) par le biais du phosphore ou des citrates.<sup>10,163,164</sup>

Une vingtaine d'années plus tard, suivent les travaux de Frens,<sup>165</sup> qui mettent en évidence un fin contrôle de taille et de distribution de taille en fonction de la concentration en citrates ; utilisés à la fois comme agents réducteurs et comme ASs en s'inspirant des travaux de Turkevich. La transposabilité de cette méthode de réduction à d'autres métaux tels que l'argent a pu être illustrée avec la synthèse de NPs d'Ag obtenues par à la réduction du nitrate d'argent par des citrates.<sup>166</sup>

Par la suite, de nombreux protocoles de synthèse ont été proposés dans la littérature en variant la nature des réducteurs mais aussi la nature des précurseurs métalliques avec, notamment, l'utilisation croissante de précurseurs organométalliques. Ces derniers permettent d'obtenir un contrôle poussé des tailles et des morphologies des NPs à des températures de réactions plus basses que les sels

métalliques, grâce notamment à des températures de décompositions basses et un contrôle fin de la cinétique de la réduction du complexe en variant la nature de ses ligands.

Par exemple, les travaux réalisés au sein du laboratoire MONARIS par Andrieux-Ledier *et al.*<sup>167</sup> ont permis de démontrer le contrôle de taille exercé par les précurseurs de type RAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (R= Cl, Br ou NO<sub>3</sub> avec n = 1 ou 3) réduits par le bromure tetrabutylammonium (TBAB) à basse température dans l'orthodichlorobenzène (oDCB), et stabilisées par des dodécane-thiols. Ou encore la synthèse de NPs de cuivre monodisperses par la réduction de précurseur organométallique de type CuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> par du TBAB en présence de dodécylamine (DDA) dans le toluène. En outre, cette étude met en avant le rôle central dans le contrôle de morphologie sphérique de la DDA lors de sa substitution par l'oleylamine (OLA).<sup>168</sup>

Il est aussi intéressant de noter que la réduction des sels et complexes métalliques peut aussi s'effectuer par d'autres voies que la réduction chimique comme cela a pu être démontré pour la photo-réduction de précurseur d'argent.<sup>169,170</sup> Il est par ailleurs également possible de réduire les précurseurs métalliques en atomes zérovalent par dismutation comme il a également été rapporté dans la littérature pour l'or,<sup>171</sup> le cobalt et le nickel,<sup>172</sup> ainsi que le cuivre.<sup>173-176</sup>

#### e. Décomposition thermique

Pour finir, une autre méthode de synthèse par réduction non chimique très utilisée aujourd'hui est la décomposition thermique d'organométalliques. Cette méthode développée en 1985 par Chaudret *et al.*,<sup>177,178</sup> est basée sur la décomposition d'un précurseur organométallique dans des conditions douces avec de basses températures. Les complexes utilisés sont généralement des complexes constitués d'oléfines ou polyoléfines qui sont des ligands capables de s'hydrogéner et de s'auto réduire lors de la décomposition thermique du complexe et ainsi de libérer directement des centres métalliques zérovalents. La taille des NPs est contrôlée en variant les concentrations relatives des réactifs, la température de décomposition et aussi la nature des ligands du complexe. Ces travaux ont mené à l'obtention d'une large gamme de NPs métalliques (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, In)<sup>179-181</sup> et bimétalliques (Pd-Cu, Ru-Pt, Co-Ru, Co-Rh, Co-Pt).<sup>182-185</sup>

La synthèse de nanoparticules bimétalliques connaît par ailleurs un véritable essor ces dernières décennies. En effet, l'élaboration de NPs de composition binaire ou plus, permet d'accéder à de nouvelles morphologies, structures et propriétés. Nous allons dans la partie suivante présenter l'intérêt et les particularités liées à la synthèse et aux propriétés des NPs bimétalliques.

### 3.3. Synthèse de nanoparticules bimétalliques

#### 3.3.1. Généralités

Les métaux présentent, de façon intrinsèquement liée à leurs structures électroniques, des propriétés différentes. Par exemple, comme l'illustre la *figure 1.28*, nous pouvons associer ces métaux de transition à trois principales propriétés pour lesquelles ils sont le plus utilisés à l'échelle nanométrique : i) les métaux magnétiques tels que le nickel le fer ainsi que le cobalt ; ii) les métaux catalytiques tels que le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium ainsi que l'indium ; iii) et pour finir les métaux dits plasmoniques lorsqu'ils sont à l'échelle nanométrique comme l'or l'argent et le cuivre.

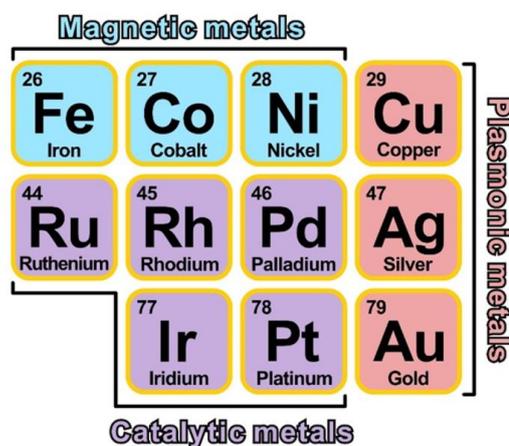


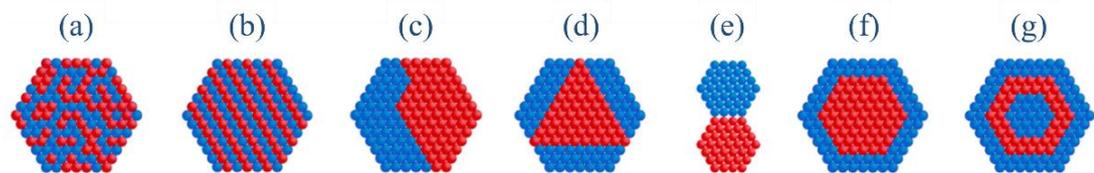
Figure 1. 28 : Extrait d'une partie des métaux de transition du tableau périodique divisé en trois parties selon leur propriétés et utilisations principales sous leur forme nanométrique : métaux magnétiques, plasmoniques et catalytiques.

La combinaison de deux métaux a très rapidement été recherchée. D'une part pour réduire les coûts économiques élevés liés à l'utilisation des métaux précieux catalytiques tels que l'or et l'argent en les combinant à d'autres métaux moins coûteux dont le cuivre, utilisé pour l'élaboration de nanocatalyseurs, alliages de type Pt-Cu.<sup>186</sup> Et d'autre part, afin de pouvoir moduler les propriétés de nanomatériaux : i) au sein

d'une même catégorie de propriétés, (*e.g.* moduler le plasmon de surface de NPs Au-Ag en fonction des teneurs en différents métaux)<sup>187,188</sup> ; ii) ou encore combiner différentes catégories de propriétés comme par exemple un métal catalytique et un métal plasmonique pour élaborer des nano-objets aux propriétés catalytiques enrichies par les propriétés optiques. On parle alors de catalyse assistée par plasmon, évoquée plus tôt dans ce chapitre, par exemple en combinant du platine avec de l'argent.<sup>189-191</sup>

Cependant au-delà de la composition chimique, les propriétés de ces NPs binaires sont aussi bien liées à leur taille, forme ou morphologie qu'à leur structure.<sup>31,192,193</sup> Le terme de structure se réfère ici et par la suite à l'architecture des deux métaux l'un par rapport à l'autre et non pas à la structure cristalline de la phase. Ainsi, l'élaboration de systèmes fonctionnels aux propriétés contrôlées nécessite d'en contrôler la structure. La *figure 1.29* présente les structures les plus usuelles de NPs binaires et multi-métalliques.

Les structures binaires hétérogènes, Janus ou cœur-coquilles, sont particulièrement intéressantes car elles permettent de conserver les propriétés de chaque métal isolé tout en permettant une synergie entre les propriétés des deux phases ségréguées.



*Figure 1. 29 : Schéma illustrant les différentes structures de NPs binaires les plus communes. Ces structures peuvent être séparées en trois catégories ; i) les alliages : (a) désordonnés, (b) ordonnés ; ii) les NPs de type Janus avec des sous-clusters séparés par (c) une seule ou (d) plusieurs interface(s) au sein de la NP ou (e) avec une interface réduite et les sous clusters en blocs séparés ; iii) les cœur-coquilles avec (f) une coquille unique, (g) deux ou plusieurs coquilles successives. Figure adaptée de la référence.<sup>31</sup>*

Les NPs Janus se composent de deux parties chacune composée majoritairement ou totalement d'un métal séparé par une interface continue.<sup>31,194,195</sup> Leur structure permet d'avoir des comportements et des propriétés drastiquement opposés au sein d'un même nano-objet, comme par exemple un caractère hydrophobe d'une part et hydrophile d'autre part. Ce type d'objet s'est justement particulièrement illustrée par son utilisation dans le domaine de la catalyse biphasée.<sup>155,196,197</sup>

Ces structures sont fortement corrélées et permettent un transfert de charge efficace, et sont parfois utilisées pour favoriser les séparations de charges, et favoriser les effets synergiques entre les deux sous-unités composant la NPs. Ceci rend ces structures particulièrement prometteuses pour des applications en optoélectronique ou encore en photovoltaïque.<sup>198,199</sup>

Les NPs cœur-coquilles se composent quant à elles d'un cœur d'un métal donné recouvert d'une couche – ou coquille – d'un second métal. Les couches peuvent aussi s'alterner et former une structure en 'oignon'. Cette structure qui peut permettre à la fois de conserver les propriétés des deux métaux isolés et d'en exploiter de nouvelles offre la possibilité d'optimiser les propriétés de l'objet global efficacement en modulant le recouvrement total ou partiel du cœur et l'épaisseur de la coquille. Le contrôle de l'épaisseur a une action directe sur la modulation des couplages électroniques et les effets synergiques issus des transferts de charges.<sup>200–202</sup> Ces structures sont fréquemment utilisées dans les domaines de la *drug delivery*<sup>203</sup> et de la catalyse.<sup>202,204,205</sup>

La structure des NPs bimétalliques dépend, en plus des conditions de synthèse, de paramètres physiques influant sur la miscibilité des différents métaux. Un certain nombre de ces paramètres permettent de prédire, d'un point de vue thermodynamique, la structure adoptée par un système binaire de type AB<sup>206</sup> :

- i) *Les énergies de liaison* : dans le cas de liaisons hétéro-nucléaires A-B plus fortes que les liaisons mononucléaires A-A et B-B, les structures alliages sont favorisées. Dans le cas inverse il y a démixtion des deux phases afin de minimiser l'énergie du système ;
- ii) *Les énergies de surface* : dans le cas d'une différence importante des énergies de surface des matériaux massifs, la démixtion est favorisée et le métal possédant l'énergie de surface la plus faible diffuse à la surface ;
- iii) *La taille des rayons atomiques* : la formation d'un alliage est favorisée lorsque les métaux possèdent des tailles de rayon atomique proches. A l'inverse, lorsque la différence de taille devient relativement trop importante, la ségrégation du métal au rayon inférieur vers le cœur

permet de conserver une structure plus compacte et stable, ce qui favorise les structures hétérogènes ;

- iv) *Différence d'électronégativité* : une différence d'électronégativité entre les métaux favorise les structures alliages facilitant les transferts de charges et limitant la formation de dipôles locaux au sein de la particule ;
- v) *Les interactions métal-ligand* : lorsque les interactions métal-ligand sont plus importantes pour un métal, ce dernier tend à diffuser à la surface pour minimiser l'énergie globale du système.
- vi) *Interactions électroniques et magnétiques* : les structures hétérogènes ou alliages peuvent parfois être induites ou favorisées par des effets liés aux différentes interactions et couplages de spins.

Cependant, la structure reste en effet très dépendante des méthodes de synthèse employées. Nous présenterons donc brièvement les principales méthodes de synthèse utilisées pour la formation de NPs binaires et les structures généralement obtenues à leur issue.

### *3.3.2. Co-réduction et décomposition thermique*

La méthode de co-réduction consiste en la réduction simultanée des précurseurs des deux métaux A et B. Similairement à la synthèse de NPs monométallique par réduction, les ions métalliques peuvent être réduits par un agent réducteur ou par photo-réduction. La réduction simultanée des deux métaux conduit généralement à leur nucléation et croissance commune ainsi que la formation de NPs de type alliage généralement désordonné.<sup>207,208</sup> La formation d'un alliage ordonné nécessite une étape post synthèse de recuit pour permettre la diffusion des atomes au sein de la NP et la cristallisation de la phase ordonnée.<sup>209</sup>

Il est cependant aussi possible d'élaborer des NPs hétérogènes de type cœur-coquille par co-réduction, notamment par l'utilisation de précurseurs A et B possédant des cinétiques de réductions différentes. Dès lors si l'atome A se réduit plus vite, il forme des nuclei ou germes monométalliques sur lesquels les atomes B croient par la suite, formant ainsi une coquille B autour des cœurs A. Une autre possibilité menant à ce type de structure par co-réduction est l'utilisation d'un précurseur de métal B avec un potentiel de réduction très élevé qui rend sa réduction seule dans les mêmes conditions impossible. Dès lors, la réduction du métal B ne peut se produire que si elle est

catalysée à la surface des NPs du métal A.<sup>210-213</sup> Des nano alliages peuvent aussi évoluer vers une structure cœur-coquille post-synthèse spontanément ou sous un stimuli externe,<sup>214</sup> et à l'inverse, il est aussi possible de faire évoluer des NPs de type cœur-coquille vers une structure alliage.<sup>215</sup>

De manière similaire à la co-réduction, la méthode de décomposition thermique est elle aussi basée sur la formation d'atome métallique par décomposition de complexes organométalliques et la production de monomères A et B simultanée, afin d'élaborer des NPs alliage, ou cœur-coquille, dans le cas où la production de monomères A et B est séparée dans le temps du fait de cinétiques de décomposition différentes.<sup>183</sup>

### *3.3.2.1. Injection à chaud et séparation temporelle*

La séparation temporelle de l'apport en monomères A et B permet un meilleur contrôle de structure, en particulier pour l'élaboration de NPs cœur-coquille et Janus. L'injection à chaud permet justement cette séparation en apportant le second précurseur dans le milieu de synthèse après la formation au préalable des NPs du métal A.<sup>216</sup>

### *3.3.3. Remplacement galvanique*

Le remplacement galvanique, illustré en *figure 1.30*, est un procédé motivé par les différences de potentiel redox entre deux métaux. Il permet l'échange d'une ou plusieurs couches atomiques d'atomes A d'une NP par des atomes B lorsque B possède un potentiel redox supérieur à A. Le cas échéant, les ions  $B^{n+}$  en solution peuvent oxyder les atomes  $A^0$  de la NP en  $A^{m+}$  et se nucléer ou diffuser à la surface de la NP pour former une ou plusieurs couches atomiques B au tour du cœur A.

Ce remplacement galvanique peut aussi conduire à la diffusion des atomes B dans le cœur et entraîner la dissolution partielle ou complète du cœur et ainsi concourir à la formation de nano-cages ou NPs vides (*hollow NPs*).<sup>192,217-220</sup>

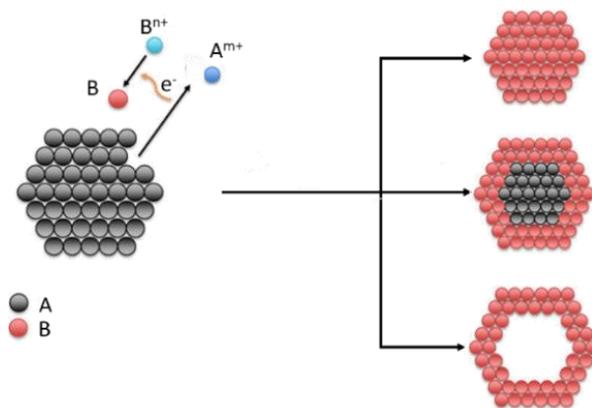


Figure 1. 30 : Illustration du processus de remplacement galvanique et des différentes structures pouvant être obtenues ; i) l'intégralité de la NP monométallique peut être remplacée par le métal B et former une seconde NP monométallique de nature chimique différente en conservant ou non la même taille et forme, ii) la formation d'une NP de type cœur-coquille est possible lorsque le remplacement s'opère sur une ou plusieurs couches atomiques, iii) la formation d'une nano-cage qui se forme de manière similaire à la NP cœur-coquille avant la dissolution complète de la NP initiale.

### 3.3.4. Synthèse par germination

La synthèse par germination est une méthode particulièrement adaptée à la synthèse de NPs hétérogènes cœur-coquille et Janus.<sup>188,221,222</sup> En effet, elle se compose de deux étapes : i) la formation de germe (ici, le terme de germe caractérise la population initiale de NPs avant la seconde croissance et ne fait pas allusion au terme de germe discuté en *partie 3.2.2.1 - b*) ; ii) la nucléation hétérogène du second métal à la surface des germes.<sup>31,192</sup>

Cette méthode en deux étapes permet donc un contrôle fin, notamment, de composition, de cristallinité, de forme et de taille pour les germes. Dans certains cas, il est aussi possible de mettre en place une étape de lavage et de sélection en taille, forme et cristallinité entre les deux étapes de synthèse lorsque la seconde croissance ne s'effectue pas dans le milieu de croissance de la population de germes. Elle offre donc une versatilité importante car il est possible combiner différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des germes et la croissance de la coquille.

Dans ce projet de thèse nous chercherons à élaborer des nanocatalyseurs Cu-ZnO avec un cœur de cuivre de taille, de forme et de cristallinité contrôlées, sur lequel croît des satellites d'oxyde de zinc, comparable à une coquille incomplète ou de multiples excroissances similaires à des NPs de type Janus multi-interfaces. Les motivations derrière cette structure seront par ailleurs précisées par la suite. Nous utiliserons donc la méthode par germination décrite ci-dessus.

A l'issue de la synthèse des germes de cuivre, nous devrons dans un second temps, synthétiser les satellites de ZnO à la surface de ces dernières. Pour cette deuxième étape, certaines considérations sont à prendre en compte lors de la synthèse d'oxydes.

### 3.4. Particularités liées à la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont très attractifs du fait de leur large gamme de propriétés et domaines d'applications, entre autres, en catalyse, en stockage de l'énergie, en optique et en électronique. Les méthodes utilisées usuellement pour les matériaux oxydes telles que la méthode hydrothermale, céramique ou la calcination, pour ne citer que celles-ci, ne sont pas toujours adaptées à la synthèse d'oxydes à l'échelle nanométrique lorsque nous souhaitons atteindre un contrôle de composition, de morphologie et de taille. Cela a poussé au développement de méthodes plus douces, réalisées à des températures plus modestes que celles utilisées pour les méthodes citées ci-dessus.

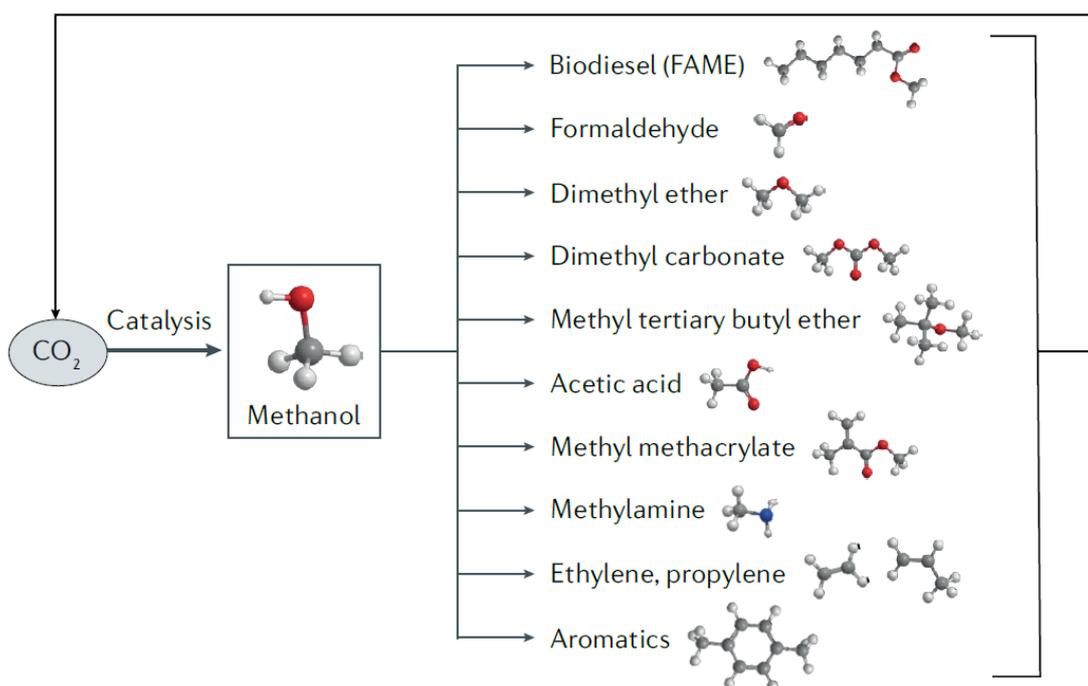
Parmi ces méthodes douces nous pouvons citer : la méthode sol-gel – synthèse par condensation ou polymérisation inorganique de complexes métalliques aqueux ou organiques menant à la formation de phase hydroxyde puis oxyde par hydrolyse – et la décomposition thermique. Dans le cas de précurseurs organométalliques, les complexes sont composés de ligands pouvant, en plus de concourir au contrôle des cinétiques de décomposition et de réduction, servir de source d'oxygène pour former l'oxyde.<sup>223-226</sup> Par exemple, la décomposition de complexes de zinc énols en phase organique conduit à la formation de cluster de Zn-O à l'échelle moléculaire.<sup>227,228</sup> La synthèse de ZnO par voie organométallique, utilisée dans ce projet, sera davantage discutée au cours du *Chapitre 3*.

Enfin, pour terminer ce chapitre d'introduction, une présentation succincte de l'état de l'art concernant les catalyseurs Cu-ZnO pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sera dressée afin de recontextualiser nos travaux et sera suivi d'une brève description des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce projet.

## 4. Cu-ZnO catalyseur pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol

Depuis quelques décennies, les conséquences environnementales et sociétales de l'augmentation rapide et croissante des émissions de CO<sub>2</sub> font partie des principaux défis que doit affronter la communauté scientifique. Récemment, la conversion du CO<sub>2</sub> connaît un fort gain d'intérêt. Cette stratégie permettrait en effet de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> et, contrairement à la séquestration du CO<sub>2</sub>, la conversion permettrait son utilisation comme matière première pour la formation de composés chimiques à valeur ajoutée plus importante dont, notamment, le méthanol.

L'intérêt de la conversion en méthanol est lié au fait qu'il s'agisse d'un alcool simple à un carbone utilisé en tant que carburant, pour le stockage de l'énergie et dans de nombreuses industries. Il est notamment utilisé comme matière première dans la synthèse de nombreuses molécules parmi lesquelles, comme nous pouvons le voir en *figure 1.31* : le formaldéhyde, l'acide acétique, le diméthyléther (DME) ou encore l'éthylène et le propylène ; molécules à la base de produits du quotidien tels que les plastiques, peintures, résines, matériaux de constructions etc.<sup>229-231</sup>



*Figure 1. 31 : Principaux produits synthétisés à partir du méthanol et leur intégration dans une boucle d'économie circulaire basée sur la conversion catalytique du CO<sub>2</sub> en méthanol. Figure tirée de la référence.<sup>231</sup>*

Le méthanol est aujourd'hui majoritairement produit dans l'industrie par l'utilisation de gaz de synthèse, constitué d'un mélange de monoxyde de carbone, issu de la combustion de matière première fossile, d'hydrogène et d'une faible quantité de

CO<sub>2</sub>. Ce procédé combine plusieurs réactions chimiques : i) l'hydrogénation directe du monoxyde de carbone en méthanol (équation 4), ii) l'hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol (éq. 5), et iii) la réaction concurrente de conversion du CO en CO<sub>2</sub> par la *Water Gas Shift Reaction* (WGSR, éq. 6).



La réaction globale est thermodynamiquement favorable et très exothermique. La réaction doit être réalisée à des pressions élevées pour obtenir des taux de conversion convenables, comme nous pouvons le voir en *figure 1.32*.<sup>230,231</sup>

Ce procédé nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour en améliorer la conversion et la sélectivité.<sup>232</sup> Les catalyseurs actuellement utilisés dans les processus industriels sont composés de NPs de cuivre supportées par de l'oxyde de zinc et de l'oxyde d'aluminium, notés Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'alumine ne joue qu'un rôle de support et de stabilisateur spatial, l'oxyde de zinc est quant à lui un promoteur : il joue un rôle actif dans la réaction. En effet, depuis les années 60, ce catalyseur a longuement été étudié dans la littérature pour en connaître le mécanisme réactionnel,<sup>233-236</sup> la nature des sites actifs,<sup>237,238</sup> et les processus d'empoisonnements.<sup>239,240</sup>

La nature de l'effet synergétique entre Cu et ZnO a également fait l'objet de nombreuses études.<sup>230,241,242</sup> Un certain nombre d'études théoriques ont démontré un effet de promotion de l'activité catalytique principalement due à un effet structural.

En effet, l'apport d'oxyde de zinc permet la présence de sites interfaciaux de type Cu-Zn-O facilitant notamment l'adsorption et la dissociation de molécules de CO<sub>2</sub> là où ni le Cu seul, ni le ZnO seul, ne peuvent dissocier la molécule ; faisant des interfaces entre les NPs de Cu et de ZnO un site crucial pour la réaction d'hydrogénation.<sup>243,244</sup> Les mécanismes réactionnels, le rôle de chaque espèce du catalyseur ainsi que l'origine et la nature des effets synergiques de Cu/ZnO/Cu seront davantage détaillés dans le *Chapitre 4*.

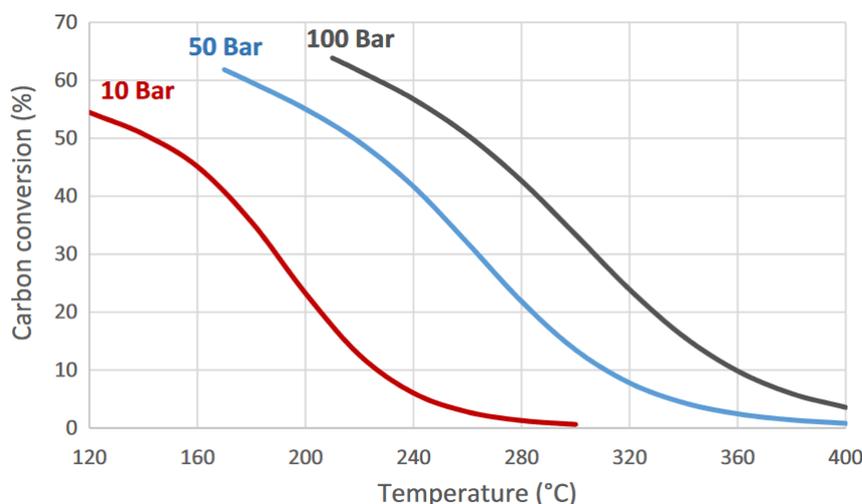


Figure 1. 32 : Graphique illustrant le taux de conversion du CO<sub>2</sub> en méthanol sous une pression de gaz de 10, 50 et 100 bar pour des proportions de 14,3 % CO, 14,3 % CO<sub>2</sub>, and 71,4 % H<sub>2</sub>. Figure tirée de la référence.<sup>230</sup>

Le catalyseur industriel est généralement produit par imprégnation, c'est-à-dire que la formation des NPs de Cu, dit métal actif dans le procédé, est réalisée directement au sein de la matrice d'oxyde d'alumine en ajoutant une solution de précurseur à cette dernière. La solution va imprégner le support oxyde et diffuser dans toutes les microporosités. Suite à cela, le support oxyde subit une étape de calcination qui permet d'évaporer la solution d'imprégnation et de réduire le métal lorsque la calcination est effectuée en atmosphère inerte. Dans le cas où la calcination n'est pas effectuée en atmosphère inerte ou lorsque le métal (comme c'est le cas du cuivre) possède un potentiel d'oxydation haut, le métal peut s'oxyder, soit par l'oxygène atmosphérique soit via la phase oxyde de support ou promoteur.

Cette méthode ne permet donc pas un bon contrôle de composition et il en est de même pour les autres paramètres tels que la taille, forme et cristallinité des nanocatalyseurs. Il est donc difficile de discuter de l'effet de ces paramètres structuraux sur l'activité du catalyseur. Ils sont d'ailleurs rarement discutés dans la littérature. C'est dans ce contexte global que nous nous proposons d'élaborer et d'étudier des nano catalyseurs Cu-ZnO de taille, de forme, de composition, de cristallinité et de structure contrôlées. Nous étudierons ensuite la chimie de surface et la réactivité de ces nanocatalyseurs en regard de l'étude de catalyseurs modèles de type ZnO/Cu, constitués de couches ultraminces d'oxyde de zinc déposées sur des monocristaux de cuivre. Nous pourrions ainsi étudier le rôle des interfaces et de la morphologie sur la réactivité de ces systèmes.

## 5. Principales techniques de caractérisation

L'étude de ces nanomatériaux et de leurs propriétés nécessite l'utilisation de techniques adaptées à la caractérisation d'objets à l'échelle nanométrique. Nous présenterons ici les différentes techniques de microscopies électroniques et à effet tunnel et la spectroscopie de photoémission de rayons X utilisées durant ce projet.

### 5.1. Microscopies électroniques

Le principe de fonctionnement de toute technique analytique est de faire interagir l'objet à caractériser avec une sonde et d'en étudier l'effet que cette sonde a sur l'objet. C'est ainsi que nous pouvons remonter aux propriétés physiques et chimiques de l'objet. Dans le cas des microscopies électroniques, la sonde interagissant avec l'échantillon est l'électron.

Sous un rayonnement électronique, dont l'énergie, ou longueur d'onde, est inférieure à la dimension de l'objet, ce dernier va interagir avec le rayonnement incident de différentes façons comme le montre la *figure 1.33*. Notamment comme suit : i) une partie du rayonnement peut être transmise et/ou réfractée. C'est le principe sur lequel se base la microscopie électronique à transmission (MET) ; ii) une partie du rayonnement incident peut être rediffusée ou encore menée à l'émission d'électrons secondaires et de photons d'énergies caractérisés du matériau émetteur. C'est le processus utilisé dans la microscopie électronique à balayage (MEB).

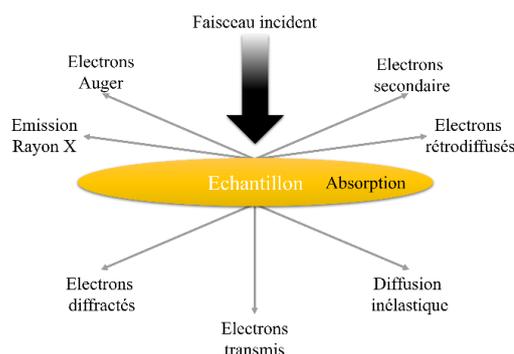


Figure 1. 33 : Schéma des différentes interactions entre la matière et un faisceau d'électrons

#### 5.1.1. Microscopie Électronique par Transmission (MET)

A l'instar d'un microscope optique, le microscope électronique se constitue d'une source de lumière et d'un ensemble d'outils optiques tels que des lentilles et des

diaphragmes pour focaliser et contrôler l'intensité du faisceau d'électrons. Dans le cas d'un microscope électronique, schématisé en *figure 1.34-A*, les électrons sont produits par un canon à électrons ou un filament métallique puis sont accélérés dans un tube constitué d'électrodes permettant de produire un champ électrique. Les électrons pourront alors atteindre des énergies d'accélération de plus d'une centaine de kilo électron-volts.

Une fois le faisceau produit, il interagit avec l'échantillon qui devant être suffisamment fin pour permettre la transmission des électrons à travers lui. Les électrons transmis et diffractés traversent plusieurs lentilles électromagnétiques et diaphragmes qui permettent de les focaliser et de contrôler l'intensité du faisceau. Ces lentilles, au nombre minimum de deux, vont permettre la projection d'une image agrandie de l'échantillon. Ceci permet de recréer une image en fonction de la densité d'électrons collectés par un capteur photographique CCD (*charge coupled device*) (*figure 1.34-B*).

L'image projetée permet donc la caractérisation de la taille et la forme des nano-objets. De plus, l'utilisation de diaphragmes permet d'influer sur les contrastes des images qui peuvent renseigner sur la cristallinité : l'orientation cristalline de la NP par rapport à la direction du faisceau influence la diffraction des électrons et peut limiter la quantité d'électrons transmis. La différence d'orientation des cristallites au sein d'une NP (ou macles que nous avons pu voir en *figure 1.19*), est alors visible sur l'image MET par différents contrastes. Similairement, les changements de contraste peuvent communiquer une première information quant à la composition chimique. En effet, l'intensité du faisceau transmis dépend également du nombre de masse  $Z$  des atomes constituant l'échantillon.

Ainsi, en sélectionnant la projection de l'image directe transmise ou l'image diffractée, plusieurs modes d'imagerie sont possibles en microscopie conventionnelle, telle que l'imagerie usuelle dite de champ clair (*bright field*), l'imagerie en champ sombre (*dark field*). Cette dernière permet la projection de l'image de certaines zones de l'échantillon suivant les diffractions sélectionnées. Il est aussi possible d'obtenir des figures de diffraction d'une zone donnée dont la dimension peut atteindre jusqu'à quelques angströms, il s'agit de la diffraction électronique de sélection d'aire (SAED).

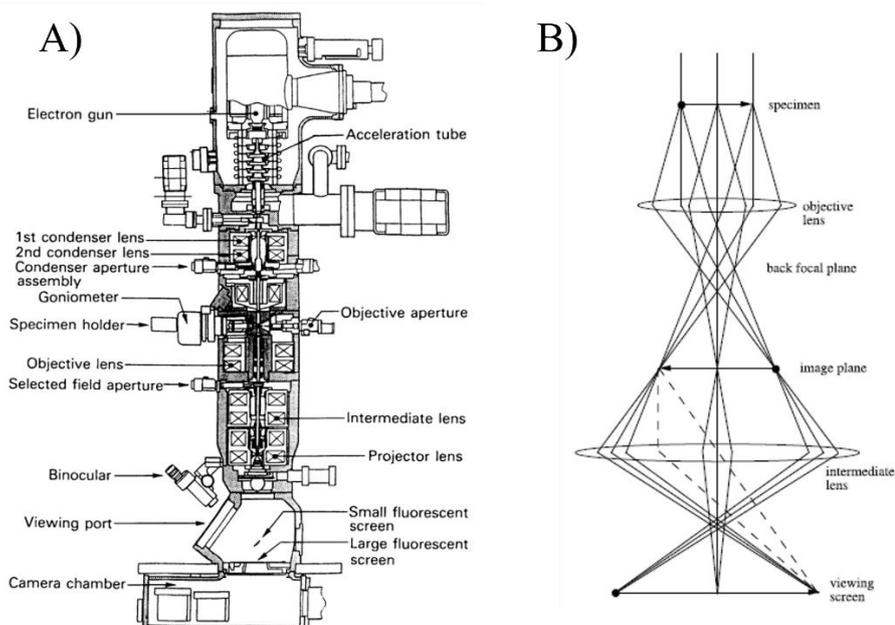


Figure 1.34 : (A) Schéma éclaté de la structure d'un MET, (B) Schéma du chemin optique suivi par les électrons. Figuré tirée de la référence.<sup>245</sup>

A ces modes s'ajoute la possibilité de coupler la MET à des techniques analytiques permettant d'obtenir des informations quant à la chimie de l'échantillon. En effet, deux types de spectroscopies peuvent être réalisées : i) la spectroscopie de rayon X de perte d'énergie (energy-dispersive x-ray spectrometry, EDX) où les électrons incidents très énergétiques ionisent des atomes de l'échantillon. Ces derniers vont se désexciter en émettant des photons X d'énergies quantifiées et caractéristiques pour chaque élément chimique ; ii) la spectroscopie de perte d'énergie électronique (electron energy-loss spectrometry EELS) où les électrons transmis sont collectés et leur énergie cinétique permet de déterminer la perte d'énergie liée à l'épaisseur ainsi qu'à la composition de l'échantillon traversé à l'échelle locale.<sup>245</sup> Ces méthodes spectroscopiques sont aussi souvent couplées à la microscopie électronique à balayage.

### 5.1.2. Microscopie Électronique par Balayage (MEB)

Similairement au MET, le MEB se compose aussi d'une première colonne de production, d'accélération et de focalisation d'électrons. Le faisceau, pouvant atteindre des rayons de quelques nanomètres pour les plus résolus, passe à travers des bobines magnétiques. Ses aimants vont permettre de dévier le faisceau et pouvoir réaliser un mouvement de scan continu de la surface de l'échantillon, ligne par ligne.

A chaque point du scan, le faisceau d'électron incident va mener à la production, entre autres, de deux types d'électrons (cf. figure 1.35) :<sup>246</sup>

- i) Les électrons secondaires : lorsque les électrons incidents ont une énergie suffisamment élevée, une partie de leur énergie cinétique peut contribuer à l'éjection d'électrons de niveaux de cœur des atomes de l'échantillon. Ces électrons éjectés sont dits secondaires. Ils sont peu énergétiques et seuls les électrons secondaires produits en surface et subsurface (inférieure à 10 nm) peuvent être collectés. Par conséquent, les variations de l'état physique de la surface à de fortes répercussions sur la quantité d'électrons secondaires collectés et permettent de générer une information sur la topographie de l'échantillon.
- ii) Les électrons rétrodiffusés : ce sont des électrons primaires subissant une diffusion quasi élastique par les atomes de l'échantillon. Ils sont donc très sensibles à la différence de composition chimique (différence de Z : plus le nombre de masse est élevé plus le nombre d'électrons rétrodiffusés est important et se traduit par une zone plus brillante à l'image).

La combinaison de ces deux informations permet de cartographier l'échantillon en fournissant une information globale quant à la topographie de l'échantillon et son homogénéité chimique. Comme mentionné précédemment, les MEB sont généralement couplées avec un spectromètre EDX afin d'acquérir une information exacte sur la chimie de l'échantillon aussi bien qualitative que semi-quantitative.

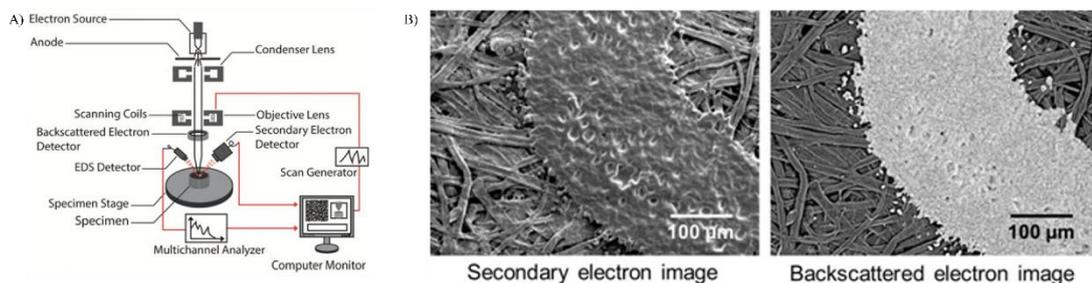
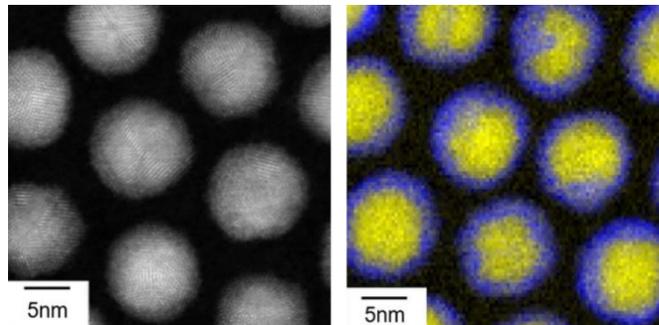


Figure 1. 35 : (A) Schéma de la structure d'un MEB couplé EDX, tiré de la référence,<sup>246</sup> (B) Images d'une lettre imprimée sur une carte de visite reconstruite uniquement avec des électrons secondaires (à gauche) et rétrodiffusés (à droite) obtenues avec une tension d'accélération de 15 kV ®Jeol .

Ces dernières années ont permis le développement d'autres techniques de microscopie et notamment la microscopie électronique à transmission par balayage (scanning

transmission electron spectroscopy, STEM) qui combine les deux microscopies précédentes. Cette méthode, couplée à une technique analytique telle que l'EELS permet aujourd'hui de réaliser des cartographies élémentaires à l'échelle atomique comme nous pouvons le voir en *figure 1.36*.



*Figure 1. 36 : Images STEM champ sombre (à gauche) et cartographie élémentaire obtenue par EELS de NPs cœur-coquilles d'or (jaune) et argent (bleu). Figure empruntée de la référence<sup>188</sup>*

## 5.2. Microscopie par effet Tunnel

La microscopie à effet tunnel (scanning tunneling microscopy STM) est une technique de microscopie à champ proche permettant de caractériser la topographie d'une surface avec une résolution atomique en collectant un courant transmis de la surface de l'échantillon à une sonde locale, ou pointe. Le principe général est le suivant : à l'échelle nanométrique, certains effets d'origine quantique se produisent dont notamment l'effet tunnel. Cet effet tunnel décrit le phénomène au cours duquel une particule élémentaire, ici un électron, à une probabilité non nulle de surpasser une barrière énergétique entre deux états sans en avoir l'énergie nécessaire (*cf. figure 37-A*). Concrètement, dans le cas de la microscopie tunnel, un électron aura une probabilité non nulle de passer de la surface de l'échantillon à la pointe du STM à travers le vide lorsqu'une tension est appliquée entre eux.

Cette probabilité se traduit dans les faits par un courant tunnel très faible de l'ordre du pico au nano ampère, qui est inversement proportionnel à la distance pointe-surface. En effet, une approximation simplifiée du courant de tunnel proposé par Tersoff et Hamann,<sup>247</sup> illustre cette relation de décroissance exponentielle entre la distance pointe-surface :<sup>248</sup>

$$I \propto \Psi(E, \Phi, D) \propto \exp\left(-\frac{2D \sqrt{2m(\Phi - E)}}{\hbar}\right) \quad (7)$$

avec,  $D$  : distance pointe-surface

$\Phi$  : fonction de travail de la pointe et de la surface,

$E$  : énergie relative de l'état par rapport au niveau de fermi

Cette expression permet de mettre en exergue la sensibilité de cette technique qui est telle qu'une variation de la distance d'un angström se traduit par une variation d'un ordre de grandeur de l'intensité du courant. La pointe du STM est disposée sur un scanneur composé de trois céramiques piézoélectriques selon les trois dimensions de l'espace  $x, y, z$ , comme schématisé en *figure 1.37-B*. Ces céramiques permettent un déplacement de la pointe du micromètre à l'angström sous l'effet de courants. La pointe peut alors scanner la surface d'un échantillon en appliquant des tensions sur les piezo  $x$  et  $y$  du scanner afin de créer un mouvement de balayage au-dessus de la surface du matériau. En travaillant à courant tunnel constant – grâce à l'utilisation d'une boucle d'asservissement (*feedback loop*) permettant d'enregistrer le courant et de le maintenir constant en variant la hauteur de pointe – il est possible d'obtenir des variations de hauteur de la pointe en  $z$  pour chaque position  $i$  de l'image ( $x_i, y_i$ ).

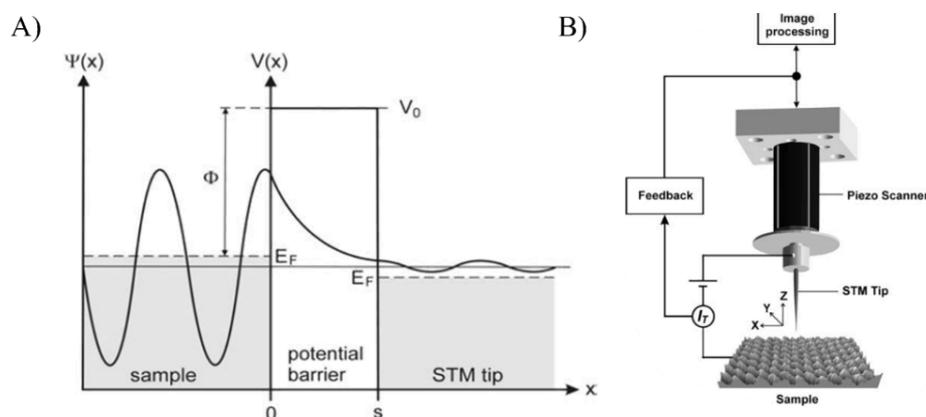


Figure 1.37 : (A) Graphique de l'atténuation exponentielle de la fonction d'onde d'un électron passant à travers la barrière de potentiel pour passer de l'échantillon à la pointe (représenté de  $x_0$  à  $x_s$ , ayant pour hauteur la fonction de travail locale, c'est-à-dire l'énergie à fournir pour extraire un électron de la surface vers le vide). (B) Schéma des éléments principaux composant un STM : une pointe placée sur un scanneur comportant trois céramiques piézoélectriques selon  $x, y$  et  $z$ . Les mouvements du scanneur sont contrôlés par l'application de courant au sein des céramiques, une boucle feedback, ou d'asservissement, est nécessaire au contrôle des mouvements de la pointe, en particulier selon  $z$  afin de permettre de maintenir la pointe à courant tunnel constant durant le scan latéral de la surface. Figures tirées de la référence.<sup>249</sup>

La variation de hauteur est souvent assimilée à la topologie de la surface du matériau. Dans les faits, il s'agit de la variation de la densité d'état locale de la surface par rapport à la pointe. La *figure 1.38* illustre la dépendance du courant tunnel par

rapport à la différence d'énergie entre les niveaux de fermi de la pointe et de la surface, autrement dit sa dépendance à la valeur de tension de biais utilisée pour enregistrer le courant tunnel.<sup>248</sup>

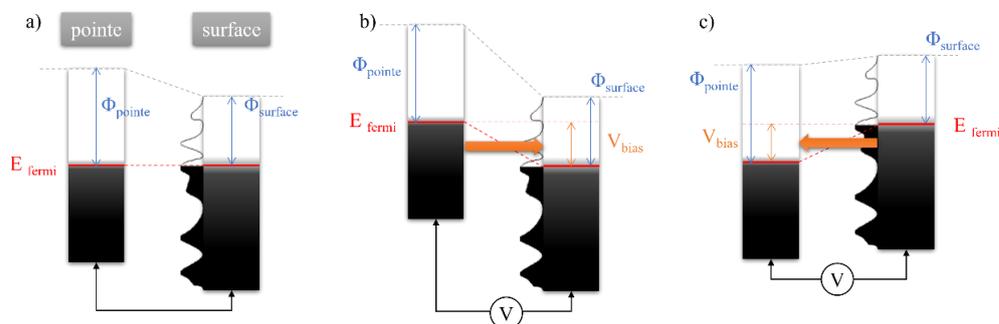


Figure 1. 38 : Schéma des niveaux d'énergie d'une pointe et d'une surface conductrice, (a) la pointe et la surface sont thermodynamiquement à l'équilibre, les niveaux de fermi sont alignés ; (b) une tension  $V_{\text{biais}}$  positive est appliquée entre la pointe et la surface : des électrons des niveaux d'énergie occupés de la pointe sont transmis par effet tunnel aux niveaux inoccupés de la surface, (c) inversement lorsque la tension appliquée est négative les électrons sont transmis des niveaux occupés de la surface aux niveaux inoccupés de la pointe. La variation de la tension permet de sonder différents états d'énergie. Figure adaptée de la référence.<sup>248</sup>

### 5.3. Spectroscopie de photoémission des rayons X

La spectroscopie de photoémission est une technique analytique, développée dans les années 60 par Siegbahn *et al.*,<sup>250</sup> permettant d'obtenir des informations quant à la structure électronique de la surface d'un échantillon. Elle renseigne notamment sur la composition chimique de la surface, les degrés d'oxydation des différents éléments la constituant et la nature de l'environnement chimique de ces éléments. Le principe général de la méthode est le suivant : lorsqu'un matériau est irradié par un rayonnement de haute énergie – ici par des rayons X entre 100 eV et 2 keV– des électrons de cœur peuvent être éjectés des atomes de la surface de l'échantillon solide. Ce processus peut être séparé en 3 étapes<sup>251</sup> :

- i) *L'excitation par irradiation et la création d'un photoélectron* : lorsqu'un atome absorbe un photon incident d'énergie caractéristique  $h\nu$  suffisamment élevée, il existe une certaine probabilité pour que l'absorption provoque l'ionisation de l'atome en transférant son énergie à un électron de cœur. L'électron de cœur, initialement dans un état d'énergie  $E_i$  lié, est promu dans un état d'énergie final  $E_f$  libre ayant une énergie cinétique  $E_c$ . Cette probabilité d'ionisation correspond à la section efficace et dépend notamment de la nature chimique de l'atome irradié et de l'énergie du photon incident.

ii) *Le transport du photoélectron vers la surface* : pour atteindre la surface, les photoélectrons éjectés traversent le solide. Au cours de cette diffusion les électrons peuvent suivre quatre comportements illustrés en *figure 1.39* :

- I. Les électrons ne subissent aucun choc inélastique et conservent leur énergie cinétique  $E_c$ , ce qui constitue le pic principal de photoémission ;
- II. Les électrons subissent peu de collisions inélastiques qui se traduisent par une perte d'énergie cinétique faible avant d'atteindre la surface. Ils contribuent soit à l'élargissement du pic principale ou donnent lieu aux pics satellites à des énergies cinétiques inférieures au pic principal ;
- III. Les chocs inélastiques subis par les électrons sont aléatoires, ce qui se traduit sur un spectre de photoémission par un fond continu en énergie cinétique, d'intensité importante pour les énergies cinétiques faibles ;
- IV. Les électrons subissent un nombre trop important de chocs inélastiques et n'ont pas l'énergie nécessaire pour s'extraire de la surface.

Cette étape souligne la sensibilité de la photoémission à la surface de l'échantillon. La probabilité qu'un électron puisse s'extraire de la surface de l'échantillon dépend de son libre parcours moyen (*Inelastic Free Mean Path, IMFP*). Cette grandeur physique caractérise la distance que parcourt un électron sans subir de choc inélastique. Le parcours moyen va donc limiter la profondeur d'analyse : la quantité d'électron collecté pour une profondeur donnée s'atténue exponentiellement avec la profondeur, comme le montre l'équation (8) :

$$I = I_0 e^{-\frac{z}{\lambda \cos\theta}} \quad (8)$$

avec :  $I$ , et  $I_0$  : intensités détectées et incidentes ;  $z$  : la profondeur du photoélectron ;  $\theta$  : direction d'émission du photoélectron par rapport à la normal de la surface.

iii) *L'extraction du photoélectron de la surface au vide* : Une fois à la surface les électrons doivent surpasser une barrière d'énergie pour s'extraire de l'échantillon, comme défini précédemment pour la STM, il s'agit de la fonction de travail de l'échantillon notée  $\Phi_{Ech}$ .

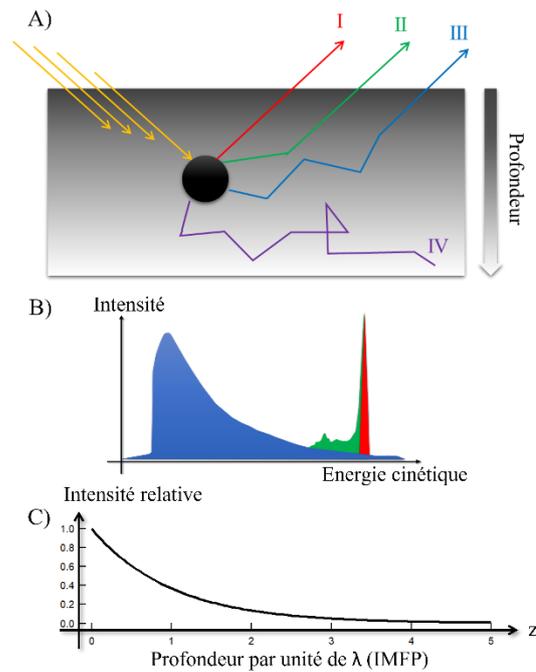


Figure 1. 39 : (A) Schéma illustrant les différents devenir des photoélectrons durant l'étape de transfert à la surface (B) et leurs contributions au spectre de photoémission avec : en rouge, les photoélectrons du pic principal (cas I), en vert, les électrons contribuant à l'élargissement du pic principal et à la présence de satellites à des énergie cinétiques inférieures au pic principal (cas II) et en bleu, le continuum d'électrons ayant subi trop de chocs inélastiques et ayant perdu leur information spectroscopique (cas III) ; (C) représentation graphique de l'atténuation de l'intensité relative par rapport à la profondeur d'émission  $z$ . Figure inspirée de la référence.<sup>251</sup>

Le bilan énergétique globale du processus de photoémission est explicité par l'équation (9) avec  $E_L$  énergie de liaison, qui est la différence d'énergie entre le niveau de cœur ionisé et le niveau de fermi de l'échantillon :

$$E_C = h\nu - E_L - \phi_{Ech} \quad (9)$$

Pour déterminer l' $E_L$ , il est nécessaire de connaître la fonction de travail de l'échantillon, qui n'est pas toujours voire rarement une grandeur connue. Expérimentalement, en mettant en contact électrique l'échantillon et le spectromètre, leurs niveaux de fermi sont à l'équilibre thermodynamique et sont alignés. Dès lors l'énergie cinétique effective mesurée par l'analyseur peut s'exprimer avec la fonction de travail du spectromètre  $\Phi_{Spectro}$ , comme décrit en figure 1.40. Dès lors l'équation (9) peut être ré-exprimée comme suit :

$$E_{C_{eff}} = h\nu - E_L - \phi_{Spectro} \quad (10)$$

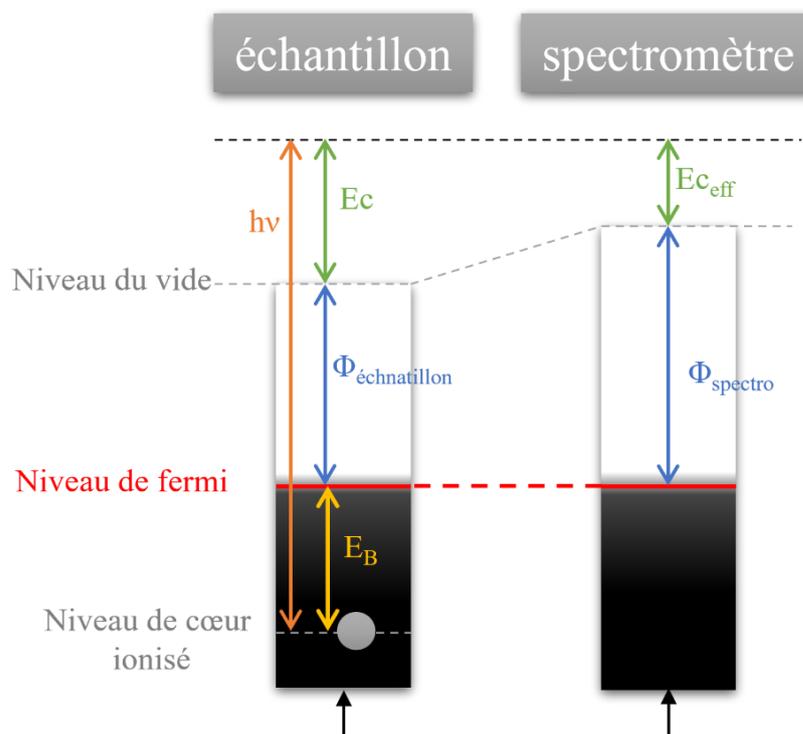


Figure 1. 40 : Schéma représentant les différents niveaux d'énergie avec l'échantillon et le spectromètre à la masse, ce qui a pour effet l'alignement des niveaux de fermi. Nous constatons alors que l'énergie du photon initial est bien équivalente à la somme de l'énergie de liaison du niveau de cœur, de la fonction de travail du spectromètre (qui est un paramètre instrumental connu) et de l'énergie cinétique effective mesurée par l'analyseur.

L'énergie de liaison mesurée permet de caractériser l'environnement chimique des différents éléments d'une surface, notamment la nature chimique et les états d'oxydation des atomes de la surface ainsi que la nature des composés chimiques adsorbés et/ou liés à la surface. Différents environnements chimiques pour un même élément vont produire des photoélectrons avec des énergies de liaisons différentes, c'est ce que l'on appelle le déplacement chimique, noté  $\Delta\xi$ .

Le déplacement chimique est lié au fait que les électrons de cœurs, même s'ils ne sont pas engagés dans la physisorption ou chimisorption à l'instar des électrons de valence, ils interagissent tout de même avec ces derniers par interactions électrostatiques. Ainsi, pour un même niveau de cœur, si un atome porte une charge partielle ou complète négative, au niveau de la couche de valence, le photoélectron de cœur aura une  $E_L$  inférieure. Inversement, une charge positive au niveau de la valence aura pour conséquence le fait que le photoélectron ait une  $E_L$  de plus haute énergie que dans le cas de l'atome isolé.<sup>251,252</sup>

Ce qui fait donc de l’XPS une technique de choix pour étudier les surfaces de nanomatériaux. Et ce, en particulier dans le domaine de la catalyse, où la caractérisation de la composition chimique de la surface et de la nature des composés en interactions avec elle, liés ou adsorbés, joue un rôle majeur pour comprendre les mécanismes réactionnels mais aussi le dynamisme structurel et chimique du catalyseur au cours de la réaction.

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré quelques propriétés des nanomatériaux qui se sont illustrées tout au long de l'Histoire, de l'antiquité à nos jours. Nous avons également présenté les différents mécanismes de réduction, nucléation et croissance qui régissent la synthèse colloïdale. La compréhension de ces mécanismes sous-jacents à l'élaboration de NPs et les leviers expérimentaux permettant leur contrôle est essentielle à la synthèse rationnelle de nanomatériaux avec un contrôle de composition, de cristallinité, de forme et de taille.

Dans le contexte de notre étude concernant l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs à base de cuivre – NPs de Cu et Cu@ZnO – la maîtrise de ces paramètres structuraux est nécessaire pour en comprendre l'influence sur les différents mécanismes réactionnels, la réactivité et la sélectivité de la réaction.

Dans le chapitre suivant, nous présentons la synthèse rationnelle de NPs de Cu de différentes cristallinités, morphologies et tailles par voie colloïdale. L'influence des différents paramètres physico-chimiques expérimentaux sur les mécanismes de réduction, nucléation et croissance et, *in fine*, sur la structure des NPs est étudiée et discutée. Ces NPs seront caractérisées par les différentes techniques introduites dans ce chapitre, dont notamment par microscopie électronique, microanalyse X (EDX) et spectroscopie XPS. Leur caractérisation permettra de proposer un mécanisme de formation et de stabilisation des NPs de Cu.

## 7. Références

- (1) Brill, D. R. The Chemical Interpretation of the Texts. *Corning Mus. Glass* **1970**, 105–128.
- (2) Barber, D. J.; Fisher, I. A.; Moulding, K. M. Ancient Copper Red Glasses: Investigation and Analysis by Microbeam Techniques. In *From mine to microscope: advances in the study of ancient technology*; Oxbow Books [Distributed in the U.S. by] D. Brown Bk. Co: Oxford, UK Oakville, CT, 2009.
- (3) Chirnside, R. C.; Proffitt, P. M. C. The Rothschild Lycurgus Cup: An Analytical Investigation. *J. Glass Stud.* **1963**, 5, 18–32.
- (4) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M. The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, 40, 270–277. <https://doi.org/10.1007/BF03215599>.
- (5) Barber, D. J.; Freestone, I. C. An Investigation Of The Origin Of The Colour Of The Lycurgus Cup By Analytical Transmission Electron Microscopy. *Archaeometry* **1990**, 32 (1), 33–45. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1990.tb01079.x>.
- (6) Cassius, A. *De Extremo Illo Et Perfectissimo Naturae Opificio Ac Principe Terraenorum Sidere Auro*; Sumptibus Georgii Wolffii: Hambourg, 1685.
- (7) Hunt, L. B. The True Story of Purple of Cassius: The Birth of Gold-Based Glass and Enamel Colours. *Gold Bull.* **1976**, 9 (4), 134–139. <https://doi.org/10.1007/BF03215423>.
- (8) Faraday, M. X. The Bakerian Lecture. —Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc.* **1857**, 147, 145–181. <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>.
- (9) Thompson, D. Michael Faraday's Recognition of Ruby Gold: The Birth of Modern Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, 40 (4), 267–269. <https://doi.org/10.1007/BF03215598>.
- (10) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.
- (11) Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Eng. Sci.* **1960**, 23 (5), 13.
- (12) Taniguchi, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. In *Proceedings of the International Conference on Production Engineering: Tokyo, 1974*; Japan Society of Precision Engineering: Tokyo, Japan, 1974; pp 18–23.
- (13) Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.* **1983**, 126, 236–244.
- (14) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56 (9), 930–933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- (15) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005.
- (16) Reimann, S. M.; Manninen, M. Electronic Structure of Quantum Dots. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74 (4), 1283–1342. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.1283>.
- (17) Woggon, U. Energy States. In *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*; Springer Tracts in Modern Physics; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 1997; Vol. 136, pp 43–101.
- (18) Reed, M. A. Quantum Dots. *Sci. Am.* **1993**, 268 (1), 118–123.
- (19) Kouwenhoven, L.; Marcus, C. Quantum Dots. *Phys. World* **1998**, 11 (6), 35–39.
- (20) Stockman, M. I. Nanoplasmonics: The Physics behind the Applications. *Phys. Today* **2011**, 64 (2), 39–44. <https://doi.org/10.1063/1.3554315>.
- (21) Shahbazyan, T. V.; Stockman, M. I. *Plasmonics: Theory and Applications*; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; Springer Netherlands: Dordrecht, 2013; Vol. 15. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7805-4>.
- (22) Krasavin, A. V.; MacDonald, K. F.; Zheludev, N. I. Active Plasmonics. In *Nanophotonics with Surface Plasmons*; Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics; Elsevier Science, 2007; pp 109–139.
- (23) Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Brioude, A.; Urban, J.; Pileni, M.-P. Collections of Copper Nanocrystals Characterized by Different Sizes and Shapes: Optical Response of These Nanoobjects. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (35), 13242–13248. <https://doi.org/10.1021/jp048491n>.
- (24) Salzemann, C.; Brioude, A.; Pileni, M.-P. Tuning of Copper Nanocrystals Optical Properties with Their Shapes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (14), 7208–7212. <https://doi.org/10.1021/jp0601567>.
- (25) Zhang, X.; Li, X.; Reish, M. E.; Zhang, D.; Su, N. Q.; Gutiérrez, Y.; Moreno, F.; Yang, W.; Everitt, H. O.; Liu, J. Plasmon-Enhanced Catalysis: Distinguishing Thermal and Nonthermal Effects. *Nano Lett.* **2018**, 18 (3), 1714–1723. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04776>.
- (26) Singh, M.; Sinha, I.; Premkumar, M.; Singh, A. K.; Mandal, R. K. Structural and Surface Plasmon Behavior of Cu Nanoparticles Using Different Stabilizers. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 359 (1–3), 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.069>.

- (27) Ghosh, S. K.; Nath, S.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T. Solvent and Ligand Effects on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Gold Colloids. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (37), 13963–13971. <https://doi.org/10.1021/jp047021q>.
- (28) Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (15), 6755–6759. <https://doi.org/10.1063/1.1462610>.
- (29) Mustafa, D. E.; Yang, T.; Xuan, Z.; Chen, S.; Tu, H.; Zhang, A. Surface Plasmon Coupling Effect of Gold Nanoparticles with Different Shape and Size on Conventional Surface Plasmon Resonance Signal. *Plasmonics* **2010**, *5* (3), 221–231. <https://doi.org/10.1007/s11468-010-9141-z>.
- (30) Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H<sub>2</sub> on Au. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 240–247. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
- (31) Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E. Noble Metal-Based Bimetallic Nanoparticles: The Effect of the Structure on the Optical, Catalytic and Photocatalytic Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *229*, 80–107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>.
- (32) Govorov, A. O.; Zhang, H.; Gun'ko, Y. K. Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (32), 16616–16631. <https://doi.org/10.1021/jp405430m>.
- (33) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (12), 911–921. <https://doi.org/10.1038/nmat3151>.
- (34) Roduner, E. Understanding Catalysis. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (24), 8226–8239. <https://doi.org/10.1039/C4CS00210E>.
- (35) Watanabe, Y.; Wu, X.; Hirata, H.; Isomura, N. Size-Dependent Catalytic Activity and Geometries of Size-Selected Pt Clusters on TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (8), 1490. <https://doi.org/10.1039/c1cy00204j>.
- (36) Astruc, D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 461–463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>.
- (37) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
- (38) Sun, Y.; Gray, S. K.; Peng, S. Surface Chemistry: A Non-Negligible Parameter in Determining Optical Properties of Small Colloidal Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (25), 11814. <https://doi.org/10.1039/c1cp20265k>.
- (39) Aiken, J. D.; Finke, R. G. A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis. *J. Mol. Catal. Chem.* **1999**, *145* (1–2), 1–44. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00098-9).
- (40) Schmid, G.; Klein, N.; Morun, B.; Lehnert, A.; Malm, J.-O. Two, Four, Five-Shell Clusters and Colloids. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62* (6), 1175–1177. <https://doi.org/10.1351/pac199062061175>.
- (41) Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6978–6986. <https://doi.org/10.1021/ja500328k>.
- (42) Van Hardeveld, R.; Hartog, F. The Statistics of Surface Atoms and Surface Sites on Metal Crystals. *Surf. Sci.* **1969**, *15* (2), 189–230. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90148-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90148-4).
- (43) Barnard, A. S. Modeling Polydisperse Ensembles of Diamond Nanoparticles. *Nanotechnology* **2013**, *24* (8), 085703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/8/085703>.
- (44) Lousada, C. M.; Korzhavyi, P. A. Hydrogen Sorption Capacity of Crystal Lattice Defects and Low Miller Index Surfaces of Copper. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (15), 6623–6636. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04459-z>.
- (45) Zhou, Z.-Y.; Tian, N.; Li, J.-T.; Broadwell, I.; Sun, S.-G. Nanomaterials of High Surface Energy with Exceptional Properties in Catalysis and Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 4167. <https://doi.org/10.1039/c0cs00176g>.
- (46) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Lett.* **2004**, *4* (7), 1343–1348. <https://doi.org/10.1021/nl0495256>.
- (47) Zhang, J.; Feng, C.; Deng, Y.; Liu, L.; Wu, Y.; Shen, B.; Zhong, C.; Hu, W. Shape-Controlled Synthesis of Palladium Single-Crystalline Nanoparticles: The Effect of HCl Oxidative Etching and Facet-Dependent Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (2), 1213–1218. <https://doi.org/10.1021/cm403591g>.

- (48) Rossi, K.; Buonsanti, R. Shaping Copper Nanocatalysts to Steer Selectivity in the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reaction. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (5), 629–637. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00673>.
- (49) De Gregorio, G. L.; Burdyny, T.; Louidice, A.; Iyengar, P.; Smith, W. A.; Buonsanti, R. Facet-Dependent Selectivity of Cu Catalysts in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction at Commercially Viable Current Densities. *ACS Catal.* **2020**, *10* (9), 4854–4862. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00297>.
- (50) Zhang, H.; He, C.; Han, S.; Du, Z.; Wang, L.; Yun, Q.; Cao, W.; Zhang, B.; Tian, Y.-H.; Lu, Q. Crystal Facet-Dependent Electrocatalytic Performance of Metallic Cu in CO<sub>2</sub> Reduction Reactions. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33* (8), 3641–3649. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.12.018>.
- (51) An, K.; Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem* **2012**, *4* (10), 1512–1524. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200229>.
- (52) Biswas, A.; Bayer, I. S.; Biris, A. S.; Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F. Advances in Top–down and Bottom–up Surface Nanofabrication: Techniques, Applications & Future Prospects. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170* (1–2), 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>.
- (53) Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G. Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.
- (54) Huston, M.; DeBella, M.; DiBella, M.; Gupta, A. Green Synthesis of Nanomaterials. *Nanomaterials* **2021**, *11* (8), 2130. <https://doi.org/10.3390/nano11082130>.
- (55) Thompson, L. F.; Willson, C. G.; Bowden, M. J. *Introduction to Microlithography: Theory, Materials, and Processing*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, D. C., 1983; Vol. 219. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0219>.
- (56) Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1171–1196. <https://doi.org/10.1021/cr030076o>.
- (57) Broers, A. N.; Hoole, A. C. F.; Ryan, J. M. Electron Beam Lithography—Resolution Limits. *Microelectron. Eng.* **1996**, *32* (1–4), 131–142. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(95\)00368-1](https://doi.org/10.1016/0167-9317(95)00368-1).
- (58) Owen, G. Electron Lithography for the Fabrication of Microelectronic Devices. *Rep. Prog. Phys.* **1985**, *48* (6), 795–851. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/48/6/002>.
- (59) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (5), 550–575. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980316\)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G).
- (60) Ito, T.; Okazaki, S. Pushing the Limits of Lithography. *Nature* **2000**, *406* (6799), 1027–1031. <https://doi.org/10.1038/35023233>.
- (61) Rogers, J. A.; Bao, Z.; Meier, M.; Dodabalapur, A.; Schueller, O. A. J.; Whitesides, G. M. Printing, Molding, and Near-Field Photolithographic Methods for Patterning Organic Lasers, Smart Pixels and Simple Circuits. *Synth. Met.* **2000**, *115*, 5–11.
- (62) Xia, Y.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1823–1848. <https://doi.org/10.1021/cr980002q>.
- (63) Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 184.
- (64) Kim, M.; Osone, S.; Kim, T.; Higashi, H.; Seto, T. Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. *KONA Powder Part. J.* **2017**, *34* (0), 80–90. <https://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
- (65) Ayyub, P.; Chandra, R.; Taneja, P.; Sharma, A. K.; Pinto, R. Synthesis of Nanocrystalline Material by Sputtering and Laser Ablation at Low Temperatures: *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **2001**, *73* (1), 67–73. <https://doi.org/10.1007/s003390100833>.
- (66) Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. Sputtering Deposition of Nanoparticles onto Liquid Substrates: Recent Advances and Future Trends. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17–18), 2468–2483. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.013>.
- (67) Yu, H.-D.; Regulacio, M. D.; Ye, E.; Han, M.-Y. Chemical Routes to Top-down Nanofabrication. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (14), 6006. <https://doi.org/10.1039/c3cs60113g>.
- (68) Qiao, Y.; Wang, D.; Buriak, J. M. Block Copolymer Templated Etching on Silicon. *Nano Lett.* **2007**, *7* (2), 464–469. <https://doi.org/10.1021/nl0627801>.
- (69) Xu, Y.; Ke, X.; Yu, C.; Liu, S.; Zhao, J.; Cui, G.; Higgins, D.; Chen, Z.; Li, Q.; Wu, G. A Strategy for Fabricating Nanoporous Gold Films through Chemical Dealloying of Electrochemically Deposited Au-Sn Alloys. *Nanotechnology* **2014**, *25* (44), 445602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/44/445602>.

- (70) X. Gan, Y.; Zhang, Y.; B. Gan, J. Nanoporous Metals Processed by Dealloying and Their Applications. *AIMS Mater. Sci.* **2018**, *5* (6), 1141–1183. <https://doi.org/10.3934/matserci.2018.6.1141>.
- (71) Yu, H.; Wang, D.; Han, M.-Y. Top-Down Solid-Phase Fabrication of Nanoporous Cadmium Oxide Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (8), 2333–2337. <https://doi.org/10.1021/ja066884p>.
- (72) Chatterjee, S.; Anikin, A.; Ghoshal, D.; Hart, J. L.; Li, Y.; Intikhab, S.; Chareev, D. A.; Volkova, O. S.; Vasiliev, A. N.; Taheri, M. L.; Koratkar, N.; Karapetrov, G.; Snyder, J. Nanoporous Metals from Thermal Decomposition of Transition Metal Dichalcogenides. *Acta Mater.* **2020**, *184*, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.018>.
- (73) Muñoz, R.; Gómez-Aleixandre, C. Review of CVD Synthesis of Graphene: Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Depos.* **2013**, *19* (10–11–12), 297–322. <https://doi.org/10.1002/cvde.201300051>.
- (74) Swihart, M. T. Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8* (1), 127–133. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4).
- (75) Adachi, M.; Tsukui, S.; Okuyama, K. Nanoparticle Synthesis by Ionizing Source Gas in Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42* (Part 2, No.1A/B), L77–L79. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.L77>.
- (76) Nakaso, K.; Okuyama, K.; Shimada, M.; Pratsinis, S. E. Effect of Reaction Temperature on CVD-Made TiO<sub>2</sub> Primary Particle Diameter. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58* (15), 3327–3335. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00213-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00213-6).
- (77) Lee, H.; Song, M. Y.; Jung, J.; Park, Y.-K. The Synthesis and Coating Process of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Using CVD Process. *Powder Technol.* **2011**, *214* (1), 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.07.036>.
- (78) Cho, A. Y.; Arthur, J. R. Molecular Beam Epitaxy. *Prog. Solid-State Chem.* **1975**, *10*, 157–191.
- (79) Suyolcu, Y. E.; Christiani, G.; van Aken, P. A.; Logvenov, G. Design of Complex Oxide Interfaces by Oxide Molecular Beam Epitaxy. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2020**, *33* (1), 107–120. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05285-4>.
- (80) Zhang, Y.-H.; Smith, D. J. Heterovalent Semiconductor Structures and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2021**, *39* (3), 030803. <https://doi.org/10.1116/6.0000802>.
- (81) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- (82) LaMer, V. K. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44* (6), 8.
- (83) Woehl, T. J. Metal Nanocrystal Formation during Liquid Phase Transmission Electron Microscopy: Thermodynamics and Kinetics of Precursor Conversion, Nucleation, and Growth. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (18), 7569–7581. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01360>.
- (84) Yoreo, J. J. D.; Vekilov, P. G. Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Rev. Mineral. Geochem.* **2003**, *54* (1), 57–93. <https://doi.org/10.2113/0540057>.
- (85) Loh, N. D.; Sen, S.; Bosman, M.; Tan, S. F.; Zhong, J.; Nijhuis, C. A.; Král, P.; Matsudaira, P.; Mirsaidov, U. Multistep Nucleation of Nanocrystals in Aqueous Solution. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (1), 77–82. <https://doi.org/10.1038/nchem.2618>.
- (86) Volmer, M.; Weber, A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Für Phys. Chem.* **1926**, *119U* (1), 277–301. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>.
- (87) 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>.
- (88) Gibbs, J. W. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*; Connecticut Academy of Arts and Sciences, 1874.
- (89) Thomson, J. J. *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*; Macmillan and Co.: London, 1888.
- (90) Finney, E. E.; Finke, R. G. Nanocluster Nucleation and Growth Kinetic and Mechanistic Studies: A Review Emphasizing Transition-Metal Nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317* (2), 351–374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.092>.
- (91) Oxtoby, D. W. Nucleation of First-Order Phase Transitions. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31* (2), 91–97. <https://doi.org/10.1021/ar9702278>.
- (92) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles – a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, 6809–6830.
- (93) Reiss, H. The Growth of Uniform Colloidal Dispersions. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 482–4877.

- (94) Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S. Synthesis and Size Control of Monodisperse Copper Nanoparticles by Polyol Method. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311* (2), 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039>.
- (95) Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Sokolov, S.; Ahner, T. T.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied *via in Situ* Small Angle X-Ray Scattering at Millisecond Time Resolution. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 1076–1082. <https://doi.org/10.1021/nn901499c>.
- (96) Polte, J.; Tuae, X.; Wuithschick, M.; Fischer, A.; Thuenemann, A. F.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, *6* (7), 5791–5802. <https://doi.org/10.1021/nn301724z>.
- (97) Polte, J.; Kraehnert, R.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Thünemann, A. F.; Emmerling, F. New Insights of the Nucleation and Growth Process of Gold Nanoparticles via *in Situ* Coupling of SAXS and XANES. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *247*, 012051. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/247/1/012051>.
- (98) Zhang, H.; Banfield, J. F. Energy Calculations Predict Nanoparticle Attachment Orientations and Asymmetric Crystal Formation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (19), 2882–2886. <https://doi.org/10.1021/jz301161j>.
- (99) Zhang, H.; De Yoreo, J. J.; Banfield, J. F. A Unified Description of Attachment-Based Crystal Growth. *ACS Nano* **2014**, *8* (7), 6526–6530. <https://doi.org/10.1021/nn503145w>.
- (100) Song, M.; Zhou, G.; Lu, N.; Lee, J.; Nakouzi, E.; Wang, H.; Li, D. Oriented Attachment Induces Fivefold Twins by Forming and Decomposing High-Energy Grain Boundaries. *Science* **2020**, *367* (6473), 40–45. <https://doi.org/10.1126/science.aax6511>.
- (101) Du, J. S.; Zhou, W.; Rupich, S. M.; Mirkin, C. A. Twin Pathways: Discerning the Origins of Multiply Twinned Colloidal Nanoparticles. *Angew. Chem.* **2021**, *133* (13), 6934–6939. <https://doi.org/10.1002/ange.202015166>.
- (102) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
- (103) Xiong, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (20), 3385–3391. <https://doi.org/10.1002/adma.200701301>.
- (104) Baletto, F.; Ferrando, R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77* (1), 371–423. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.371>.
- (105) Watt, J.; Cheong, S.; Tilley, R. D. How to Control the Shape of Metal Nanostructures in Organic Solution Phase Synthesis for Plasmonics and Catalysis. *Nano Today* **2013**, *8* (2), 198–215. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.03.001>.
- (106) Cleveland, C. L.; Landman, U. The Energetics and Structure of Nickel Clusters: Size Dependence. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (11), 7376–7396. <https://doi.org/10.1063/1.460169>.
- (107) Reinhard, D.; Hall, B. D.; Berthoud, P.; Valkealahti, S.; Monot, R. Unsupported Nanometer-Sized Copper Clusters Studied by Electron Diffraction and Molecular Dynamics. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (8), 4917–4926. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.4917>.
- (108) Reinhard, D.; Hall, B. D.; Berthoud, P.; Valkealahti, S.; Monot, R. Size-Dependent Icosahedral-to-Fcc Structure Change Confirmed in Unsupported Nanometer-Sized Copper Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (8), 1459–1462. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459>.
- (109) Doye, J. P. K.; Calvo, F. Entropic Effects on the Size Dependence of Cluster Structure. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (16), 3570–3573. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3570>.
- (110) Wang, Y.; Peng, H.-C.; Liu, J.; Huang, C. Z.; Xia, Y. Use of Reduction Rate as a Quantitative Knob for Controlling the Twin Structure and Shape of Palladium Nanocrystals. *Nano Lett.* **2015**, *15* (2), 1445–1450. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00158>.
- (111) Xiong, Y.; Siekkinen, A. R.; Wang, J.; Yin, Y.; Kim, M. J.; Xia, Y. Synthesis of Silver Nanoplates at High Yields by Slowing down the Polyol Reduction of Silver Nitrate with Polyacrylamide. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (25), 2600. <https://doi.org/10.1039/b705253g>.
- (112) Washio, I.; Xiong, Y.; Yin, Y.; Xia, Y. Reduction by the End Groups of Poly(Vinyl Pyrrolidone): A New and Versatile Route to the Kinetically Controlled Synthesis of Ag Triangular Nanoplates. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (13), 1745–1749. <https://doi.org/10.1002/adma.200600675>.
- (113) Xiong, Y.; Washio, I.; Chen, J.; Cai, H.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Poly(Vinyl Pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2006**, *22* (20), 8563–8570. <https://doi.org/10.1021/la061323x>.

- (114) Xiong, Y.; McLellan, J. M.; Chen, J.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Kinetically Controlled Synthesis of Triangular and Hexagonal Nanoplates of Palladium and Their SPR/SERS Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 17118–17127. <https://doi.org/10.1021/ja056498s>.
- (115) Wiley, B.; Herricks, T.; Sun, Y.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons. *Nano Lett.* **2004**, *4* (9), 1733–1739. <https://doi.org/10.1021/nl048912c>.
- (116) Xia, Y.; Xia, X.; Peng, H.-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (25), 7947–7966. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04641>.
- (117) 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. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (8), 4819–4880. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00733>.
- (118) Domingo, M.; Shahrokhi, M.; Remediakis, I. N.; Lopez, N. Shape Control in Gold Nanoparticles by N-Containing Ligands: Insights from Density Functional Theory and Wulff Constructions. *Top. Catal.* **2018**, *61* (5–6), 412–418. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0880-3>.
- (119) Chen, Q.; Richardson, N. V. Surface Facetting Induced by Adsorbates. *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *73* (4–8), 59–77. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2003.09.002>.
- (120) Ostwald, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, vol. 2, part 1.*; Leipzig, Germany, 1896.
- (121) Ostwald, W. Studien Über Die Bildung Und Umwandlung Fester Körper. *Z. Für Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- (122) Zhang, Z.; Wang, Z.; He, S.; Wang, C.; Jin, M.; Yin, Y. Redox Reaction Induced Ostwald Ripening for Size- and Shape-Focusing of Palladium Nanocrystals. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (9), 5197–5203. <https://doi.org/10.1039/C5SC01787D>.
- (123) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (124) Moore, T. L. Nanoparticle Colloidal Stability in Cell Culture Media and Impact on Cellular Interactions. *Chem Soc Rev* **2015**, 19.
- (125) Hansen, C. *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient and Their Importance in Surface Coating Formulation*; Danish Technical Press: Copenhagen, 1967.
- (126) Tovstun, S. A.; Razumov, V. F. Theory of Size-Selective Precipitation. *J. Nanoparticle Res.* **2017**, *19* (1). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3706-5>.
- (127) Sharma, V.; Park, K.; Srinivasarao, M. Shape Separation of Gold Nanorods Using Centrifugation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106* (13), 4981–4985. <https://doi.org/10.1073/pnas.0800599106>.
- (128) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid–Liquid System. *J Chem Soc Chem Commun* **1994**, 0 (7), 801–802. <https://doi.org/10.1039/C39940000801>.
- (129) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 16, 1655. <https://doi.org/10.1039/c39950001655>.
- (130) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, Y.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. Mechanistic Insights into the Brust–Schiffrin Two-Phase Synthesis of Organo-Chalcogenate-Protected Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2092–2095. <https://doi.org/10.1021/ja1105078>.
- (131) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Tong, Y. J. Critical Role of Water and the Structure of Inverse Micelles in the Brust–Schiffrin Synthesis of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7366–7370. <https://doi.org/10.1021/la201158v>.
- (132) Zhu, L.; Zhang, C.; Guo, C.; Wang, X.; Sun, P.; Zhou, D.; Chen, W.; Xue, G. New Insight into Intermediate Precursors of Brust–Schiffrin Gold Nanoparticles Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (21), 11399–11404. <https://doi.org/10.1021/jp402116x>.
- (133) Perala, S. R. K.; Kumar, S. On the Mechanism of Phase Transfer Catalysis in Brust–Schiffrin Synthesis of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2013**, *29* (48), 14756–14762. <https://doi.org/10.1021/la403652k>.
- (134) Andala, D. M.; Shin, S. H. R.; Lee, H.-Y.; Bishop, K. J. M. Templated Synthesis of Amphiphilic Nanoparticles at the Liquid–Liquid Interface. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1044–1050. <https://doi.org/10.1021/nn202556b>.
- (135) E, X.; Zhang, Y.; Zou, J.-J.; Zhang, X.; Wang, L. Shape Evolution in Brust–Schiffrin Synthesis of Au Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2014**, *118*, 196–199. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.066>.

- (136) Heath, J. R.; Knobler, C. M.; Leff, D. V. Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers: The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (2), 189–197. <https://doi.org/10.1021/jp9611582>.
- (137) Kanninen, P.; Johans, C.; Merta, J.; Kontturi, K. Influence of Ligand Structure on the Stability and Oxidation of Copper Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318* (1), 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.069>.
- (138) Dadgostar, N.; Ferdous, S.; Henneke, D. Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-Phase Liquid–Liquid System. *Mater. Lett.* **2010**, *64* (1), 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.067>.
- (139) Chen, L.; Zhang, D.; Chen, J.; Zhou, H.; Wan, H. The Use of CTAB to Control the Size of Copper Nanoparticles and the Concentration of Alkylthiols on Their Surfaces. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *415* (1–2), 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.060>.
- (140) Wikander, K.; Petit, C.; Holmberg, K.; Pileni, M.-P. Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods. *Langmuir* **2006**, *22* (10), 4863–4868. <https://doi.org/10.1021/la060163m>.
- (141) Chen, S.; Huang, K.; Stearns, J. A. Alkanethiolate-Protected Palladium Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (2), 540–547. <https://doi.org/10.1021/cm9906203>.
- (142) Uskoković, V.; Drofenik, M. Synthesis Of Materials Within Reverse Micelles. *Surf. Rev. Lett.* **2005**, *12* (2), 39.
- (143) Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L. Recent Advances in Nanoparticle Synthesis with Reversed Micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128–130*, 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.009>.
- (144) Ganguli, A. K.; Ganguly, A.; Vaidya, S. Microemulsion-Based Synthesis of Nanocrystalline Materials. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (2), 474–485. <https://doi.org/10.1039/B814613F>.
- (145) Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G. The Preparation of Monodisperse Colloidal Metal Particles from Microemulsions. *Colloids Surf.* **1982**, *5* (3), 209–225. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(82\)80079-6](https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80079-6).
- (146) Qi, L. Reverse Micelles: Synthesis of Inorganic Nanostructures. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition*; Taylor & Francis, 2015; pp 6451–6474. <https://doi.org/10.1081/E-ESCS3-120023694>.
- (147) Wilcoxon, J. P.; Williamson, R. L.; Baughman, R. Optical Properties of Gold Colloids Formed in Inverse Micelles. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (12), 9933–9950.
- (148) Salabat, A.; Mirhoseini, F. A Novel and Simple Microemulsion Method for Synthesis of Biocompatible Functionalized Gold Nanoparticles. *J. Mol. Liq.* **2018**, *268*, 849–853. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.112>.
- (149) Zhang, W.; Qiao, X.; Chen, J. Synthesis of Silver Nanoparticles—Effects of Concerned Parameters in Water/Oil Microemulsion. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *142* (1), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.014>.
- (150) Solanki, J. N.; Murthy, Z. V. P. Highly Monodisperse and Sub-Nano Silver Particles Synthesis via Microemulsion Technique. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *359* (1–3), 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.058>.
- (151) Zhang, W.; Qiao, X.; Chen, J. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles in AOT Microemulsion System. *Chem. Phys.* **2006**, *330* (3), 495–500. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.09.029>.
- (152) Solanki, J. N.; Sengupta, R.; Murthy, Z. V. P. Synthesis of Copper Sulphide and Copper Nanoparticles with Microemulsion Method. *Solid State Sci.* **2010**, *12* (9), 1560–1566. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.021>.
- (153) Kumar, A.; Saxena, A.; De, A.; Shankar, R.; Mozumdar, S. Facile Synthesis of Size-Tunable Copper and Copper Oxide Nanoparticles Using Reverse Microemulsions. *RSC Adv.* **2013**, *3* (15), 5015. <https://doi.org/10.1039/c3ra23455j>.
- (154) Zhang, X.; Chan, K.-Y. Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum–Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (2), 451–459. <https://doi.org/10.1021/cm0203868>.
- (155) Glaser, N.; Adams, D. J.; Böker, A.; Krausch, G. Janus Particles at Liquid–Liquid Interfaces. *Langmuir* **2006**, *22* (12), 5227–5229. <https://doi.org/10.1021/la060693i>.
- (156) Dong, H.; Chen, Y.-C.; Feldmann, C. Polyol Synthesis of Nanoparticles: Status and Options Regarding Metals, Oxides, Chalcogenides, and Non-Metal Elements. *Green Chem.* **2015**, *17* (8), 4107–4132. <https://doi.org/10.1039/C5GC00943J>.

- (157) Hachani, R.; Lowdell, M.; Birchall, M.; Hervault, A.; Mertz, D.; Begin-Colin, S.; Thanh, N. T. K. Polyol Synthesis, Functionalisation, and Biocompatibility Studies of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential MRI Contrast Agents. *Nanoscale* **2016**, *8* (6), 3278–3287. <https://doi.org/10.1039/C5NR03867G>.
- (158) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B. Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ion.* **1988**, 32–33, 198–205. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1).
- (159) Figlarz, M.; Ducamp-Sanguesa, C.; Fievet, F.; Lagier, J. P. Preparation and Characterization of Monodisperse Co, Ni, Cu and Ag Metal Particles of Uniform Shape. In *Powder Production and Spray Forming: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*; Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, 1992; Vol. 1.
- (160) Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1783. <https://doi.org/10.1039/b711490g>.
- (161) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (10), 1067–1076. <https://doi.org/10.1021/ar7000974>.
- (162) Chen, J.; Lim, B.; Lee, E. P.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanocrystals for Catalytic and Electrocatalytic Applications. *Nano Today* **2009**, *4* (1), 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2008.09.002>.
- (163) Turkevich, J. Colloidal Gold. Part I: Historical and Preparative Aspects, Morphology and Structure. *Gold Bull.* **1985**, *18* (3), 86–91. <https://doi.org/10.1007/BF03214690>.
- (164) Turkevich, J. Colloidal Gold. Part II: Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties. *Gold Bull.* **1985**, *18* (4), 125–131. <https://doi.org/10.1007/BF03214694>.
- (165) Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat. Phys. Sci.* **1973**, *241* (105), 20–22. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>.
- (166) Pillai, Z. S.; Kamat, P. V. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (3), 945–951. <https://doi.org/10.1021/jp037018r>.
- (167) Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (28), 14850–14857. <https://doi.org/10.1021/jp4040248>.
- (168) Ben Aissa, M. A.; Tremblay, B.; Andrieux-Ledier, A.; Maisonhaute, E.; Raouafi, N.; Courty, A. Copper Nanoparticles of Well-Controlled Size and Shape: A New Advance in Synthesis and Self-Organization. *Nanoscale* **2015**, *7* (7), 3189–3195. <https://doi.org/10.1039/C4NR06893A>.
- (169) Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; Majima, T. Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2009**, *10* (1), 33–56. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002>.
- (170) Courrol, L. C.; de Oliveira Silva, F. R.; Gomes, L. A Simple Method to Synthesize Silver Nanoparticles by Photo-Reduction. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *305* (1–3), 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.052>.
- (171) Kumar, S.; Gandhi, K. S.; Kumar, R. Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (10), 3128–3136. <https://doi.org/10.1021/ie060672j>.
- (172) Vivien, A.; Guillaumont, M.; Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Halbert, S.; Gérard, H.; Petit, M.; Petit, C. Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (3), 960–968. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04435>.
- (173) Kore, R. H.; Kulkarni, J. S.; Haram, S. K. Effect of Nonionic Surfactants on the Kinetics of Disproportion of Copper Sulfide Nanoparticles in the Aqueous Sols. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (5), 1789–1793. <https://doi.org/10.1021/cm010013r>.
- (174) Pacioni, N. L.; Pardoe, A.; McGilvray, K. L.; Chretien, M. N.; Scaiano, J. C. Synthesis of Copper Nanoparticles Mediated by Photogenerated Free Radicals: Catalytic Role of Chloride Anions. **2010**, *9*.
- (175) Guo, H.; Chen, Y.; Cortie, M. B.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, X.; Peng, D.-L. Shape-Selective Formation of Monodisperse Copper Nanospheres and Nanocubes via Disproportionation Reaction Route and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (18), 9801–9808. <https://doi.org/10.1021/jp5014187>.
- (176) Strach, M.; Mantella, V.; Pankhurst, J. R.; Iyengar, P.; Louidice, A.; Das, S.; Corminboeuf, C.; van Beek, W.; Buonsanti, R. Insights into Reaction Intermediates to Predict Synthetic Pathways for Shape-Controlled Metal Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (41), 16312–16322. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06267>.

- (177) Chaudret, B. Organometallic Approach to Nanoparticles Synthesis and Self-Organization. *Comptes Rendus Phys.* **2005**, *6* (1), 117–131. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2004.11.008>.
- (178) Philippot, K.; Chaudret, B. Organometallic Approach to the Synthesis and Surface Reactivity of Noble Metal Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6* (8–10), 1019–1034. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.010>.
- (179) Duteil, A.; Queau, R.; Chaudret, B.; Mazel, R.; Roucau, C.; Bradley, J. S. Preparation of Organic Solutions or Solid Films of Small Particles of Ruthenium, Palladium, and Platinum from Organometallic Precursors in the Presence of Cellulose Derivatives. *Chem. Mater.* **1993**, *5* (3), 341–347. <https://doi.org/10.1021/cm00027a017>.
- (180) Osuna, J.; de Caro, D.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Respaud, M.; Broto, J.-M.; Fert, A. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (35), 14571–14574. <https://doi.org/10.1021/jp961086e>.
- (181) 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. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (18), 8137–8145. <https://doi.org/10.1063/1.481414>.
- (182) Bradley, J. S.; Hill, E. W.; Chaudret, B.; Duteil, A. Surface Chemistry on Colloidal Metals. Reversible Adsorbate-Induced Surface Composition Changes in Colloidal Palladium-Copper Alloys. *Langmuir* **1995**, *11* (3), 693–695. <https://doi.org/10.1021/la00003a002>.
- (183) Pan, C.; Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Philippot, K.; Amiens, C.; Lecante, P.; Mosset, A.; Chaudret, B. A New Synthetic Method toward Bimetallic Ruthenium Platinum Nanoparticles; Composition Induced Structural Changes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (46), 10098–10101. <https://doi.org/10.1021/jp992072m>.
- (184) Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Pan, C.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B. Size and Composition Effects in Polymer-Protected Ultrafine Bimetallic Pt<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> (0 < x < 1) Particles. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (23), 235407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.235407>.
- (185) Zitoun, D.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Fromen, M.-C.; Lecante, P.; Casanove, M.-J.; Respaud, M. Synthesis and Magnetism of Co<sub>x</sub>Rh<sub>1-x</sub> and Co<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (29), 6997–7005. <https://doi.org/10.1021/jp034215h>.
- (186) Chaudhari, N. K. Pt–Cu Based Nanocrystals as Promising Catalysts for Various Electrocatalytic Reactions. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (29), 17183–17203. <https://doi.org/10.1039/c9ta05309c>.
- (187) Shi, H.; Zhang, L.; Cai, W. Composition Modulation of Optical Absorption in Ag<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub> Alloy Nanocrystals in Situ Formed within Pores of Mesoporous Silica. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (3), 1572–1574. <https://doi.org/10.1063/1.372053>.
- (188) Lee, S.; Portalès, H.; Walls, M.; Beaunier, P.; Goubet, N.; Tremblay, B.; Margueritat, J.; Saviot, L.; Courty, A. Versatile and Robust Synthesis Process for the Fine Control of the Chemical Composition and Core-Crystallinity of Spherical Core–Shell Au@Ag Nanoparticles. *Nanotechnology* **2021**, *32* (9), 095604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc450>.
- (189) Tong, Y.; Pu, J.; Wang, H.; Wang, S.; Liu, C.; Wang, Z. Ag–Pt Core–Shell Nanocomposites for Enhanced Methanol Oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *728*, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.06.030>.
- (190) Mazloum-Ardakani, M.; Hosseinzadeh, L.; Taleat, Z. Synthesis and Electrocatalytic Effect of Ag@Pt Core–Shell Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for Sensitive and Simple Label-Free Electrochemical Aptasensor. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *74*, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.05.072>.
- (191) Verma, P.; Yuan, K.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Yamashita, H. Enhancement of Plasmonic Activity by Pt/Ag Bimetallic Nanocatalyst Supported on Mesoporous Silica in the Hydrogen Production from Hydrogen Storage Material. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *223*, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.017>.
- (192) 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>.
- (193) Loza, K.; Heggen, M.; Epple, M. Synthesis, Structure, Properties, and Applications of Bimetallic Nanoparticles of Noble Metals. *Adv Funct Mater* **2020**, *14*.
- (194) Perro, A.; Reculosa, S.; Ravaine, S.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E. Design and Synthesis of Janus Micro- and Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745–3760. <https://doi.org/10.1039/b505099e>.

- (195) Poggi, E. Janus Particles: From Synthesis to Application. *Colloid Polym. Sci.* **2017**, *295*, 2083–2108. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4192-8>.
- (196) Wu, Z. Janus Nanoarchitectures: From Structural Design to Catalytic Applications. *Nano Today* **2018**, *22*, 62–82. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.08.009>.
- (197) Vafaezadeh, M.; Thiel, W. R. Janus Interphase Catalysts for Interfacial Organic Reactions. *J. Mol. Liq.* **2020**, *315*, 113735. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113735>.
- (198) Liu, X.-D. Synthesis of Au/CdSe Janus Nanoparticles with Efficient Charge Transfer for Improving Photocatalytic Hydrogen Generation. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 349. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3185-6>.
- (199) Du, Y.; Li, Y.; Aftenieva, O.; Tsuda, T.; Formanek, P.; König, T. A. F.; Synytska, A. High Yield Synthesis of Water-Processable Donor:Acceptor Janus Nanoparticles with Tuned Internal Morphology and Highly Efficient Charge Separation/Transfer. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10* (8), 2101922. <https://doi.org/10.1002/adom.202101922>.
- (200) Zeng, H.; Sun, S.; Li, J.; Wang, Z. L.; Liu, J. P. Tailoring Magnetic Properties of Core/shell Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (5), 792–794. <https://doi.org/10.1063/1.1776632>.
- (201) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- (202) 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. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (21), 7540–7590. <https://doi.org/10.1039/c5cs00343a>.
- (203) Chatterjee, K.; Sarkar, S.; Rao, K. J.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles in Biomedical Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *209*, 8–39. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.008>.
- (204) Lukosi, M.; Zhu, H.; Dai, S. Recent Advances in Gold-Metal Oxide Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Application for Heterogeneous Catalysis. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2016**, *10*, 39–56. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1551-1>.
- (205) Hoeven, J. E. S. Unlocking Synergy in Bimetallic Catalysts by Core–Shell Design. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1216–1220. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00996-3>.
- (206) 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>.
- (207) Mun, Y.; Lee, S.; Cho, A.; Kim, S.; Han, J. W.; Lee, J. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *246*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.021>.
- (208) Zhang, S.; Shao, Y.; Yin, G.; Lin, Y. Facile Synthesis of PtAu Alloy Nanoparticles with High Activity for Formic Acid Oxidation. *J. Power Sources* **2010**, *4*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.054>.
- (209) Sra, A. K.; Schaak, R. E. Synthesis of Atomically Ordered AuCu and AuCu<sub>3</sub> Nanocrystals from Bimetallic Nanoparticle Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (21), 6667–6672. <https://doi.org/10.1021/ja031547r>.
- (210) Han, J.; Zhou, Z.; Yin, Y.; Luo, X.; Li, J.; Zhang, H.; Yang, B. One-Pot, Seedless Synthesis of Flowerlike Au–Pd Bimetallic Nanoparticles with Core-Shell-like Structure via Sodium Citrate Coreduction of Metal Ions. *CrystEngComm* **2012**, *14* (20), 7036. <https://doi.org/10.1039/c2ce25824b>.
- (211) Sun, X.; Li, D.; Ding, Y.; Zhu, W.; Guo, S.; Wang, Z. L.; Sun, S. Core/Shell Au/CuPt Nanoparticles and Their Dual Electrocatalysis for Both Reduction and Oxidation Reactions. *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 5745–5749. <https://doi.org/10.1021/ja500590n>.
- (212) Lee, C.; Kim, N.; Koo, J.; Lee, Y.; Lee, H. Cu–Ag Core–Shell Nanoparticles with Enhanced Oxidation Stability for Printed Electronics. *Nanotechnology* **2015**, *26* (45). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/45/455601>.
- (213) Tojo, C.; Vila-Romeu, N. Kinetic Study on the Formation of Bimetallic Core-Shell Nanoparticles via Microemulsions. *Materials* **2014**, *7* (11), 7513–7532. <https://doi.org/10.3390/ma7117513>.
- (214) Deepti, Tripathi, B.; Kumar, H.; Tripathi, A.; Kumar, S.; Khan, S. A.; Lakshmi, G. B. V. S.; Dey, A. B.; Sharma, G.; Gupta, A.; Avasthi, D. K. Transformation of Au–Pd Alloy Nanoparticles to Core-Shell Nanoparticles by Electron Irradiation. *J. Alloys Compd.* **2020**, *832*, 154944. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154944>.
- (215) Wang, C.; Peng, S.; Chan, R.; Sun, S. Synthesis of AuAg Alloy Nanoparticles from Core/Shell-Structured Ag/Au. *Small* **2009**, *5* (5), 567–570. <https://doi.org/10.1002/smll.200801169>.

- (216) Carroll, K. J.; Hudgins, D. M.; Spurgeon, S.; Kemner, K. M.; Mishra, B.; Boyanov, M. I.; Brown, L. W.; Taheri, M. L.; Carpenter, E. E. One-Pot Aqueous Synthesis of Fe and Ag Core/Shell Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6291–6296. <https://doi.org/10.1021/cm101996u>.
- (217) da Silva, A. G. M.; Rodrigues, T. S.; Haigh, S. J.; Camargo, P. H. C. Galvanic Replacement Reaction: Recent Developments for Engineering Metal Nanostructures towards Catalytic Applications. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (53), 7135–7148. <https://doi.org/10.1039/C7CC02352A>.
- (218) Zhang, Q.; Xie, J.; Lee, J. Y.; Zhang, J.; Boothroyd, C. Synthesis of Ag@AgAu Metal Core/Alloy Shell Bimetallic Nanoparticles with Tunable Shell Compositions by a Galvanic Replacement Reaction. *Small* **2008**, *4* (8), 1067–1071. <https://doi.org/10.1002/sml.200701196>.
- (219) Russo, L.; Merkoçi, F.; Patarroyo, J.; Piella, J.; Merkoçi, A.; Bastús, N. G.; Puentes, V. Time- and Size-Resolved Plasmonic Evolution with Nm Resolution of Galvanic Replacement Reaction in AuAg Nanoshells Synthesis. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (15), 5098–5107. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01488>.
- (220) Cobley, C. M.; Xia, Y. Engineering the Properties of Metal Nanostructures via Galvanic Replacement Reactions. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2010**, *70* (3–6), 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.002>.
- (221) Biswas, S.; Pramanik, S.; Mandal, S.; Sarkar, S.; Chaudhuri, S.; De, S. Facile Synthesis of Asymmetric Patchy Janus Ag/Cu Particles and Study of Their Antifungal Activity. *Front. Mater. Sci.* **2020**, *14* (1), 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11706-020-0496-6>.
- (222) Fu, J.; Gu, Z.; Liu, Y.; Zhang, J.; Song, H.; Yang, Y.; Yang, Y.; Noonan, O.; Tang, J.; Yu, C. Bottom-up Self-Assembly of Heterotrimeric Nanoparticles and Their Secondary Janus Generations. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (44), 10388–10394. <https://doi.org/10.1039/C9SC02961C>.
- (223) Niederberger, M. Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (9), 793–800. <https://doi.org/10.1021/ar600035e>.
- (224) Kahn, M. L.; Monge, M.; Collière, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (3), 458–468. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400113>.
- (225) Niederberger, M.; Garnweitner, G.; Buha, J.; Polleux, J.; Ba, J.; Pinna, N. Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: Review and Indium Oxide as Case Study for the Dependence of Particle Morphology on Precursors and Solvents. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40* (2–3), 259–266. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-6668-8>.
- (226) Hong, Y.-K.; Cho, G.; Park, Y.; Oh, S. J.; Ha, D.-H. Trioctylphosphine-Assisted Morphology Control of ZnO Nanoparticles. *Nanotechnology* **2018**, *29* (22), 225602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab4c6>.
- (227) Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mazaheri, M. Preparation of ZnO Nanoparticles from [Bis(acetylacetonato)Zinc(II)]–Oleylamine Complex by Thermal Decomposition. *Mater. Lett.* **2008**, *62* (12–13), 1890–1892. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.032>.
- (228) Musić, S.; Šarić, A.; Popović, S. Formation of Nanosize ZnO Particles by Thermal Decomposition of Zinc Acetylacetonate Monohydrate. *Ceram. Int.* **2010**, *36* (3), 1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.008>.
- (229) Burkart, M. D.; Hazari, N.; Tway, C. L.; Zeitler, E. L. Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 7937–7956. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02113>.
- (230) Sehested, J. Industrial and Scientific Directions of Methanol Catalyst Development. *J. Catal.* **2019**, *371*, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.002>.
- (231) Navarro-Jaén, S.; Virginie, M.; Bonin, J.; Robert, M.; Wojcieszak, R.; Khodakov, A. Y. Highlights and Challenges in the Selective Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5* (8), 564–579. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00289-y>.
- (232) Ye, R.-P.; Ding, J.; Gong, W.; Argyle, M. D.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Russell, C. K.; Xu, Z.; Russell, A. G.; Li, Q.; Fan, M.; Yao, Y.-G. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to High-Value Products via Heterogeneous Catalysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 5698. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>.
- (233) Reichenbach, T.; Mondal, K.; Jäger, M.; Vent-Schmidt, T.; Himmel, D.; Dybbert, V.; Bruix, A.; Krossing, I.; Walter, M.; Moseler, M. Ab Initio Study of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Mechanisms on Inverse ZnO/Cu Catalysts. *J. Catal.* **2018**, *360*, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.035>.
- (234) Tarasov, A. V.; Seitz, F.; Schlögl, R.; Frei, E. In Situ Quantification of Reaction Adsorbates in Low-Temperature Methanol Synthesis on a High-Performance Cu/ZnO:Al Catalyst. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5537–5544. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01241>.

- (235) Studt, F.; Behrens, M.; Kunkes, E. L.; Thomas, N.; Zander, S.; Tarasov, A.; Schumann, J.; Frei, E.; Varley, J. B.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Mechanism of CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over CuBased Catalysts. *Chem. Cat. Chem.* **2015**, *7*.
- (236) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* **2011**, *1* (4), 365–384. <https://doi.org/10.1021/cs200055d>.
- (237) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts. *Science* **2012**, *336* (6083), 893–897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>.
- (238) Laudenschleger, D.; Ruland, H.; Muhler, M. Identifying the Nature of the Active Sites in Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3898. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17631-5>.
- (239) Liang, B.; Ma, J.; Su, X.; Yang, C.; Duan, H.; Zhou, H.; Deng, S.; Li, L.; Huang, Y. Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub>Hydrogenation to Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (21), 9030–9037. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01546>.
- (240) Wu, J.; Saito, M.; Takeuchi, M.; Watanabe, T. The Stability of Cu/ZnO-Based Catalysts in Methanol Synthesis from a CO<sub>2</sub>-Rich Feed and from a CO-Rich Feed. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *218* (1–2), 235–240. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00650-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00650-0).
- (241) Zhu, Y.; Kong, X.; Zheng, H.; Zhu, Y. Strong Metal-Oxide Interactions Induce Bifunctional and Structural Effects for Cu Catalysts. *Mol. Catal.* **2018**, *458*, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.07.023>.
- (242) Liao, F.; Huang, Y.; Ge, J.; Zheng, W.; Tedsree, K.; Collier, P.; Hong, X.; Tsang, S. C. Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials' Interface in Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2162–2165. <https://doi.org/10.1002/anie.201007108>.
- (243) Ro, I.; Resasco, J.; Christopher, P. Approaches for Understanding and Controlling Interfacial Effects in Oxide-Supported Metal Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 7368–7387. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02071>.
- (244) Lunkenbein, T.; Girgsdies, F.; Kandemir, T.; Thomas, N.; Behrens, M.; Schlögl, R.; Frei, E. Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (41), 12708–12712. <https://doi.org/10.1002/anie.201603368>.
- (245) Fultz, B.; Howe, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*; Graduate Texts in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8>.
- (246) Ul-Hamid, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*; Springer International Publishing: Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>.
- (247) Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **1985**, *31* (2), 805–813. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>.
- (248) Hamers, R. J. Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1989**, *40*, 531–559.
- (249) Trixler, F. Quantum Tunnelling to the Origin and Evolution of Life. *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17* (16), 1758–1770. <https://doi.org/10.2174/13852728113179990083>.
- (250) Siegbahn, H.; Siegbahn, K. ESCA Applied to Liquids. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1973**, *2* (3), 319–325. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(73\)80023-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(73)80023-4).
- (251) Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy*; Advanced Texts in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4>.
- (252) Nguyen, L.; Tao, F. F.; Tang, Y.; Dou, J.; Bao, X.-J. Understanding Catalyst Surfaces during Catalysis through Near Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (12), 6822–6905. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00114>.



# Chapitre 2

---

## Synthèse et caractérisation des nanoparticules de cuivre

---

*Ce chapitre débute par une présentation de l'état de l'art actuel sur la synthèse de NPs de Cu par voie chimique colloïdale et en particulier en termes de contrôle de morphologie.*

*Par la suite, le travail réalisé dans le cadre de cette thèse sur la synthèse par voie chimique de NPs de Cu de différentes cristallinités (SCP et MTP) et différentes morphologies (cubique, octaédrique et quasi-sphérique) est décrit. L'influence de chacun des paramètres expérimentaux tels que la nature du précurseur, la température de réaction ou encore la vitesse de montée en température, sur le contrôle de cristallinité et de morphologie des NPs est ainsi étudiée. Nous montrons que le contrôle fin et robuste de morphologie et de cristallinité des NPs de Cu ne peut être imputé à un seul de ces paramètres et nécessite leur combinaison optimisée.*

*La caractérisation des NPs de cuivre (taille, formes et état de surface) élaborées dans différentes conditions est obtenue par plusieurs techniques telles que HR-MET, EDX et XPS. Nous proposons ainsi un mécanisme de formation des NPs permettant un contrôle de leur cristallinité et de leur morphologie où le rôle de l'OLA (initialement utilisé comme solvant) est mis en évidence. Enfin, les conditions de réaction optimales pour l'élaboration des NPs de Cu de morphologies différentes qui pourront être utilisées comme germes pour la synthèse des NPs cœur-coquilles Cu@ZnO sont définies.*



## **2. Les nanoparticules de cuivre dans la littérature : Synthèse et Applications**

### **2.1. Généralités**

Les NPs composées de métaux ayant une abondance naturelle importante et un coût économique de production faible ont fortement gagné en intérêt ces dernières décennies dans le domaine de la catalyse. Dans ce contexte, les NPs de Cu apparaissent comme une alternative attrayante à l'utilisation de métaux précieux (Pt, Pd etc) dont les réserves sont limitées. Cependant, l'un des défis liés à l'utilisation des NPs de Cu est la tendance naturelle du cuivre à s'oxyder, qui en plus de modifier la surface de la particule et donc sa réactivité, peut aussi induire des restructurations de la NP ou sa désactivation complète d'un point de vue catalytique.

De nombreux travaux ont été menés dans la littérature pour développer des procédés de synthèses des NPs de Cu par voie chimique en phase organique. Cette voie de synthèse permet de pallier à la sensibilité des NPs de Cu à l'oxygène et à l'eau tout en maintenant le contrôle de taille et de morphologie des NPs.<sup>1,2</sup> Ce second chapitre présentera dans un premier temps une introduction concernant le contrôle de taille et de morphologie des NPs de cuivre dans la littérature. Dans un second temps, nos travaux sur la synthèse et la caractérisation structurale et chimique des NPs de Cu seront présentés.

### **2.2. Etat de l'art du contrôle de forme des nanoparticules de cuivre par voie chimique**

L'ensemble des travaux cités dans cette introduction bibliographique sont résumés au sein du tableau récapitulatif ci-contre (*tableau 2.1*), présentant les conditions expérimentales ainsi que les nano-objets obtenus.

## Chapitre 2 : Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules de Cuivre

Tableau 2. 1 : Récapitulatif des conditions expérimentales et des caractéristiques des produits de synthèses

Référence	Précurseur	Solvant	Moyen de réduction	Ligands	Conditions expérimentales	Morphologie	Taille
<b>Mott et al.</b> <sup>3</sup>	Cu(acac) <sub>2</sub>	DOE	Chimique : hexadécane-1,2-diol	OA, OLA	Sous atmosphère d'Argon ; Variation de la température : 150 à 210 °C, 30 min	Quasi-sphérique ; morphologies anisotropes à T > 90 °C	5 à 25 nm
<b>Ben Aissa et al.</b> <sup>4</sup>	CuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	DDA	Chimique : TBAB	OA	Synthèse en boîte à gant ; i) Variation T de 50 à 100 °C ; ii) Variation DDA:Cu de 8:1 à 16:1	Sphérique	i) 3,5 à 10,7 nm ii) 10,7 à 8,7 nm
<b>Shaik et Chakraborty</b> <sup>5</sup>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Toluène	Chimique : NaBH <sub>4</sub>	DDT, TOAB	Sous atmosphère de N <sub>2</sub> , i) Température ambiante ii) mûrissement à 110 °C	i) non contrôlée ii) sphérique	i) 13,6 ± 6,8 nm ii) 5,3 ± 0,9 nm
<b>Hokita et al.</b> <sup>6</sup>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Ethylène glycol	Chimique : N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1-amino-2-propanol	25°C, 2h	Sphérique	3,5 nm
<b>Salavati-Niasari et al.</b> <sup>7</sup>	Cu Bis(2-hydroxy-1-naphthaldéhydato)	OLA	Décomposition thermique	TOP	245 °C, 65 min	Quasi-sphérique	20 à 35 nm
<b>Salavati-Niasari et al.</b> <sup>8</sup>	Cu(O <sub>4</sub> C <sub>2</sub> )	OLA	Décomposition thermique	-	240 °C, 45 min	Quasi-sphérique	40 nm
<b>Salavati-Niasari et al.</b> <sup>9</sup>	Bis(salicylidiminato) Cu(II)	OLA	Décomposition thermique	-	230 °C, 60 min	Quasi-sphérique	8 à 10 nm
<b>Salzemann et al.</b> <sup>10</sup>	Cu(AOT) <sub>2</sub>	Isooctane / eau	Chimique : N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	AOT	Atmosphère inerte, température ambiante, variation du rapport N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Cu	Sphérique et anisotrope varie avec rapport	~20 nm dépend de la morphologie
<b>Guo et al.</b> <sup>11</sup>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	OLA	Décomposition thermique	TOP, OLA	Sous atmosphère d'Argon ; i) 180 °C, 4h avec TOP ii) 170 °C sans TOP	Varie en présence ou en l'absence de TOP i) Cubique ii) Nano-fils	i) 60 ± 8,0 nm ii) 15,2 ± 1,8 nm x ~ 10 µm
<b>Yang et al.</b> <sup>12</sup>	CuCl	OLA	Décomposition thermique dismutation	OLA	170°C, 61h	Nano-fils	75 nm x 18 µm
<b>Ye et al.</b> <sup>13</sup>	CuCl	OLA	Décomposition thermique dismutation	TOP, OLA	Sous atmosphère d'Argon 200 °C, 30 min	Nano-fils	50 nm x > 10 µm
<b>Cui et al.</b> <sup>14</sup>	CuCl <sub>2</sub>	OLA	Chimique : TTMSS	OA, OLA	165°C, 10h	Nano-fils	17,5 nm x 17 µm
<b>Guo et al.</b> <sup>15</sup>	CuBr	OLA	Décomposition thermique dismutation	TOP, OLA	Sous atmosphère d'Argon 260 °C, 3h	Sphérique	23,3 ± 1,4 nm
<b>Guo et al.</b> <sup>16</sup>	CuBr	OLA	Décomposition thermique dismutation	TOP/TOPO, OLA	Sous atmosphère d'Argon i) 260 °C, 3h, TOP ii) 210-260 °C, 1-3h, TOPO	i) sphérique ii) cubique	i) 23,4 ± 1,5 nm ii) 24,1 – 76,4 nm
<b>Yang et al.</b> <sup>17</sup>	CuCl	OLA	Décomposition thermique dismutation	TOP, OLA, ODA	330°C, 3 min	Cubique	75,7 ± 1,5 nm
<b>Strach et al.</b> <sup>18</sup>	CuBr	OLA	Décomposition thermique dismutation	TOP/TOPO, OLA	Sous atmosphère de N <sub>2</sub> i) 260 °C, 1h, TOP ii) 260 °C, 1h, TOPO	i) sphérique ii) cubique	-

Un certain nombre d'études ont rapporté des contrôles de morphologie et de taille de NPs de Cu basés sur la variation de paramètres de synthèse facilement accessibles et implémentables tels que la nature et la concentration du précurseur, la température et le temps de réaction, la nature et la concentration des agents stabilisants, etc.

Par exemple, Mott *et al.*<sup>3</sup> ont étudié l'influence de la température de réaction sur la taille et la morphologie de NPs de Cu synthétisées à partir de la réduction du Cu(II) acétylacétonate (Cu(acac)<sub>2</sub>) par l'héxadecane-1,2-diol dans le dioctyl éther (DOE) en présence d'acide oléique (OA) et d'oléylamine (OLA). Ils ont pu constater une croissance linéaire de la taille des NPs avec l'augmentation de la température de réaction de 150 à 210 °C entraînant une variation de la taille de  $5 \pm 1,8$  nm à  $25 \pm 6,5$  nm. Les auteurs supposent une croissance par agrégation de plus petites NPs au profit des plus grosses, marquée par une forte augmentation de la polydispersité en taille.

De manière similaire, Ben Aissa *et al.*,<sup>4</sup> ont pu contrôler la taille de NPs sphériques obtenues à partir de la réduction d'un complexe de cuivre (I) [CuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dispersé dans le toluène par le tert-butylamine borane (TBAB) en présence de dodécylamine (DDA) et stabilisées après synthèse par ajout d'OA en variant la température de réaction. Des NPs de  $3,5 \pm 0,4$  nm à  $10,7 \pm 0,7$  nm sont obtenues en variant la température de 50 à 100 °C.

De plus, la variation du rapport molaire entre la DDA et la quantité de cuivre permet aussi de contrôler la taille. En diminuant la quantité de surfactant de 16:1 à 8:1, la taille des NPs augmente de  $8,7 \pm 0,7$  nm à  $10,7 \pm 0,7$  nm, comme illustré en *figure 2.1*. L'augmentation de la quantité de surfactant, ou AS, entraîne en général une diminution de la taille des NPs. Une quantité plus importante d'AS permet une plus grande stabilisation des nuclei lors de la synthèse ce qui a pour conséquence de ralentir la croissance. Ainsi l'étape de nucléation dure plus longtemps, plus de nucleus sont formés et donc, à quantité de matière égale, les NPs ont de plus petites tailles.

Hokita *et al.*,<sup>6</sup> ont également élaboré des NPs de Cu sphériques de taille similaire avec une faible dispersité en taille ( $3,5 \pm 1,0$  nm), à température ambiante dans l'éthylène glycol en utilisant un réducteur fort comme l'hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

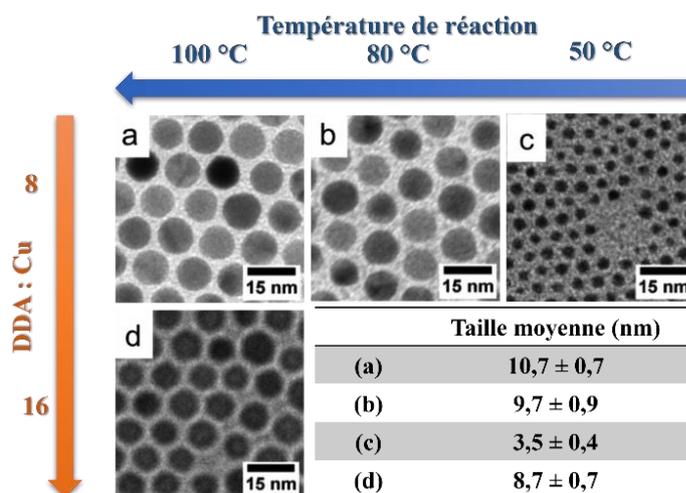


Figure 2. 1 : Clichés MET de NPs de Cu montrant l'évolution de la taille en fonction de la température (a, b, c) et l'évolution en fonction de l'évolution du rapport molaire DDA : Cu, Cu se référant au précurseur  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  (a,d). Figure adaptée de la référence.<sup>4</sup>

Il est aussi possible d'améliorer la dispersité en taille des NPs de Cu après la synthèse comme ont pu le montrer les travaux de Shaik et Chakraborty.<sup>5</sup> Leur protocole de synthèse se déroule en deux étapes :

- i) Réduction de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) en présence de bromure de tétraoctylammonium (TOAB) et de dodécane-thiol (DDT) dans le toluène ;
- ii) Étape de mûrissement digestif (*digestive ripening*)<sup>19</sup> post-synthèse consistant en une mise à reflux dans le toluène à 110 °C des NPs précédemment obtenues en présence d'un fort excès de DDT, et ce pendant une durée de 24 heures.

A l'issue de la première étape de synthèse, les NPs ont une taille moyenne de  $13,6 \pm 6,8$  nm (soit une dispersité en taille de  $\sigma = 50,0$  %) et leur morphologie n'est pas contrôlée. Après l'étape de mûrissement, les NPs ont une taille moyenne de  $5,3 \pm 0,9$  nm ( $\sigma = 17,0$  %). Cette méthode permet, comme illustré par les images MET en *figure 2.2*, d'élaborer des particules de très faible dispersité en taille, avec une bonne reproductibilité.

D'autres études, notamment par Salavati-Niasari *et al.*,<sup>8,9,7</sup> ont démontré un contrôle de taille reproductible – de 8 à 40 nm – via la décomposition de complexes organométalliques dans l'OLA. La morphologie des NPs n'est cependant pas contrôlée dans cette étude.

Ce qui différencie les travaux précédemment cités et les travaux de Salavati-Niasari est l'utilisation de réducteur à potentiel moyen (Mott *et al.*,<sup>3</sup> avec le  $C_{16}H_{34}O_2$ ) ou fort (Ben Aissa *et al.*<sup>4</sup> et Hokita *et al.*,<sup>6</sup> avec le TBAB,  $N_2H_4$ ). L'utilisation d'un réducteur fort favorise une réduction rapide et la formation de petites NPs sphériques par une étape de nucléation très rapide et uniforme. Lorsque la réduction est ralentie, la croissance par contrôle cinétique des NPs peut mener à des morphologies non contrôlées et/ou anisotropes.

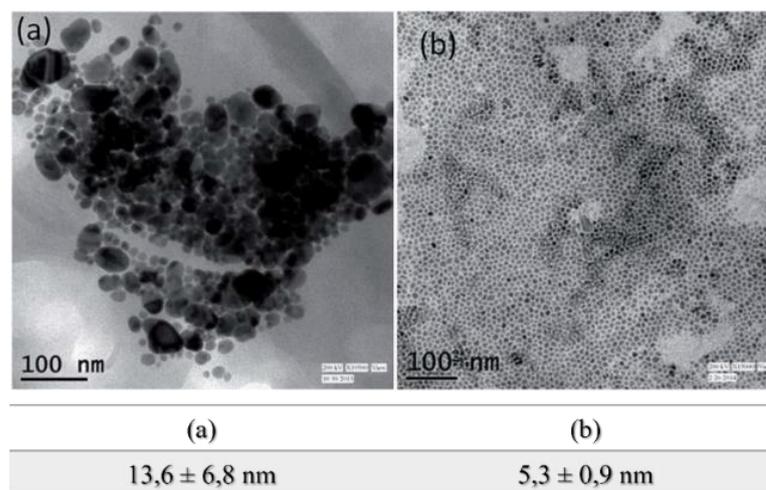


Figure 2. 2 : Clichés MET de NPs de Cu synthétisées par réduction de  $CuCl_2 \cdot H_2O$  dans le toluène en présence de DDT et TOAB (a) avant et (b) après l'étape de mûrissement digestif. Figure adaptée de la référence.<sup>5</sup>

C'est aussi d'ailleurs le cas de l'étude de Mott *et al.*,<sup>3</sup> au cours de laquelle il a été possible de constater une influence de la température sur la morphologie des NPs. Les auteurs observent la formation d'une seconde population de NPs de morphologies anisotropes (telles que des cubes, des nano-fils ainsi que des tétraèdres) à partir de 190 °C. Ils observent par ailleurs l'augmentation de la proportion de cette population à température croissante. Ils imputent la formation de ces NPs anisotropes à une nucléation plus tardive hors du régime sursaturé qui permet une croissance contrôlée par les AS.

Des résultats similaires sont rapportés par Salzemann *et al.*,<sup>10</sup> lors de la réduction d'un complexe de cuivre(II) bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate ( $Cu(AOT)_2$ ) par l'hydrazine en atmosphère inerte à température ambiante. L'augmentation du rapport molaire  $N_2H_4$  : ( $Cu(AOT)_2$ ) entraîne une diminution de la proportion des NPs de morphologie sphérique au profit de morphologies anisotropes (nano-bâtonnets, cubes) comme le montre la *figure 2.3*.

Les auteurs attribuent la croissance de NPs anisotropes à l'adsorption des ligands AOT préférentiellement sur les faces (100). Ce qui a pour conséquence la formation de cubes à partir des germes monocristallins en favorisant la croissance selon la direction cristalline [111] et la formation de nano-bâtonnets à partir de germes polycristallins de type dodécaèdres en favorisant la croissance selon la direction [110].<sup>10</sup>

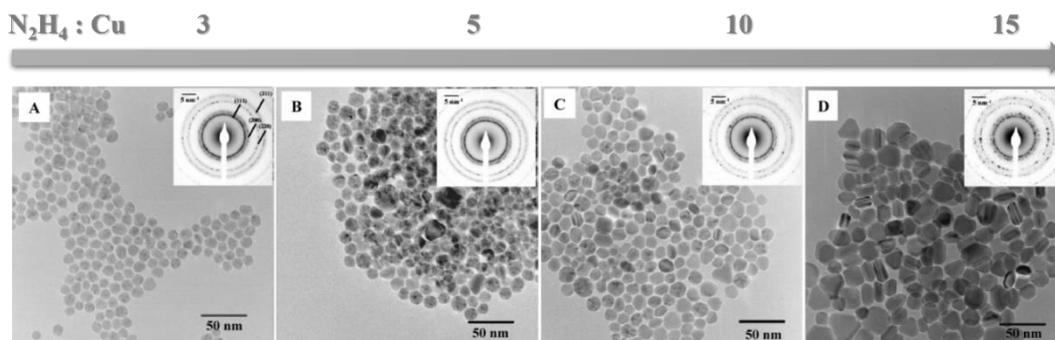


Figure 2. 3 : Clichés MET et diffractions électroniques associées de NPs de Cu montrant l'évolution de la morphologie en fonction du rapport molaire entre le réducteur et le précurseur  $N_2H_4 : Cu(AOT)_2$ . Figure adaptée de la référence.<sup>10</sup>

Cependant, bien que des mécanismes soient proposés pour expliquer les morphologies obtenues, il reste difficile de contrôler la morphologie et les rendements en différentes morphologies des NPs de Cu. Cette difficulté à contrôler la morphologie est liée à la tendance du cuivre à s'oxyder comme mentionné précédemment. Cela rend la réduction des précurseurs de cuivre (I) et (II) particulièrement compliquée au cours de la synthèse. Il est alors nécessaire de recourir à des réducteurs forts ou à des températures de réaction élevées qui, par conséquent, compliquent le contrôle des morphologies des NPs.

C'est ce qui explique en outre le peu de travaux rapportés dans la littérature sur le contrôle de morphologies des NPs de Cu en comparaison à d'autres métaux aux propriétés similaires comme l'or et l'argent, et ce malgré les avantages économiques et environnementaux liés à l'utilisation des NPs de Cu.

Néanmoins, un certain nombre de protocoles de synthèse par voie chimique en phase organique de NPs de Cu anisotropes telles que des nano-fils, des nano-bâtonnets et des cubes se sont développés ces dernières années. La synthèse de nano-fils de cuivre par exemple connaît un fort engouement du fait de leur application prometteuse en microélectronique comme composants conducteurs. Ces synthèses sont réalisées par réduction thermique<sup>11,12</sup> ou par l'utilisation d'un réducteur doux<sup>14</sup> de précurseurs de

chlorure de cuivre (I) et (II) dans l'OLA. Les nano-fils obtenus présentent des dimensions de l'ordre de 15 à 75 nm de diamètre et de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de longueur. Les auteurs de ces différentes études s'accordent globalement quant au mécanisme de formation de ces nano-fils. Comme illustré en *figure 2.4*, l'OLA va dans un premier temps coordonner les ions cuivre (II) et/ou (I) suivant la nature du précurseur utilisé.

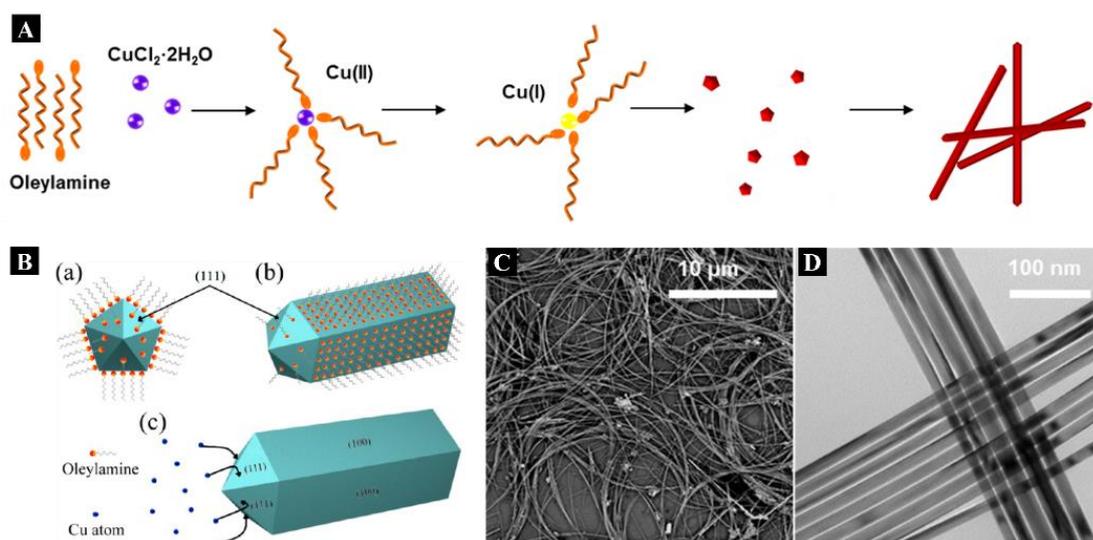


Figure 2. 4 : Schéma illustrant les différents rôles de l'OLA au cours de la synthèse des nano-fils avec (A) la coordination de la tête amine de l'OLA au Cu (II) et Cu (I) ; (B) a) formation de germe décaédrique, b) l'adsorption ou passivation préférentielle des faces (100) par l'OLA qui favorise c) la croissance des NPs le long de la direction [110] par diffusion des atomes de Cu sur les faces (111) ; Clichés (C) MEB et (D) MET des nano-fils de Cu. Figures A, C et D tirées de la référence,<sup>14</sup> et B tirée de la référence.<sup>12</sup>

L'OLA va alors permettre de ralentir la cinétique de réduction et de nucléation et ainsi favoriser la formation de germes de structure décaédrique. La fonction amine va par la suite s'adsorber préférentiellement aux faces (100) des germes et ainsi ralentir leur croissance au profit des faces (111). La NPs va donc croître de manière anisotrope selon la direction [110], ce qui lui confère cette morphologie en fil. Il s'agit par ailleurs d'un mécanisme déjà rapporté dans la littérature pour d'autres métaux comme notamment l'or,<sup>20</sup> et évoqué précédemment pour les nano-bâtonnets de cuivre.<sup>10</sup> Ce contrôle de morphologie serait donc dû à l'OLA qui joue ici le rôle de solvant et d'AS, et qui peut aussi parfois être utilisé comme réducteur doux.<sup>21,22</sup>

Lorsque l'OLA est utilisée avec d'autres AS, il est possible d'accéder à d'autres morphologies. Guo *et al.*,<sup>11</sup> propose un protocole de synthèse de nano-fils et de cubes par l'usage de l'OLA seule ou couplée à la trioctylphosphine (TOP). La synthèse de ces NPs de cuivre s'effectue par remplacement galvanique de NPs de nickel préalablement

élaborées par décomposition thermique dans le milieu de synthèse. Les ions Cu(I) vont se réduire en oxydant les atomes de Ni(0) à la surface des germes. Les auteurs attribuent le contrôle de morphologie finale à la nature des germes formés lors de cette étape de nucléation de la population germes de Cu comme nous pouvons le voir en *figure 2.5*.

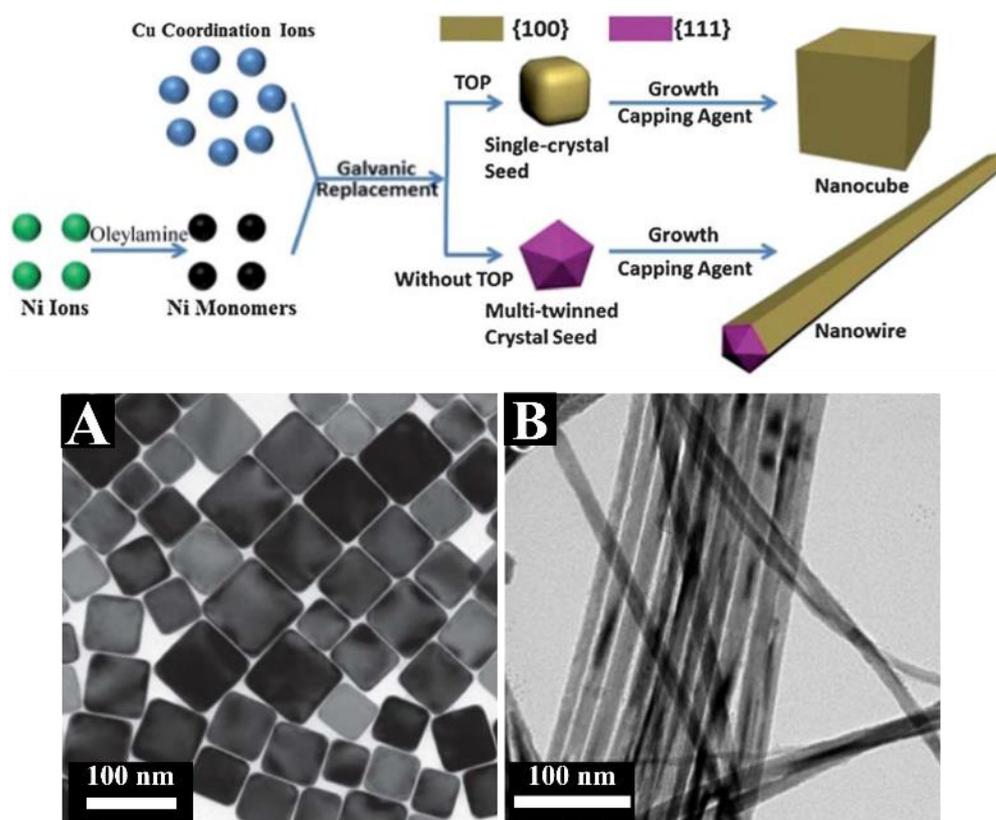


Figure 2. 5 : Schéma illustrant le contrôle de morphologie conduit en présence ou absence de TOP lors de la synthèse de NPs de Cu par remplacement galvanique de germes de Ni<sup>0</sup> par les ions Cu (I) en solution. L'utilisation de TOP permet d'obtenir une population de NPs cubiques (A) tandis qu'en l'absence de TOP, les NPs ont une morphologie nano-fils (B). Figure tirée de la référence.<sup>11</sup>

Selon les auteurs, le TOP permettrait de ralentir la cinétique du remplacement galvanique prenant place entre Cu<sup>+</sup> et Ni<sup>0</sup> via la formation de complexe TOP-Ni<sup>2+</sup>. La nucléation s'en voit donc ralentie au profit de la croissance des germes, atome par atome, et favorise ainsi des germes monocristallins. Les ions chlorures Cl<sup>-</sup> issus du précurseur vont préférentiellement s'adsorber au niveau des faces (100) et conduire à une morphologie cubique. Tandis qu'en l'absence de TOP, la nucléation du Cu est plus rapide et mène à la formation de germes de structure décaédrique. La passivation des faces (100) de ces derniers mène alors à la formation de nano-fils.

D'autres études ont rapporté des résultats similaires de contrôle de morphologie de NPs de Cu en présence d'ASs de type phosphines et via une réduction du Cu(I) par dismutation en monomère métallique Cu<sup>0</sup> et ions Cu(II). Cette méthode de réduction

permet de contrôler la cinétique de nucléation en jouant sur la stabilité des complexes Cu(I) – solvant/ASs.

Les premiers travaux mentionnant la dismutation d'ions  $\text{Cu}^+$  dans l'OLA ont été rapportés par Ye *et al.*, en 2011.<sup>13</sup> Ces travaux portent sur la synthèse de nano-fils d'un diamètre de 50 nm et d'une longueur supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , par dismutation de Cu(I)Cl à 200 °C. La dismutation est mise en évidence par la coloration bleue de la solution lors des étapes de lavage des NPs, correspondant aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  solvatés. Dans cette étude, le TOP est ajouté après synthèse pour contrôler l'assemblage des nano-fils ainsi qu'améliorer leur stabilité chimique.

En 2013 Guo *et al.*,<sup>15</sup> ont développé un protocole de synthèse de NPs sphériques par dismutation du Cu(I)Br en présence de TOP dans l'OLA. Des NPs faiblement polydisperses de  $23,3 \pm 1,4$  nm de diamètre sont obtenues après 3 heures de réaction à 260 °C. D'après les auteurs, le TOP se complexe au Cu(I) et ralentit sa réduction en Cu(0). En effet, les complexes Cu(I)-TOP sont plus favorables que les complexes Cu(I)-OLA ou Cu(I)-Br.

Cela s'explique par la théorie HSAB (*hard and soft acids and bases*) : le Cu(I) est un acide de Lewis mou et les phosphines sont des bases molles, tandis que les amines et les halogènes sont des bases intermédiaires à fortes. Ainsi, le complexe Cu-TOP acide/base mou est favorisé par rapport au complexe mixte et sa stabilité ralentit sa décomposition et donc la vitesse de formation des monomères  $\text{Cu}^0$ . Cependant, dans ces conditions, la réduction de la cinétique de nucléation n'influe pas sur la cristallinité des germes de cuivre qui restent polycristallins ; contrairement à l'étude précédente de ce même groupe (voir *figure 2.5*).<sup>11</sup>

En 2014, cette étude est complétée par Guo *et al.*<sup>16</sup> Ils ont étudié l'influence du TOP sur la morphologie des NPs de Cu, comparée à celle de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO, une base forte de Lewis). Dans cette étude schématisée en *figure 2.6*, un précurseur de Cu(I)Br est réduit par dismutation dans l'OLA en présence de TOP (i) ou de TOPO (ii).

A la différence du TOP précédemment discuté, l'utilisation du TOPO mène à une morphologie cubique. Les auteurs proposent un mécanisme pour expliquer ce contrôle

de morphologie basé sur le contrôle de la vitesse de production des monomères et le rôle d'agent passivant tenu par les ions bromures.

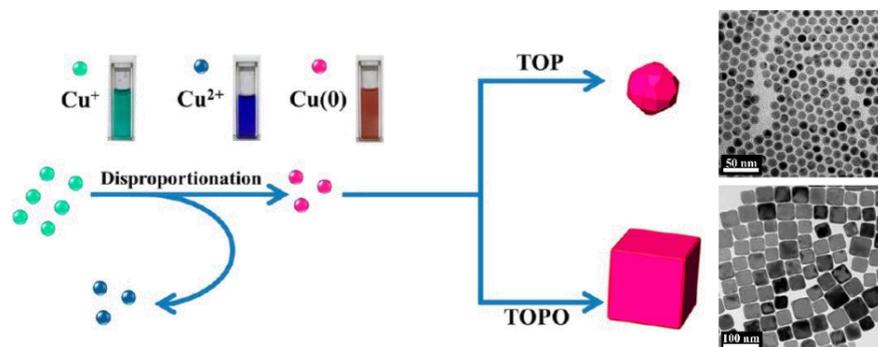


Figure 2. 6 : Schéma du mécanisme de dismutation du Cu(I) en Cu(II) et Cu(0) et photographie de cellules optiques contenant les solutions de Cu(I)Br dans l'OLA de coloration verte, une solution de Cu<sup>2+</sup> issue du surnageant lors de la collecte des NPs par centrifugation au cours du lavage de coloration bleue et une solution de NPs de cuivre redispersées dans le chloroforme de coloration rougeâtre foncée. Clichés MET des NPs sphériques en présence de TOP et NPs cubiques en présence de TOPO. Figure tirée de la référence.<sup>16</sup>

- i. En présence de TOP : le complexe Cu(I)TOP, stable jusqu'à des températures élevées (260 °C), ralentit la formation de monomère et mène à un milieu sursaturé en Cu<sup>0</sup>. La nucléation est instantanée, homogène et rapide. Les ions bromures ne peuvent alors pas s'adsorber préférentiellement aux faces (100), la morphologie des NPs est donc sphérique.
- ii. En présence de TOPO : le complexe Cu(I)TOPO est moins stable et se décompose dès 170 °C. La nucléation se réalise à basse température : sa cinétique est donc réduite. Les ions bromures peuvent donc s'adsorber aux niveaux des faces (100) des germes et inhiber leur croissance donnant lieu à des NPs de forme cubique.

Les auteurs n'évoquent cependant pas l'influence de la cristallinité des germes sur le devenir morphologique des NPs. Il est par ailleurs intéressant de noter que Yang *et al.*,<sup>17</sup> rapportent un protocole de synthèse de NPs de Cu par dismutation du Cu(I)Cl dans l'OLA et toujours en présence de TOP et d'octadécylamine (ODA) par un procédé d'injection à chaud. L'injection à chaud consiste à injecter une solution mère de précurseur dans la solution de croissance à haute température. Cette méthode permet de s'affranchir de l'influence de la vitesse de chauffage et favorise une nucléation unique et rapide. Les auteurs attribuent le contrôle de morphologie à l'utilisation combinée du TOP favorisant la formation de germes monocristallins et des alkyls amines (OLA et ODA) comme agents passivant des faces (100).

Plus récemment, Strach *et al.*,<sup>18</sup> ont rapporté leurs résultats de suivi par absorption X de la synthèse de nano-sphères et cubes de Cu via l'utilisation de TOP ou TOPO. Ils ont pu déterminer les structures des différents complexes présents en solution. Avec notamment les complexes Cu(I)-TOP et Cu(I)-TOP dont les structures ont été déterminées comme étant  $[\text{CuBr}(\text{TOP})_2]_2$  ainsi que  $\text{CuBr}\text{-TOPO}(\text{OLA})_2$  représentées en *figure 2.7*. Les auteurs ont pu observer, à l'inverse de Guo *et al.*,<sup>16</sup> que le complexe  $[\text{CuBr}(\text{TOP})_2]_2$  se décompose graduellement et les monomères  $\text{Cu}^0$  sont produits continuellement dès 80 °C. Le complexe  $\text{CuBr}\text{-TOPO}(\text{OLA})_2$  ne se décompose quant à lui qu'à 260 °C, mais très rapidement.

La comparaison directe de ces études demeure compliquée du fait des différentes conditions utilisées. En particulier, les quantités de précurseurs, de solvants et de surfactants peuvent influencer sur les équilibres de formation et de décomposition des complexes mais aussi sur leurs natures.

De plus, Strach *et al.*, attribuent le contrôle de morphologie comme étant dû au flux de production des monomères  $\text{Cu}^0$ , lent ou rapide, menant à un contrôle de morphologie cinétique (NPs cubiques) ou thermodynamique (NPs sphériques). Leur hypothèse questionnant le rôle des halogènes et des alkyl amines (OLA en particulier) établi par d'autres groupes est basée sur l'absence de ces composés à la surface des NPs lors de leurs caractérisations par XPS et FTIR.

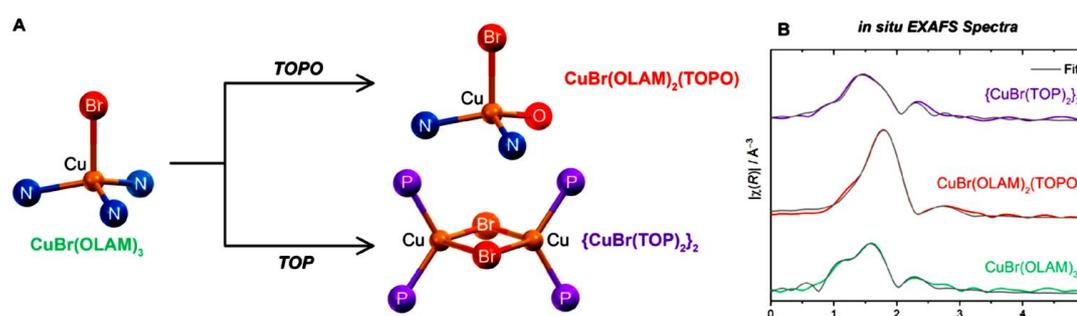


Figure 2. 7 : (A) Structure des complexes formés à 80 °C : l'OLA est représentée par les boules bleues annotées N pour schématiser la liaison dative entre Cu(I) et le doublet non liant d'une molécule d'OLA (noté OLAM sur la figure originale) ; Similairement, les boules violettes annotées P et rouges annotées O représentent les ligands TOP et TOPO. (B) Spectres EXAFS *in situ* des solutions de précurseur dans l'OLA et présence de TOP ou TOPO ainsi que les ajustements (courbes noires) pour les structures des complexes proposés. Figure empruntée de la référence.<sup>18</sup>

### 2.3. Applications des nanoparticules de cuivre en catalyse

Les faibles coûts de production, la biocompatibilité et non toxicité du cuivre a favorisé son implémentation dans un large éventail de processus catalytiques verts et durables. Historiquement, les NPs de Cu ont été utilisées pour la catalyse de réaction organique comme la chimie click,<sup>23-25</sup> des réactions de couplage<sup>26-28</sup> ainsi que des réactions d'oxydation et de réduction dont, notamment, les réactions d'hydrogénation.<sup>29-34</sup> Les nanocatalyseurs de Cu ont démontré, dans le cadre de ces deux derniers types de réaction, de bons rendements comparés aux métaux nobles plus coûteux ainsi qu'une sélectivité des produits de réaction fortement dépendante de la nature de la structure des NPs.<sup>30-33</sup>

Suen *et al.*,<sup>34</sup> ont étudié la sélectivité de différentes morphologies de NPs de Cu – cubique, décaèdre et hexagonale plane – pour la réaction de réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>. Ils démontrent que les NPs cubiques – principalement des faces cristallines (100) – favorisent les couplages C-C et la sélectivité des composés C<sub>2</sub>, tels que l'éthylène notamment. Les NPs octaédriques – principalement (111) – favorisent la formation de méthane mais présentent une sélectivité plus faible. Enfin, les NPs hexagonales planes – exposant des faces (111) et (100) majoritaires ainsi qu'une faible proportion de faces (110) au niveau des troncatures des arêtes – favorisent la réduction du CO<sub>2</sub> en éthanol.

Dans ce chapitre nous présentons les travaux de synthèse de NPs de Cu avec un contrôle de cristallinité de taille et de morphologie. L'influence de différents paramètres expérimentaux est discutée pour les différentes morphologies obtenues et un mécanisme de nucléation est proposé.

Par ailleurs, un tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux et des caractéristiques structurales (morphologies et tailles) des NPs élaborées à l'issue de l'ensemble des synthèses discutées dans ce chapitre est référencé en fin de chapitre.

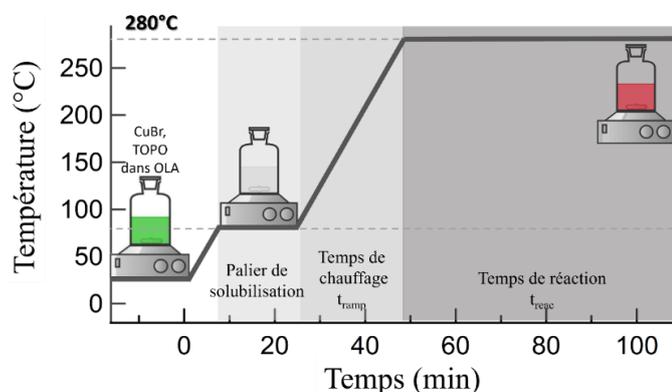
### **3. Synthèse des NPs de Cu cubiques avec le précurseur de Cu(I)Br**

#### **3.1. Protocole de synthèse avec contrôle de chauffage**

Le protocole de synthèse suivi pour l'élaboration de NPs de cuivres cubiques est adapté des travaux de Guo *et al.*,<sup>16</sup> évoqués précédemment. Lors d'une synthèse typique

de NPs cubiques, réalisée en boîte à gant sous atmosphère de N<sub>2</sub>, 0,6 mmol de CuBr et 1,5 mmol de TOPO (90 %), sont introduites avec 7 ml d'OLA (70 %) dans une bouteille de 25 ml. La solution est chauffée à 90 °C durant 15 min afin de permettre au CuBr et au TOPO, solides à température ambiante, de se solubiliser. La solution est chauffée au sein d'un bain de sable afin d'homogénéiser le chauffage de la solution. La température est contrôlée à l'aide d'une sonde placée dans le sable. Les températures mentionnées par la suite font référence aux températures mesurées par la sonde. Les écarts de températures entre celle mesurée par la sonde et la température de la solution n'excèdent pas 15 °C.

La couleur de la solution, initialement verte et opaque, change durant le pallier de solubilisation et devient jaune transparente. La température est augmentée jusqu'à 280 °C avec une vitesse de montée en température contrôlée notée  $t_{\text{ramp}}$ . Une fois la température de réaction souhaitée atteinte, la température est maintenue durant la durée de réaction notée  $t_{\text{reac}}$ . La solution est maintenue sous agitation tout au long de la réaction à 400 tours par minutes (rpm). Une fois la réaction terminée, la solution colloïdale observée apparaît rouge foncé. Ce protocole type est schématisé en *figure 2.8*.



*Figure 2. 8 : Illustration du protocole de synthèse des NPs de Cu de morphologie cubique. Le protocole inclut 3 phases distinctes. (i) une phase de chauffage de la température ambiante à 90 °C et maintien de cette température durant 15 min, il s'agit du plateau de solubilisation ; (ii) une phase de montée en température, correspondant au temps nécessaire pour atteindre la température de réaction ; (iii) une phase de maintien de la température de réaction pendant une durée définie  $t_{\text{reac}}$ .*

Une fois la réaction terminée, la solution est retirée de la plaque chauffante pour permettre un refroidissement rapide de la solution. Les NPs sont alors collectées par centrifugation par ajout d'une solution de lavage à la solution de synthèse. Cette solution de lavage est composée de « mauvais » solvants pour les NPs, c'est-à-dire de solvants permettant leur déstabilisation colloïdale et la collecte des NPs. Pour un volume de

solution colloïdale, il est ajouté deux volumes d'hexane et un volume éthanol (soit un rapport volumique de : solution de synthèse : hexane : éthanol ; 1:2:1). La solution est alors centrifugée durant 4 minutes à 2500 rpm. La procédure de lavage est répétée trois fois avant de redisperser les NPs précipitées dans l'hexane ou le chloroforme dans un volume de solvant 0,2 fois le volume de solution colloïdale initiale lavée.

### 3.2. Caractérisation chimique et structurale des nanoparticules

La caractérisation structurale des NPs obtenues est réalisée par MET et spectroscopie UV-visible. Comme le montre la *figure 2.9*, ces deux techniques permettent de caractériser la taille des NPs ainsi que leur morphologie. Généralement, les échantillons MET sont préparés par dépôt de 2 gouttes de 10  $\mu$ L de solution de NPs dans le chloroforme sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'un film de carbone. La grille est déposée sur un papier permettant d'absorber le solvant de la solution. Les clichés MET sont réalisés avec un microscope de type Jeol JEM1011 avec une tension d'accélération de 100 kV et une résolution de l'ordre de 0,4 nm. Les spectres UV-visible sont réalisés à l'aide d'une cuve en quartz avec une longueur de chemin optique d'un millimètre. Pour ces expériences, un spectromètre CARY 5000 à double faisceau avec une gamme spectrale de 200 à 1100 nm est utilisé. La taille moyenne – mesurée via la longueur d'une arête de la forme cubique – des NPs obtenues est généralement comprise entre 25 à 50 nm et la dispersité en taille est typiquement comprise entre 10 et 25 %. Ces NPs cubiques tronquées ont une bande d'absorption intense, dont le maximum est localisé entre 580 et 600 nm, caractéristique de la RPS en accord avec la littérature.<sup>16,17,35–37</sup>

La caractérisation chimique des NPs est réalisée par EDX et XPS. La microanalyse EDX est effectuée avec un microscope à balayage Jeol JSM-5510LV 20kV combiné avec un détecteur à rayon X. Les échantillons sont réalisés par dépôts successifs de 40 à 60  $\mu$ L de solution colloïdale sur un substrat de silicium afin d'avoir un dépôt de quelques micromètres d'épaisseur. La préparation des échantillons analysés par XPS nécessite une procédure de lavage supplémentaire pour limiter la quantité de matière organique susceptible de provoquer des effets de charges. Après les trois lavages habituels, les NPs sont dispersées dans l'hexane et la solution est agitée sous ultrason durant 5 minutes à l'aide d'un sonicateur avant d'être centrifugée 2 minutes à 4000 rpm.

La procédure de lavage est renouvelée deux fois avant de redisperser les NPs

dans le chloroforme. La solution est déposée, par dépôts successifs de 4 gouttes de 10  $\mu$ L sur un substrat d'or déposé sur mica. Une valise de transfert sous vide est utilisée pour limiter l'exposition à l'air de l'échantillon entre la boîte à gant, où sont réalisés la synthèse et le dépôt, et la chambre de préparation de l'XPS. Le spectromètre utilisé pour l'analyse est un spectromètre Specs Phoibos 150, avec une source Al  $K_{\alpha}$  à 1486.71 eV équipée d'un monochromateur.

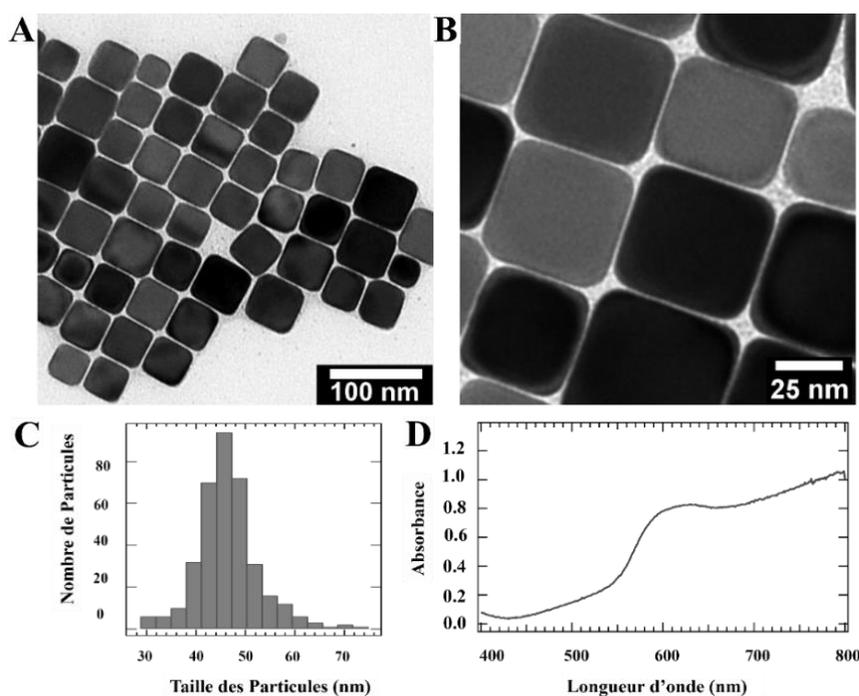


Figure 2. 9 : (A-B) clichés MET d'un exemple de NPs cubiques obtenues à l'issue du protocole présenté avec leur (C) histogramme de taille indiquant une taille moyenne de  $46,3 \pm 6,3$  nm et une dispersité en taille de 13,6 % ; (D) Spectre UV-vis montrant la bande d'absorption du plasmon de surface des NPs cubiques à 597 nm. La largeur de la bande renseigne à la fois sur la distribution de taille de la population et sur l'agrégation des NPs en solution, dans ce dernier cas l'élargissement s'accompagne d'un décalage de la bande d'absorption vers le rouge.

La figure 2.10-A présente un spectre EDX, caractéristique de la synthèse présentée ci-dessus. Nous constatons la présence de cuivre (77,5 % en concentration atomique) accompagnée de la présence d'azote (11,6 %) provenant du solvant OLA. Nous distinguons aussi la présence d'oxygène (10,3 %, majoritairement issue du substrat de silicium) ainsi que des traces de phosphore ( $< 1$  %). Ces traces de phosphore ne sont d'ailleurs pas visibles en XPS (figure 2.10-B).

L'analyse par photoémission permet de fournir des informations complémentaires concernant la nature des espèces à la surface des NPs. Notamment, elle confirme la présence d'azote (N 1s) et d'oxygène (O 1s). Le niveau de cœur du Cu

2p ainsi que le spectre des électrons Auger Cu LMM sont typiques du cuivre métallique. Cependant, la présence d'oxyde de surface ne peut être exclue au regard des multiples contributions présentes au niveau du spectre O 1s. Nous observons également la présence de brome et l'absence de phosphore à la surface des NPs. La caractérisation de la surface des NPs sera davantage discutée dans la suite de ce chapitre.

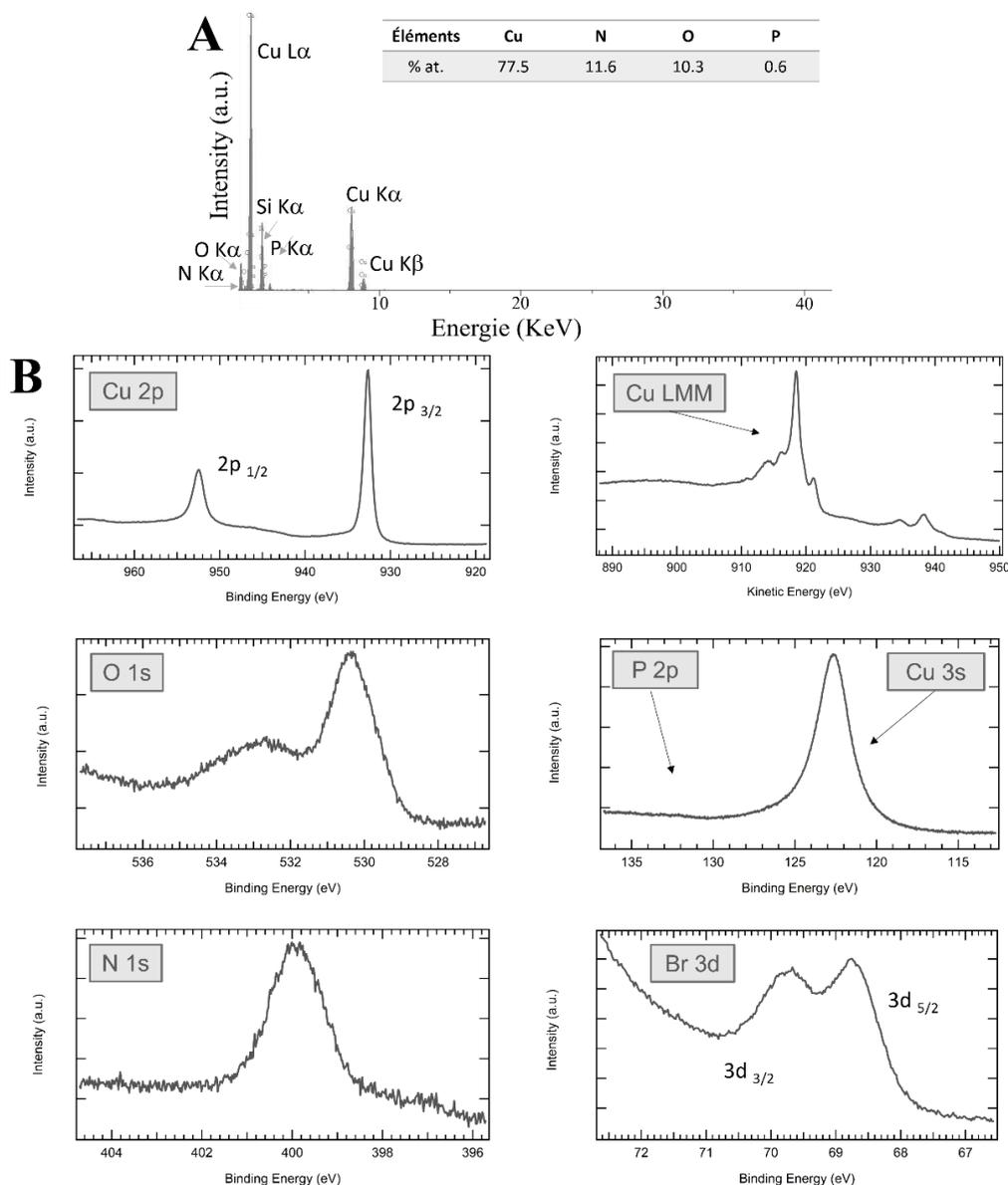


Figure 2. 10 : (A) Spectre EDX d'une synthèse type de NPs de Cu cubiques. La microanalyse X indique la présence de cuivre, azote, oxygène et des traces de phosphore (le tableau en insert indique les pourcentages atomiques normalisés sur ces 4 éléments). (B) Spectres XPS de quelques seuils typiquement enregistrés pour caractériser la surface des NPs.

### 3.3. Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux

Cette partie présente l'influence de paramètres expérimentaux sur le contrôle de taille, de morphologie et de cristallinité des NPs de Cu synthétisées à partir de Cu(I)Br.

Les paramètres étudiés sont (1) la température, (2) la durée de la réaction, (3) l'effet de la nature et de la concentration en ligands phosphines, (4) la nature du solvant (5) la nature du précurseur de cuivre (6) et la vitesse de montée en température (ou durée de la rampe de température).

### 3.3.1. Effet de la température de réaction

Une série de 5 synthèses à différentes températures a été réalisée pour comprendre l'influence de la température de réaction sur la structure des NPs. Les quantités de CuBr (0,6 mmol), de TOPO (4,5 mmol) et d'OLA (7 ml) restent inchangées pour la série de synthèses. La température de réaction est variée de 250 à 290 °C par palier de 10 °C (cf. figure.2.11). La vitesse de montée en température ainsi que la durée de réaction sont respectivement maintenues à 10 °C.min<sup>-1</sup> et à 30 min.

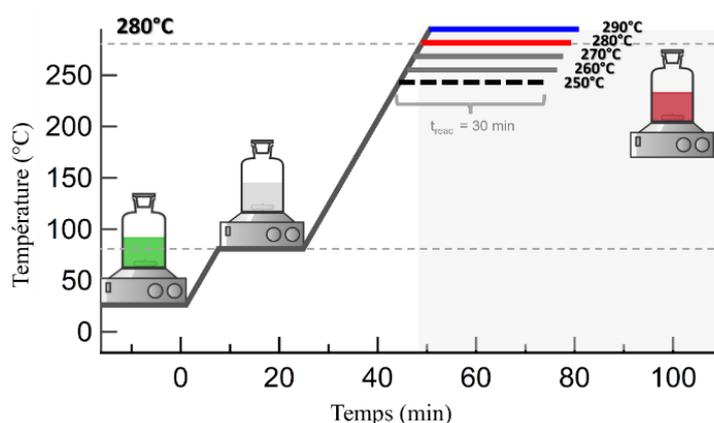


Figure 2. 11 : Schéma de la série des synthèses à température de réaction variant de 250 à 290 °C. La vitesse de montée en température et la durée de réaction sont fixées à 10 °C/min et 30 min ; La durée total de la synthèse à partir de la phase de montée en température pour chacune des 5 synthèses est de : 84 min pour la réaction à 250 °C, 85 min pour 260 °C, 87 min pour 270 °C, 90 min pour 280 °C et 98 min pour la réaction à 290 °C.

À 250°C, la température de réaction n'est pas assez élevée, dans ces conditions de réaction, pour permettre la dismutation du précurseur de cuivre. La solution reste jaune pâle transparente et aucune NP n'est formée. À partir de 260 °C, le cuivre (I) dismute et nous observons la formation de NPs via un changement de couleur de la réaction qui devient rouge foncé. La figure 2.12 présente les clichés MET des NPs obtenues entre 260 et 290 °C. Nous pouvons constater qu'à 260 °C les NPs sont petites, très facettées et de morphologies non contrôlées. A 270 °C, la taille des NPs est sensiblement plus élevée. Les NPs sont toujours très facettées et une majorité présente une forme projetée hexagonale, avec un contraste très homogène ; ce qui définit

généralement les NPs monocristallines de morphologie cubo-octaédrique. Les NPs sont cependant trop inhomogènes en morphologie pour établir une distribution de taille.

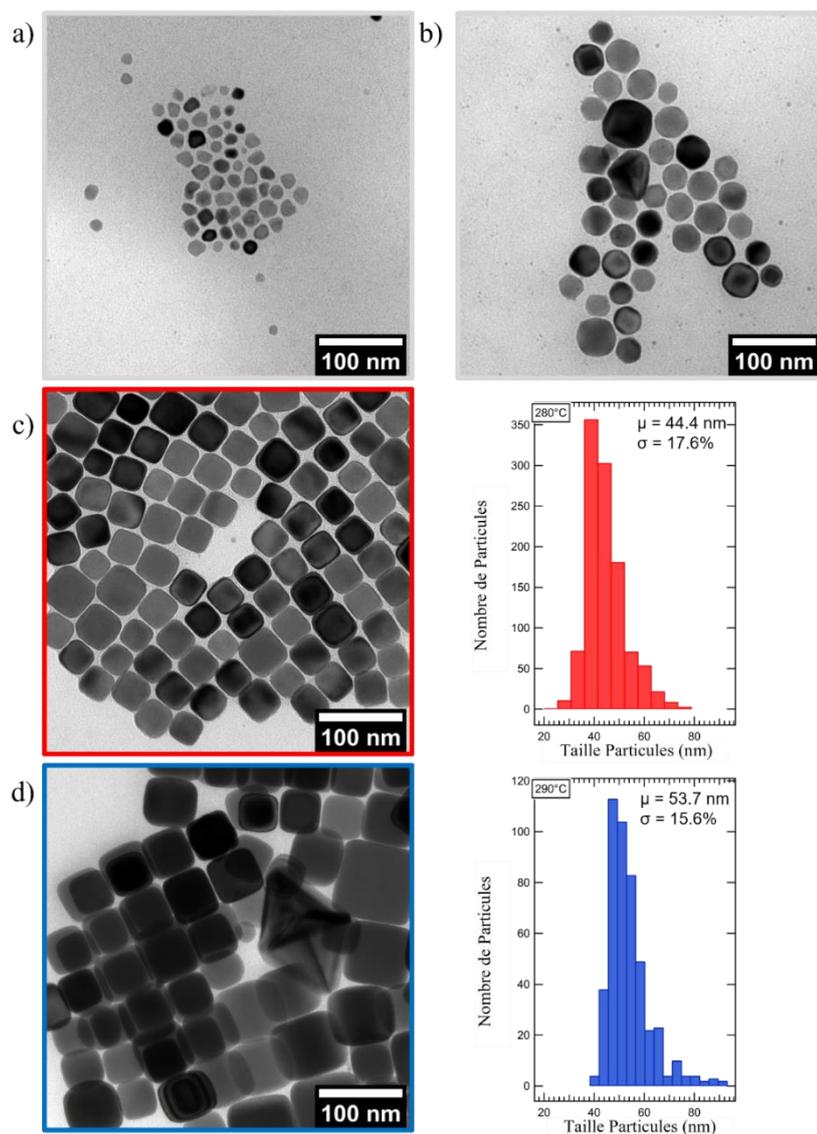


Figure 2. 12 : Clichés MET des NPs synthétisées à (a) 260 °C, (b) 270 °C ; images MET histogrammes de taille associés aux NPs élaborées à (c) 280 °C et (d) 290 °C.  $\mu$  et  $\sigma$  correspondent aux valeurs des tailles moyennes en nanomètre et des dispersités en taille en pourcentage. Synthèses réalisées avec 0,6 mmol de CuBr, 4,5 mmol de TOPO dans 7 ml d'OLA.

A partir de 280 °C les NPs sont cubiques – avec un contraste très homogène au niveau de la NP, comme attendu pour des NPs monocristallines – et ont une taille moyenne de  $\mu_{280^{\circ}\text{C}} = 44,4 \pm 7,8$  nm ( $\sigma_{280^{\circ}\text{C}} = 17,6$  %). Il s'agit par ailleurs de la température pour laquelle nous constatons, dans les conditions déterminées plus haut, le meilleur rendement en cubes (avec un rendement supérieur à 90 %, statistique obtenue par l'analyse des images MET sur une population de plus de 400 NPs). En augmentant davantage la température jusqu'à 290 °C, la taille moyenne des NPs augmente et la

dispersité en taille diminue avec  $\mu_{290^\circ\text{C}} = 53,7 \pm 8,4 \text{ nm}$  ( $\sigma_{290^\circ\text{C}} = 15,6 \%$ ), le rendement en cubes diminue et n'est plus que de l'ordre de 70 %.

L'augmentation de la température induit donc l'augmentation – qualitative pour les NPs synthétisées à 260 °C et 270 °C – de la taille des NPs. Ce phénomène est attendu et expliqué par le murissement d'Ostwald (*cf. Chapitre 1, partie 3.2.2.1-c*). Le murissement d'Ostwald étant un processus principalement conduit par la croissance des NPs par diffusion, l'augmentation de la température accélère la cinétique de diffusion des atomes Cu<sup>0</sup> en solution ; ce qui conduit à l'augmentation de la taille des NPs. La croissance des NPs par murissement d'Ostwald s'accompagne d'une homogénéisation de la taille moyenne de la population. En effet, nous constatons bien un resserrement de la dispersité en taille entre 280 °C et 290 °C, qui diminue de 18 à 16 %.<sup>19</sup>

La seconde observation intéressante est l'influence de la température de réaction sur la morphologie des NPs. A plus basse température – 260 et 270 °C – nous distinguons des morphologies facettées, cubo-octaédriques pour les plus définies (en particulier à 270 °C). Une température de réaction plus basse a pour conséquence de diminuer la cinétique de croissance. Ainsi, l'effet de température, pour des temps de réactions similaires, permet de sonder les morphologies intermédiaires des NPs avant d'atteindre leurs morphologies cubiques. A ce titre, les NPs cubiques sont en effet obtenues à partir de germes monocristallins cubo-octaédriques dont la croissance orientée selon la direction [111] permet de combler ces troncatures octaédriques.

On observe aussi à plus haute température – à 290 °C – l'apparition d'une seconde population de NPs avec des morphologies de type bipyramide tétragonale. Cette observation est similaire à celle de Mott *et al.*, rapportant la formation de NPs de type bipyramides tétragonales (*cf. figure 2.12-d*) et décaèdres.<sup>3</sup>

Ces différentes morphologies sont attribuées à une nucléation tardive et rapide à haute température. Le rôle des ASs qui, normalement passivent un type de face cristalline au profit de la croissance d'autres faces, est inhibé par une croissance rapide. La croissance des NPs n'étant pas sujette à l'action des ASs, des morphologies exposant des faces cristallines (111) – thermodynamiquement les plus stables – sont favorisées lors de cette croissance tardive.<sup>3,10</sup> Cette nucléation tardive peut être due à une réaction continue de dismutation du précurseur de Cu(I)Br dans le temps au lieu d'une réduction homogène et discrète dans le temps. Cependant, il est aussi possible que cette deuxième

croissance soit liée à la réduction directe des ions  $\text{Cu}^{2+}$  issus de la dismutation du cuivre  $\text{Cu}^+$ . Cette seconde hypothèse sera davantage discutée par la suite.

La variation de la température de réaction permet ainsi d'avoir un premier aperçu de l'évolution morphologique des NPs, avec une croissance à partir de germes monocristallins cuboctaédres. Elle met aussi en évidence le rôle possible du mûrissement d'Oswald dans la croissance des NPs et soulève la question du rôle des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans la suite de cette étude, les synthèses seront réalisées à 280 °C, température permettant le contrôle de forme cubique avec le meilleur rendement en cube observé.

### 3.3.2. Effet de la durée de réaction

Le second paramètre étudié ici est l'influence du temps de réaction. Le suivi est effectué par prélèvement successifs de six aliquots au cours d'une synthèse réalisée avec 0,6 mmol de  $\text{CuBr}$ , 1,5 mmol de TOPO et 7 ml d'OLA. Un demi-millilitre de solution est prélevé toutes les 5 minutes dès lors que la température de réaction de 280 °C est atteinte, comme illustré en figure 2.13.

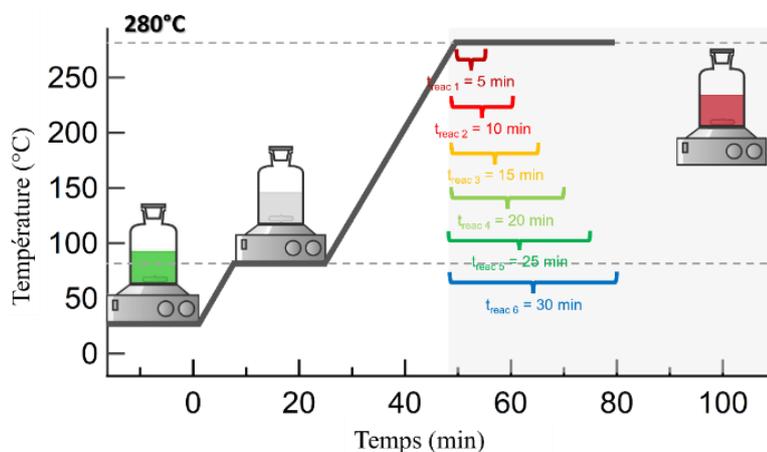


Figure 2. 13 : Schéma du suivi cinétique de la synthèse de NPs de Cu par prélèvement d'aliqots de  $t_{\text{reac}} = 5 \text{ min}$  à  $t_{\text{reac}} = 30 \text{ min}$  avec un pas de 5 minutes. Le suivi de l'évolution de la taille et de la morphologie des NPs dans le temps est assuré par MET.

La figure 2.14 présente les clichés de microscopie des six aliqots et les distributions de taille correspondantes pour les NPs cubiques uniquement.

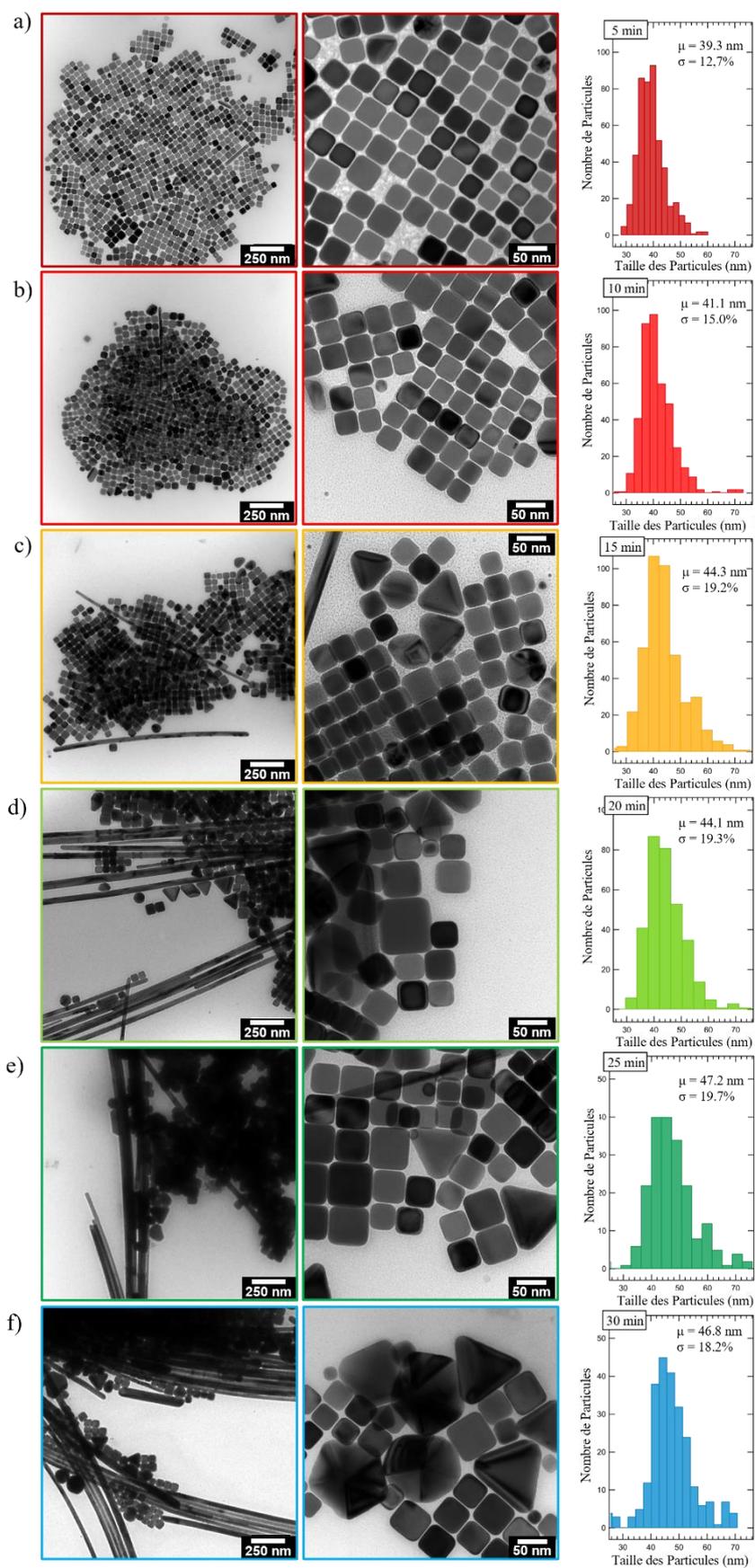


Figure 2. 14 : Images MET à faible et fort grossissements ainsi que la distribution de taille associée des aliquots prélevés à (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 25 min, et (f) 30 min. Synthèses réalisées à 280 °C avec 0,6 mmol de CuBr, 1,5 mmol de TOPO dans 7 ml d'OLA.

La première observation pouvant être établie concerne l'évolution en taille des NPs cubiques. La taille moyenne des NPs cubiques augmente de  $39,3 \pm 5,0$  nm (soit 12,7 %) à  $46,8 \pm 8,5$  nm (18,2 %). Cette augmentation de la taille moyenne n'est cependant pas significative (voir figure 2.15).

L'augmentation de la taille est en effet comprise dans l'écart type des tailles moyennes. Nous pouvons donc considérer la taille des NPs cubiques comme ne variant pas au cours du temps une fois le palier à 280 °C atteint.

Il est donc raisonnable de supposer que la formation et la croissance des NPs cubiques a lieu lors de la montée en température. Lorsque le palier à 280 °C est atteint les NPs ont atteint leur taille critique qui doit donc dépendre principalement de la quantité d'ASs.<sup>38,39</sup> La dépendance de la taille vis-à-vis de ce paramètre sera abordée par la suite.

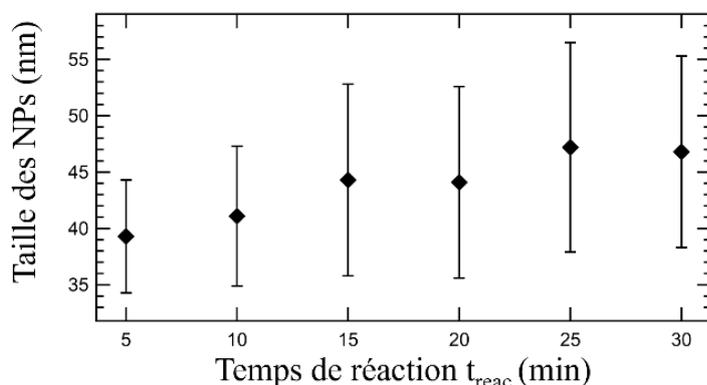


Figure 2. 15 : Évolution de la taille moyenne et de la dispersité en taille des NPs cubiques pour des temps de réaction allant de 5 min à 30 min. La taille correspond à la longueur de l'arête du cube.

La seconde observation intéressante est l'apparition d'une seconde population de NPs anisotropes de décaèdres, nano-fils, nano-bâtonnets et bipyramides tétraédrales à partir de 15 minutes, dont les images MET à fort grossissement sont présentées en figure 2.16. Nous pouvons par ailleurs noter que ces NPs sont pour la plupart des MTPs constituées de 2 – bipyramides – ou 5 – décaèdres et nano-fils – sous unités tétraédrales (cf. figure 1.20, Chapitre 1).

Cette population est similaire à celle observée lors de la synthèse réalisée dans les conditions précédentes à 290 °C et sa proportion croît avec le temps de réaction.

Leur proportion qui est inférieure à 10 % à 15 minutes devient supérieure à 50 % au bout de 30 minutes.

Les NPs de morphologies bipyramidale et décaèdre ont des dimensions de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètre à 15 min jusqu'à plus de 120 nm à 30 min. En ce qui concerne les nano-fils, ils conservent un diamètre constant entre 15 et 20 nm tandis que leur longueur croît au cours du temps jusqu'à atteindre plusieurs micromètres.

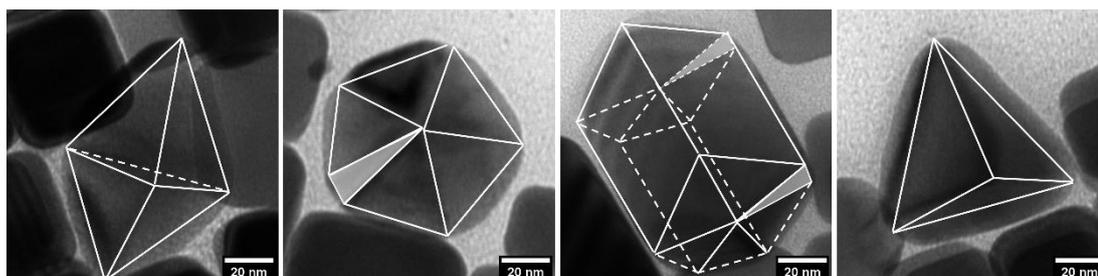


Figure 2. 16 : Images MET à fort grossissement de NPs de forme anisotrope présentes à  $t_{\text{reac}} = 15$  min de morphologies (de gauche à droite) bipyramide tétraédrale, décaèdre, nano-fils (en début de croissance) et tétraèdre. Les lignes blanches schématisent les différentes arêtes de ces formes. La zone grisée visible aux niveaux des NPs décaèdre et nano-fil représente la zone de défaut d'empilement cristallin entre les 5 cristallites (avec des angles de  $70,5^\circ$  chacune, menant donc un espace vide de  $7,5^\circ$  comblé par ces défauts cristallins).

Cette seconde population suit une tendance de croissance différente de la population de NPs cubiques. Leur apparition tardive confirme un second épisode de nucléation séparée temporellement de la nucléation dont est issue la population de NPs cubiques. L'hypothèse du rôle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  se pose ici encore.

La *figure 2.17* présente des photographies des solutions colloïdales après centrifugation sur lesquelles nous constatons une coloration bleue des surnageants.

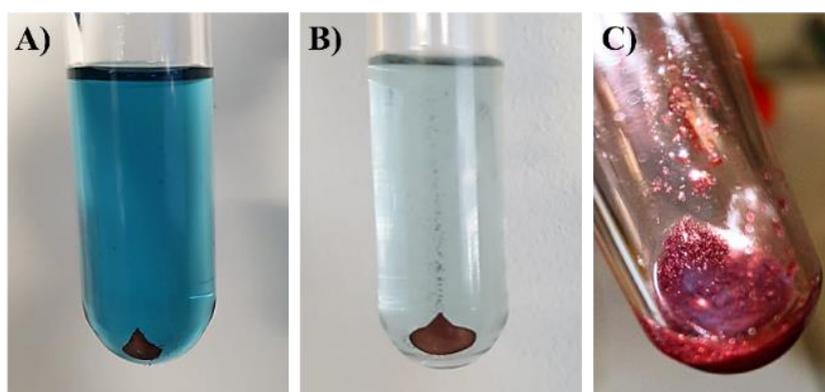


Figure 2. 17 : Photographies des solutions de synthèse après ajout des solvants de lavage et après centrifugation correspondant à l'aliquote à (A) 5 minutes et (B) 30 minutes et (C) le précipité

*correspondant dont la coloration similaire au cuivre massif est due principalement à la population de nano-fils micrométriques.*

Cette coloration bleue est liée à la présence de ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution, issus de la dismutation du cuivre (I). Le premier surnageant, A, de couleur très intense correspond à la solution prélevée à 5 minutes tandis que le second surnageant, B, correspond au prélèvement à 30 minutes.

La diminution de l'intensité de la coloration suggère une consommation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Cette observation est en faveur d'une seconde nucléation issue de leur réduction.

Il est important de noter que dans ces conditions réactionnelles (à 280 °C dans l'OLA et en présence de ligands phosphines), en substituant le précurseur  $\text{Cu(I)Br}$  par  $\text{Cu(II)Br}_2$ , les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ne se réduisent pas, la solution reste incolore. Nous pouvons ainsi supposer que la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est catalysée par la première population de NPs déjà présente dans la solution de synthèse. Cette hypothèse permet aussi d'expliquer la séparation temporelle entre les deux populations de NPs.

Dès 5 minutes, la population cubique étant formée et n'évoluant plus en termes de taille et de morphologie avec le temps de chauffage, elle peut ainsi jouer le rôle de site de nucléation hétérogène et catalyser la réaction de réduction du cuivre (II). La réduction et la formation de monomère a donc lieu à haute température avec une cinétique de nucléation et de croissance rapide, inhibant le rôle des ASs en termes de stabilisation des germes et de contrôle de leur cristallinité. Les germes sont moins stabilisés lors de leur formation, ce qui favorise les germes polycristallins par agrégation ou attachement orienté (voir *Chapitre 1, partie 3.2.2.1*)

La croissance de la NP est alors conduite principalement par des considérations thermodynamiques. Plus la taille augmente, plus la morphologie évolue pour minimiser les énergies de surface. Les NPs évoluent vers des formes dont les faces exposées sont de type (111) ; ce qui est le cas de deux morphologies, bipyramidale et décaèdre, qui exposent principalement des faces de type (111).

Dans le cas des nano-fils, comme rapporté précédemment,<sup>12-14</sup> la croissance s'effectue à partir de germes décaédriques, donc polycristallins, le long de la direction cristalline [110], et par conséquent via la passivation des faces de type (100). Il s'agit

donc d'un mécanisme de croissance similaire à celui des cubes que nous observons dans cette synthèse à partir des germes monocristallins issus de la première nucléation.<sup>11</sup> Les nano-fils – et cubes – suivent un mécanisme de croissance par contrôle cinétique contrairement aux autres nanoparticules issues du second événement de nucléation.

Cette observation soulève des questions quant au rôle des ASs dans cette synthèse. A cela s'ajoute la différence flagrante des proportions de NPs non cubiques lorsque nous comparons l'échantillon (i) étudié dans cette section (*figure 2.14*, rendement en cubes < 50 %) à l'échantillon (ii) de la série précédente (*figure 2.12*, rendement en cubes > 90 %). Le paramètre différent entre les deux échantillons est la quantité introduite de TOPO. Celle-ci varie de (i) 4,5 mmol à (ii) 1,5 mmol. Nous avons ainsi étudié par la suite l'influence de la concentration en TOPO sur la morphologie et la taille des NPs de cuivre.

### *3.3.3. Effet de la concentration en trioctylphosphine oxyde (TOPO)*

L'effet de la concentration en TOPO a été étudié par une série de synthèses faisant varier la quantité de TOPO introduite de 1,5 mmol à 6,0 mmol. Les quantités de Cu(I)Br et d'OLA sont maintenues constantes à 0,6 mmol et 7 ml respectivement, et la température de réaction est maintenue à 280 °C. Le temps de réaction est cependant prolongé jusqu'à 1 heure afin de pouvoir observer les NPs issues de la seconde nucléation (nano-fils essentiellement), quelle que soit la quantité de TOPO utilisée lors la synthèse. La *figure 2.18* présente les images MET et les histogrammes de taille associés, ne prenant en compte que la population de NPs cubiques.

Nous observons en premier lieu une diminution nette de la proportion en nano-fils lorsque la quantité de TOPO augmente. La proportion en nano-fils, initialement supérieure à 80 % diminue en effet jusqu'à être inférieure à 10 % lorsque la quantité de TOPO augmente de 1,5 à 6,0 mmol. Soit une variation du rapport molaire (noté R) TOPO : CuBr de 2,5 à 10 équivalents.

La *figure 2.19* présente l'évolution de taille moyenne des NPs cubiques en fonction du rapport R. Nous observons une tendance globale de diminution de la taille moyenne des NPs. Cependant, la diminution est faiblement significative car la variation est majoritairement comprise dans les écarts-types des tailles des échantillons. Cette

faible diminution reste cependant une tendance attendue. En effet, lorsque la quantité de surfactant augmente, la taille des NPs stabilisées par ces molécules diminue. <sup>4,38,40</sup>

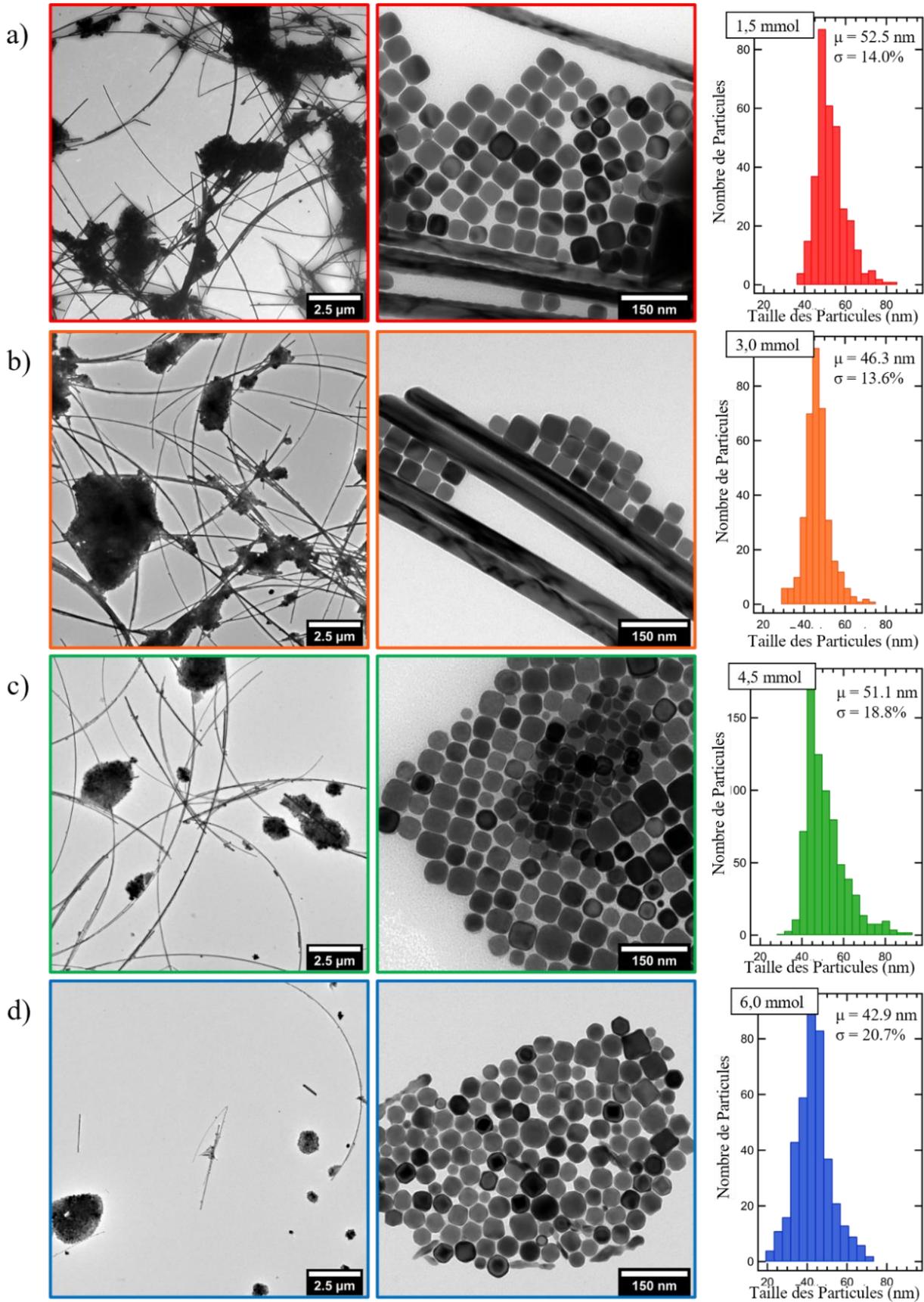


Figure 2. 18 : Images MET et histogrammes de taille des NPs cubiques issues des synthèses avec des quantités de TOPO variables : (a) 1,5 mmol, (b) 3,0 mmol, (c) 4,5 mmol et (d) 6,0 mmol. Ce qui correspond à des rapports molaires TOPO/CuBr de 2,5 ; 5,0 ; 7,5 et 10. Les synthèses sont réalisées à 280 °C durant 1 heure en présence de 0,6 mmol de CuBr dans 7 ml d'OLA.

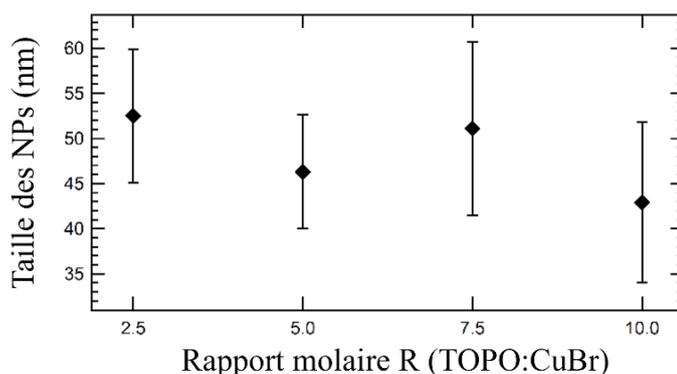


Figure 2. 19 : Évolution de la taille moyenne et des distributions de taille des NPs cubiques en fonction du rapport molaire TOPO:CuBr.

De plus, au-delà de la variation en taille des cubes, nous observons un moins bon contrôle de forme à plus grande quantité de TOPO (R=10) (figure 2.18-d), avec des morphologies plus hexagonales et quasi-sphériques. Nous constatons également le fait que certains cubes adoptent une forme concave.

Cette observation est en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle le TOPO est à l'origine du contrôle de la morphologie cubique des NPs. De fait, nous avons voulu, de manière similaire aux travaux de Guo *et al.*,<sup>16</sup> sonder le rôle du TOPO, comme agent passivant en substituant, ce dernier par le TOP.

### 3.3.3.1. Substitution de la trioctylphosphine oxyde (TOPO) par la trioctylphosphine (TOP)

Deux synthèses ont été réalisées à 280 °C pour une durée de réaction  $t_{\text{reac}} = 10$  minutes (afin de s'affranchir de la population de nano-fils) et en présence (a) de TOPO ou (b) de TOP. La quantité de CuBr et d'OLA sont toujours fixées à 0,6 mmol et 7 ml, auxquels sont ajoutés 1,5 mmol de TOPO ou TOP. Nous pouvons voir, en figure 2.20, que dans nos conditions de synthèses, l'utilisation de TOPO ou TOP aboutit, dans les deux cas, à un contrôle de forme cubique.

Les NPs obtenues en présence de TOP ont une distribution de taille plus étroite qu'en présence de TOPO (12,8 % au lieu de 15,9 %), ce qui favorise leur auto-assemblage lors du dépôt sur grille ; ce qui est visible sur le cliché MET (*cf. figure 2.20-*

b). Par ailleurs, lors de la dispersion des NPs – élaborées avec TOP – dans le  $\text{CHCl}_3$ , il est possible d’observer la formation d’un précipité en quelques minutes.

Ce précipité, pouvant se resolubiliser rapidement sous agitation, contrairement à des NPs coalescées qui ne se redispersent pas, indique la formation de super cristaux issus de l’organisation 3D des NPs cubiques qui prend également place en solution. Il est à noter que le TOP est rapporté dans la littérature comme étant un ligand permettant le contrôle de taille mais également favorisant l’assemblage des NPs.<sup>13</sup> La taille moyenne des NPs reste cependant comparable dans les deux cas.

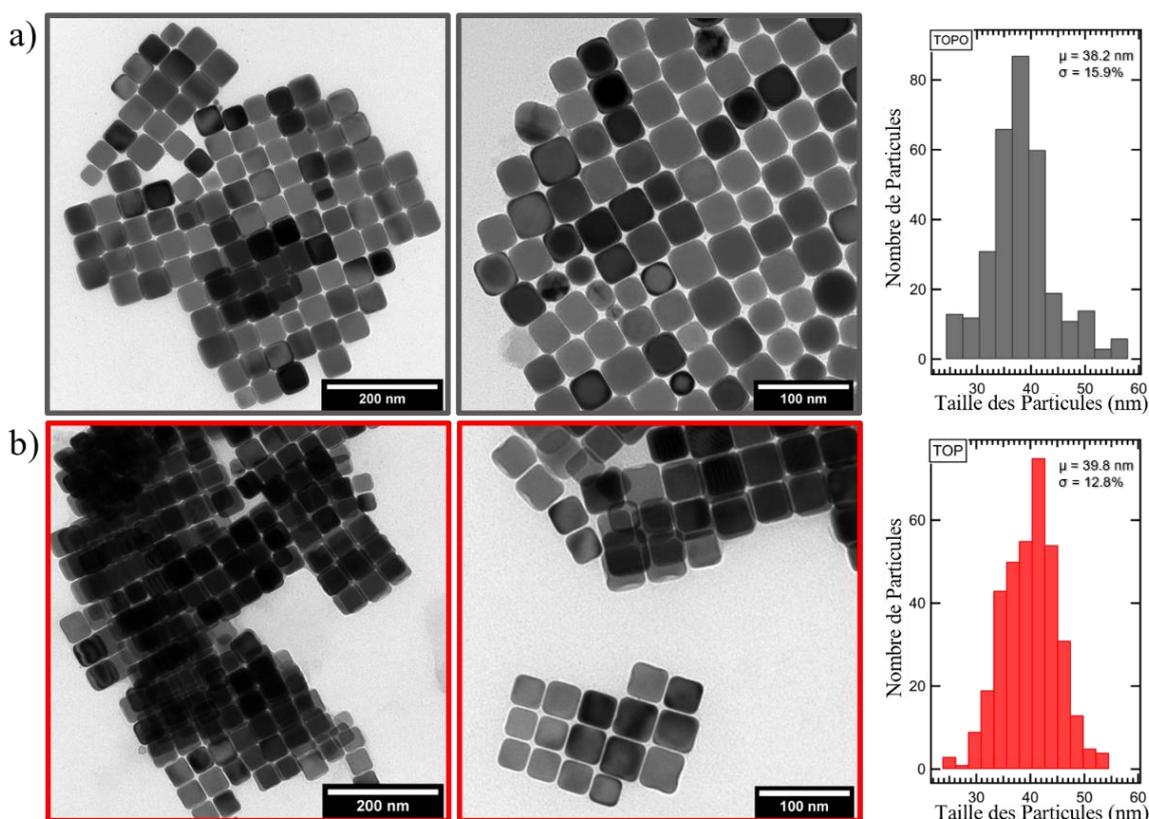


Figure 2. 20 : Clichés MET et histogrammes de taille associés aux NPs élaborées en présence de 1,5 mmol de (a) TOPO et (b) TOP, soit un rapport molaire TOPO : CuBr,  $R = 2,5$ .

Les ligands TOP et TOPO n’induisent donc pas un contrôle de morphologie différent comme rapporté dans la littérature.<sup>16,18</sup> Des expériences XPS ont été réalisées sur ces deux échantillons (figure 2.21). Nous pouvons noter l’absence d’espèces contenant du phosphore à la surface des NPs.

En effet, la région de 115 à 135 eV, correspondants aux  $E_L$  des niveaux de coeurs P 2p (128 à 135 eV) et Cu 3s (122 à 124 eV), présente une contribution principale à 122,8 eV. Cette contribution correspond au cuivre métallique. Nous distinguons aussi

une faible contribution vers 132 eV. Ce pic correspond aux satellites du pic principale de Cu généralement compris entre 130 et 135 eV.<sup>41</sup>

Par ailleurs, la gamme d'énergie de 178 à 194 eV correspondant aux niveaux de cœur P 2s et Br 3p ne présente, là-encore, que le doublet associé à la contribution du niveau de cœur du brome et aucune contribution correspondante au phosphore.

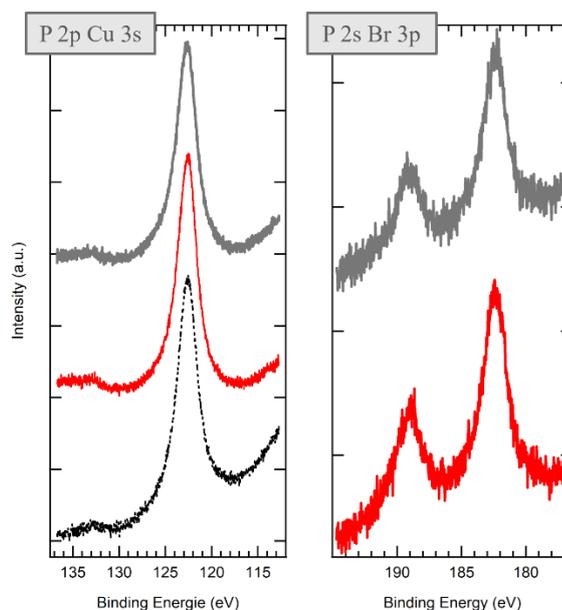


Figure 2. 21 : Spectres XPS des niveaux de cœur de P 2p et Cu 3s puis de P 2s et Br 3p pour les échantillons élaborés en présence de TOPO (gris) et TOP (rouge). La courbe noire en pointillés correspond au spectre de NPs élaborées en l'absence de ligands phosphines.

Les spectres XPS montrent ainsi clairement l'absence de phosphines adsorbées à la surface des NPs. Ce résultat invalide un possible contrôle de forme par les ligands phosphines via des adsorptions préférentielles à la surface des NPs.

Par conséquent, nous nous sommes intéressés à l'influence des autres espèces intervenant dans la réaction et pouvant participer au contrôle de forme des NPs, à commencer par la nature du solvant.

### *3.3.4. Effet de la nature du solvant*

Une série de trois synthèses a été réalisée à 280 °C durant 10 minutes pour une quantité de CuBr de 0,6 mmol dispersée dans 7 ml de solvant qui peut être soit l'OLA, soit l'octadécène (ODE) ou la DDA, et ce, en l'absence de ligands phosphines (TOP ou TOPO). Ces trois solvants présentent soit une fonction amine (DDA), soit une fonction alcène (ODE) ou les deux conjointement (OLA).

Nous observons dans la *figure 2.22-(a, b)*, que l'utilisation de l'OLA et de l'ODE en tant que solvant permet d'élaborer des NPs de forme cubique, et ceci en l'absence de ligand phosphine (TOP ou TOPO). La DDA quant à elle mène à l'obtention de NPs de morphologie quasi-sphérique, *figure 2.22-c*.

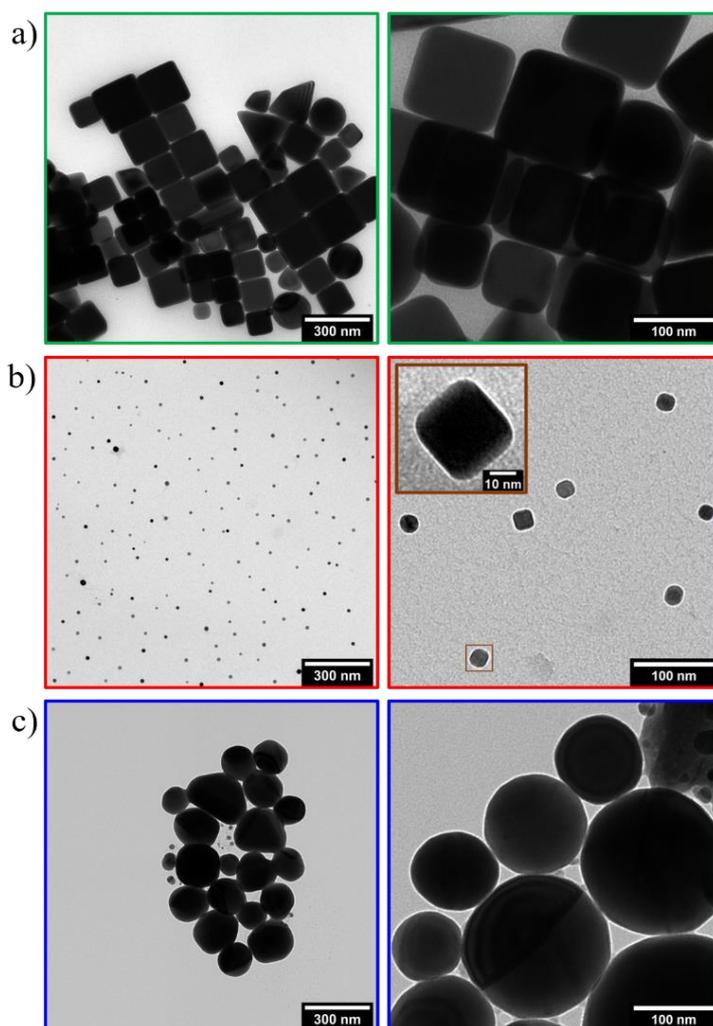


Figure 2. 22 : Clichés MET de NPs réalisées dans 3 solvants différents : (a) OLA, (b) ODE et (C) DDA. Conditions de synthèse :  $n_{CuBr}=0,6 \text{ mmol}$ ,  $t_{reac}=10 \text{ min}$ ,  $T_{reac}=280 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'analyse de ces NPs par XPS, présentée en *figure 2.23*, et en particulier des niveaux de cœur de l'azote, du carbone et de l'oxygène 1s, permet d'identifier la nature des ligands à la surface des NPs et leurs modes d'accroches sur les NPs. La déconvolution des spectres N 1s, C 1s et O 1s est utilisée pour extraire les différents environnements de coordination de chaque élément. Ainsi, le niveau de cœur N 1s se décompose en plusieurs contributions en fonction des différentes  $E_L$ .

Une première contribution à une énergie de liaison de 398,7 eV est présente dans tous les échantillons indépendamment de la nature du solvant utilisé. De plus, elle est

également présente sur la surface du substrat (Au/mica), qui est considéré comme référence car nous l'avons utilisé comme support pour tous ces échantillons. Ainsi, elle ne peut être attribuée à aucune fonction amine associée aux solvants utilisés dans nos synthèses. D'après la littérature, l'énergie de liaison N 1s de cette composante correspond à un azote lié à un centre métallique, RN-M.<sup>42</sup> Ici, elle peut être liée à une contamination résultant de l'adsorption de composés azotés atmosphériques ou de produits lors du flamage du film d'or composant le substrat de dépôt. Ce protocole est réalisé systématiquement avant chaque dépôt de NPs sur le substrat Au/mica, afin d'obtenir une surface plane et uniforme pour les caractérisations par XPS.

La présence du film d'or nous permet également d'avoir une référence interne stable – Au 4f à une  $E_L$  de 84,0 et 87,6 eV respectivement pour le doublet  $4f_{7/2}$  et  $4f_{5/2}$  – qui permet éventuellement de calibrer les spectres et de monitorer les effets de charges électroniques.<sup>43</sup>

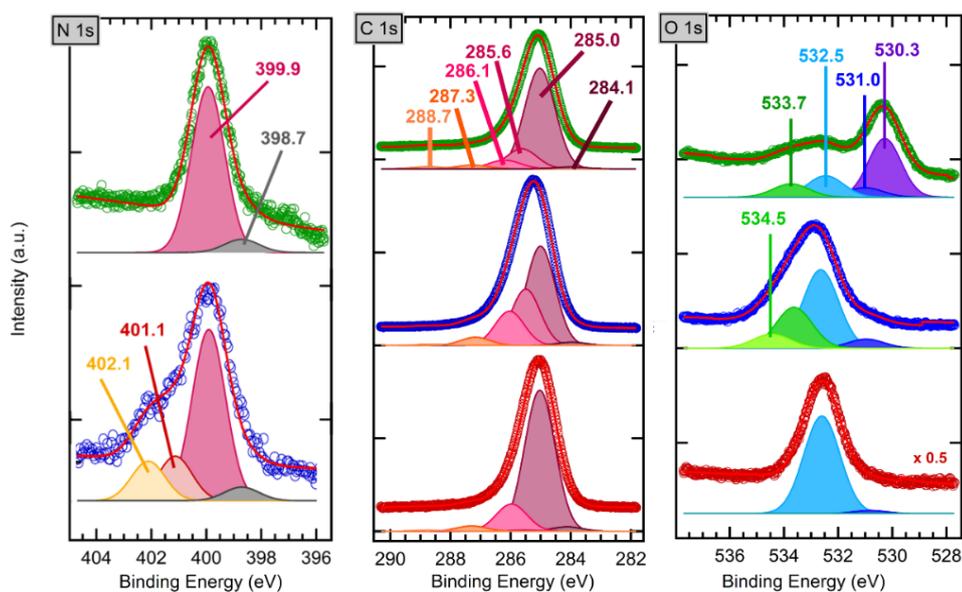


Figure 2. 23 : Spectres XPS des niveaux de cœur N 1s, C 1s et O 1s des NPs élaborées dans l'OLA (courbe verte), DDA (bleue), ODE (rouge). Les ajustements aux courbes expérimentales sont effectués avec des fonctions gaussiennes en considérant un fond linéaire. Toutes les courbes sont alignées avec la référence interne de l'Au 4f du substrat de dépôt.

Nous distinguons une seconde contribution à 399,9 eV. Elle est observée pour les NPs élaborées dans l'OLA et la DDA. Elle est attribuée aux amines primaires libres, de type C-NH<sub>2</sub> en accord avec la littérature.<sup>44-47</sup> Il s'agit des amines, non greffées à la surface des NPs via des liaisons N—NPs, mais portées par des molécules pouvant former des liaisons avec ces NPs par d'autres fonctions. De plus, nous ne pouvons pas

exclure qu'une partie de ces amines libres soient portées par des molécules non adsorbées aux NPs mais qui seraient interdigitées par les ligands attachés aux NPs malgré les lavages effectués avant les mesures XPS. Elles constituent alors une seconde couche de molécules autour des NPs sans attaches directes avec ces dernières.

Deux contributions supplémentaires sont présentes dans le spectre des NPs élaborées dans la DDA, à 401,1 et 402,1 eV. La première composante à 401,1 eV est, d'après la littérature, attribuable à une amine liée à un hydroxyde par une liaison hydrogène. Des études théoriques, par DFT, ont pu montrer un shift de l'ordre de + 1 eV vers de plus hautes énergies de liaisons lorsqu'une amine C-NH<sub>2</sub> est accepteur d'une liaison hydrogène.<sup>48-54</sup> Cette contribution peut aussi être associée à une amine hydrogénée – C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> – adsorbée sur une surface métallique.<sup>52-59</sup> La contribution visible à une énergie de liaison de 402,1 eV est quant à elle attribuable à une fonction amine secondaire hydrogénée de type C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R.<sup>60-62</sup>

Les mécanismes d'adsorption des amines sur la surface d'une NP métallique ont été discutés dans la littérature. Par exemple, Wand<sup>63</sup> a proposé un modèle présentant les différents modes d'adsorption d'alkyl amines sur la surface de NPs métalliques. Ce modèle, basé sur des investigations expérimentales, est illustré en *figure 2.24*. Il propose une stabilisation de la NP par l'alkyl amine par interactions électrostatiques via les fonctions C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R et par liaison hydrogène avec l'amine comme accepteur. Compte tenu de la similitude entre les NPs considérées dans le modèle de Wand et celles examinées dans notre étude, nous avons exploré la possibilité d'appliquer ce modèle. Ces deux modes de stabilisation nécessitent cependant la présence d'atomes d'hydrogènes ou de groupes hydroxydes.

L'analyse des spectres du niveau de cœur O 1s permet justement de mettre en évidence la présence de groupements hydroxyles à une E<sub>L</sub> de 531,0 eV, en accord avec la littérature.<sup>64,65</sup> Ces groupements -OH peuvent être issus de la dissociation d'eau moléculaire adsorbée à la surface dont la contribution est située à 533,7 eV.<sup>54,64,66,67</sup> Cela permet de confirmer l'adsorption de la DDA à la surface des NPs de Cu par liaisons hydrogènes ou électrostatiques. Ce mécanisme n'est pas observé pour les NPs élaborées dans l'OLA. La fonction amine libre de la molécule d'OLA n'est donc pas impliquée dans l'accroche à la surface de la NPs.

Il est donc raisonnable de supposer que l'accroche de l'OLA à la NP de Cu se fasse via la fonction alcène.

De plus, les travaux de Ye *et al.*,<sup>68</sup> portant sur l'adsorption de l'OLA sur des surfaces d'Au, ont démontré l'existence d'une adsorption préférentielle de la tête amine sur des faces cristallines d'orientation (111). Les énergies de liaisons calculées pour les faces (111) et (100) sont de  $-1,429$  et  $-0,868$  eV. Nous avons également observé une croissance ralentie de la NP le long de la direction cristalline [111] dans le cas de la DDA où les NPs présentent une morphologie quasi-sphérique.

En revanche, dans le cas de l'OLA, nous n'observons pas de morphologies présentant une exposition préférentielle des faces (111). Il est donc raisonnable de supposer – aux vues de ces travaux et de nos résultats d'analyse XPS – que l'accroche de l'OLA à la surface des NPs n'est pas réalisée via la tête amine.

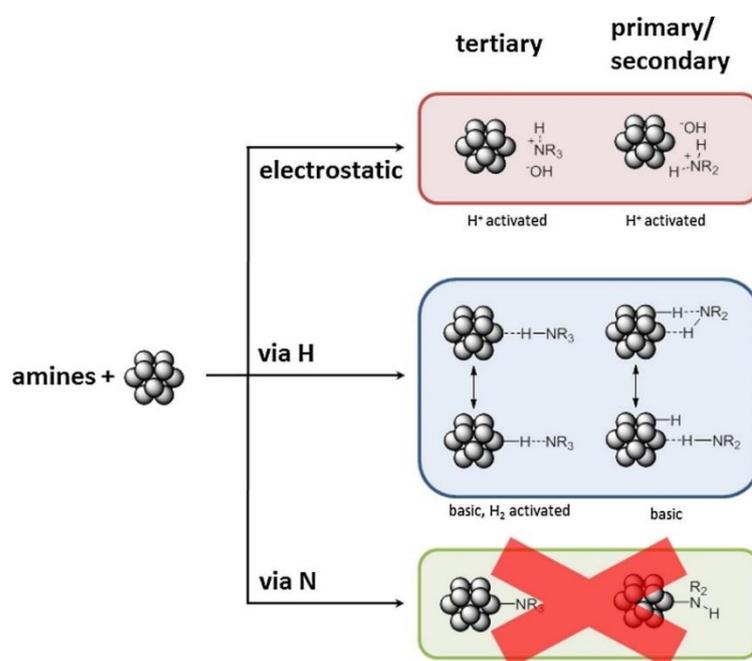


Figure 2. 24 : Schéma représentant les différents modes d'adsorption d'alkyl amines à la surface d'une NP de Pt. Les NPs sont élaborées à 150 °C dans l'éthylène glycol à partir d'hydro chlorure de platine. L'adsorption via le doublet non liant de l'azote n'est pas envisagée vu la température de réaction très trop élevée pour le maintien d'une liaison dative Pt-N. Figure tirée de la référence.<sup>63</sup>

Concernant l'adsorption d'une fonction alcène sur une surface métallique, et dans le cas d'un empilement *cfc*, Zinola *et al.*,<sup>69</sup> ont modélisé ce cas par l'adsorption de l'éthylène sur une surface d'or. D'après ces résultats théoriques, les énergies de liaisons de la fonction alcène sur les surfaces d'Au (111) et (100) varient de  $-0,65$  à  $-3,46$  eV et de  $-0,78$  à  $-3,78$  eV selon les géométries d'adsorption et la taille des clusters qui sont

prises en compte. Les énergies d'adsorption des fonctions alcènes sont nettement plus basses sur les surfaces d'orientation (100) que sur les surfaces (111). Une fonction alcène est donc plus fortement adsorbée et plus stabilisée par une surface de type (100) que (111), à l'inverse de la fonction amine. Par ailleurs, ces observations sont comparables aux travaux rapportés dans la littérature pour d'autres métaux de structure *cfc* tels que le nickel, le platine et le palladium. Dans notre cas, bien que des calculs soient nécessaires, nous pouvons considérer la possibilité d'appliquer ces résultats au cuivre.<sup>70-72</sup>

En conséquence, en prenant en compte ces résultats, nous sommes en mesure d'expliquer le contrôle de forme exercé par l'OLA sur la morphologie des NPs de Cu. La fonction alcène permet la chimisorption sélective de l'OLA (et l'ODE) sur les faces cristallines (100). Cette adsorption implique l'activation de la double liaison C=C qui peut se dissocier et former des liaisons C-Cu pontantes en présence d'espèces Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup> à la surface de la NP.<sup>73</sup> La présence de satellites, peu intenses, au niveau du spectre XPS du niveau de cœur du Cu 2p confirme la présence d'espèces Cu<sup>2+</sup> (*cf. figure 2.25*). La cinétique de croissance de la NP selon la direction (100) s'en voit donc ralentie, menant à des NPs cubiques ou nano-fils suivant la cristallinité – SCPs ou MTPs – des germes initiaux.

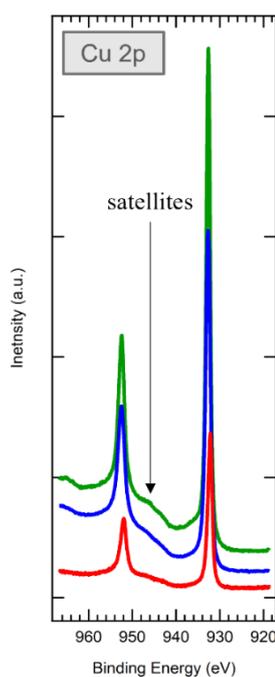


Figure 2. 25 : Spectres XPS du niveau cœur Cu 2p des échantillons élaborés dans l'OLA (courbe verte), la DDA (bleue) et l'ODE (rouge).

La déconvolution des spectres du niveau de cœur C 1s permet également d'apporter des informations sur la nature des différents ligands. Ainsi, nous avons identifié la présence de plusieurs contributions d'espèces carbonées qui sont présentes dans les trois échantillons analysés (OLA, DDA, ODA). Leurs proportions sont rapportées au sein du *tableau 2.2*. Ces contributions présentes aux énergies de liaisons de 284,1 ; 285,0 ; 285,6 ; 286,1 ; 287,3 et 288,7  $\pm$  0,15 eV en fonction des différents solvants de synthèse, peuvent être attribuées aux environnements suivants : carbone graphitique lié à un métal (C-M),<sup>64,74,75</sup> carbone aliphatique (C-H, C-C, C=C),<sup>45,47,75,76</sup> carbone lié à un azote (C-N),<sup>77-80</sup> carbone lié à un oxygène (C-OH, C-O-C),<sup>47,64,75</sup> carbone d'une fonction carbonyle (C=O)<sup>47,64,75,76,81</sup> et carbone d'une fonction carboxyle (O-C=O).<sup>47,75,81</sup>

Bien que l'attribution de ces contributions soit directe, sans grande ambiguïté et en accord avec la littérature, l'interprétation de ce niveau de cœur reste difficile du fait du nombre de contributions présentes et de la similitude des solvants utilisés en ce qui concerne les environnements chimiques du carbone. En effet, la contribution du carbone aliphatique, en particulier, est trop large pour que nous puissions distinguer de manière séparée les différentes contributions qui la composent et donc des variations significatives au niveau de la contribution C=C pour les différents solvants. De même, nous ne pouvons pas constater de différences notables

au niveau de la contribution C-Cu qui pourrait confirmer ou infirmer la chimisorption de l'OLA à la surface des NPs par la fonction alcène.

Tableau 2. 2 : Tableau regroupant les  $E_L$  ainsi que les proportions des différentes contributions présentes dans les spectres de C 1s des échantillons élaborés dans l'OLA, l'ODE, la DDA ainsi que le substrat d'Au sur mica servant de référence interne. Le substrat d'Au/mica étant préparé à l'air libre des contributions liées à l'adsorption de composés atmosphériques sont identifiés.

Energies de liaisons (eV)	Échantillon	C-M	C-H, C-C, C=C	C-N	C-OH, C-O-C	C=O	O-C=O
	Au/mica	284,12	284,98	-	286,13	287,31	288,76
OLA	283,99	285,03	285,63	286,2	287,27	288,73	
ODE	284,12	285,03	-	285,97	287,3	288,76	
DDA	284,06	285,11	285,6	286,13	287,27	288,73	
Proportions (%)	Échantillon	C-M	C-H, C-C, C=C	C-N	C-OH, C-O-C	C=O	O-C=O
	Au/mica	41,8	32,5	-	14,4	7,6	3,7
OLA	1,3	73,0	14,8	6,5	2,8	1,6	
ODE	2,5	78,1	-	15,3	3,0	0,6	
DDA	1,6	49,3	27,5	17,0	4,1	0,6	

Par ailleurs, nous pouvons constater, sur les clichés MET en *figure 2.22*, que le rendement de la réaction de dismutation du CuBr est plus important dans le cas de l'OLA et de la DDA, contrairement à l'ODE où les NPs sont plus petites et moins nombreuses. Ceci peut être attribué à une cinétique de réaction plus lente pour l'ODE que pour les solvants amines. Il a été par ailleurs rapporté que l'OLA agit comme promoteur de la dismutation de métaux de transition via sa complexation avec ces derniers par la fonction amine.<sup>82</sup> L'OLA apparaît agir ainsi au cours de cette réaction comme solvant, agent de contrôle de morphologie mais également en tant que médiateur de dismutation.

### 3.3.5. Effet du précurseur de cuivre (I)

Un certain nombre d'articles prêtent aussi aux ions halogènes un rôle actif dans le contrôle de morphologie des NPs. Nous avons donc étudié l'influence du contre anion du précurseur de cuivre vis-à-vis de ce contrôle de forme.<sup>11,16,83-86</sup>

#### 3.3.5.1. Effet de la nature de l'halogène Cu(I)X, X = Br ou Cl

Nous avons réalisé deux synthèses dans les mêmes conditions réactionnelles : 0,6 mmol d'halogénure de cuivre et 1,5 mmol de TOPO sont solubilisés dans 7 ml d'OLA. La réaction est maintenue durant  $t_{\text{reac}} = 20$  min à 280 °C. Les deux précurseurs utilisés sont (a) le Cu(I)Br et (b) le Cu(I)Cl. La *figure 2.26* présente les clichés MET des NPs élaborées lors de ces deux synthèses.

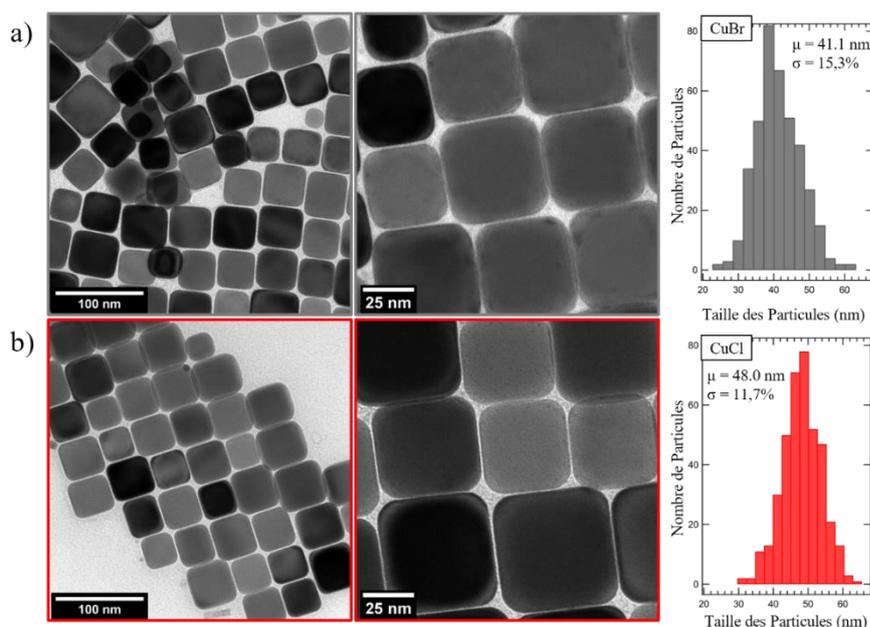


Figure 2. 26 : Clichés MET et histogrammes de taille des NPs élaborées à partir d'un ajout de (a) CuBr et (b) CuCl. Pour 1,5 mmol de TOPO dans 7 ml d'OLA,  $t_{\text{reac}} = 20$  minutes à 280 °C.

Nous observons que, dans le cas des NPs synthétisées en présence d'ions chlorures, la taille des NPs est plus grande ( $48,0 \pm 5,6$  nm au lieu de  $41,1 \pm 6,3$  nm) et la dispersité en taille est plus réduite (11,7 % au lieu de 15,3 %). Ceci est en accord avec l'effet de gravure oxydant plus fort pour les ions chlorures que les ions bromures.<sup>87–89</sup> En effet, le pouvoir oxydant plus important du chlorure permet une dissolution plus importante des petites NPs au profit de la croissance des plus grandes et participe à l'effet de *size focusing* qui permet d'augmenter la taille moyenne tout en réduisant l'écart type en taille de la population des NPs. La forme et l'aspect (troncature, concavité des faces) des NPs demeurent les mêmes.

La figure 2.27, spectres XPS des niveaux de cœur du Br 3d et Cl 2p, confirme l'accroche des ions halogènes à la surface des NPs. Dans les deux cas, les niveaux de cœur présentent un doublet correspondant à une seule contribution. Pour le brome, le doublet des niveaux  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  est situé à  $E_L = 68,8$  eV et 69,8 eV ( $\Delta_{\text{sos}} = 1,0$  eV, FWHM = 0,9 eV) et correspond, d'après la littérature, à un ion bromure  $\text{Br}^-$  ( $E_L \approx 67,8 - 68,2$  eV).<sup>90–96</sup> Dans notre cas, la contribution est situé à une énergie de liaison plus élevée ( $\sim 0,6$  eV) : ce qui peut être indicatif d'un ion bromure adsorbé à la surface du cuivre.<sup>96</sup> Similairement, dans le cas du chlore, le doublet du niveau Cl 2p est situé à 198,5 eV pour Cl  $2p_{3/2}$  et 200,1 eV pour Cl  $2p_{1/2}$  ( $\Delta_{\text{sos}} = 1,6$  eV, FWHM = 0,9 eV). Cette

contribution est également attribuable aux ions chlorure  $\text{Cl}^-$  ( $E_L \approx 197,7$  à  $198,4$  eV).<sup>97-</sup>

100

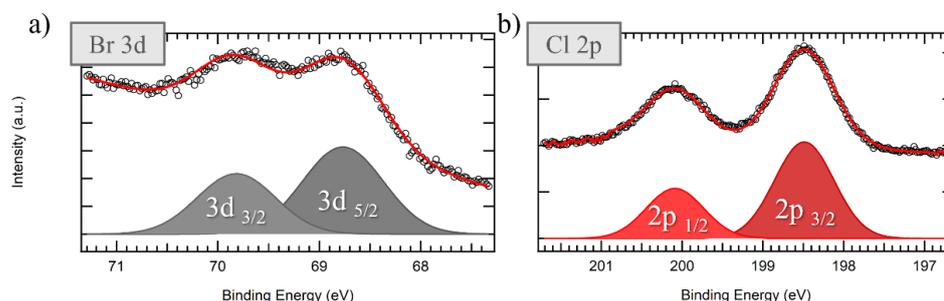


Figure 2. 27 : Spectres XPS des niveaux de cœur du (a) Br 3d et (b) Cl 2p. Les ajustements sont réalisés avec un fond linéaire et les contributions sont décrites avec des fonctions gaussiennes. Les énergies de liaisons sont calibrées sur le niveau Au 4f du substrat Au/mica comme mentionné précédemment.

La présence des ions halogénures à la surface de la NP est cohérente avec des études précédentes réalisées sur l'étude du rôle des ions chlorures sur le contrôle de morphologie cubique des NPs de cuivre.<sup>11,16</sup> Cependant, leur seule présence à la surface des NPs ne permet pas de statuer sur leur rôle quant au contrôle de morphologie. Pour mieux sonder leur rôle, nous avons effectué la synthèse sans précurseur d'halogénure de cuivre. Le précurseur de cuivre (I) choisi est l'acétate de cuivre (I) ( $\text{Cu}(\text{OAc})$ ).

### 3.3.5.2. Comparaison entre $\text{CuX}$ ( $X = \text{halogène}$ ) et $\text{Cu}(\text{OAc})$

La figure 2.28 présente les clichés MET des synthèses réalisées à partir du précurseur  $\text{Cu}(\text{OAc})$ , (a) en l'absence et (b) en présence d'ions halogènes, par ajout de 0,6 mmol de NaCl ou KBr. Les premières observations notables sont : (i) la coloration rougeâtre de la solution de synthèse dès 190 °C et (ii) l'absence de coloration bleu du surnageant lors de l'étape de lavage des NPs. Ces observations indiquent (i) une vitesse de réduction des ions  $\text{Cu}^+$  plus rapide (ii) l'absence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et la formation de monomères  $\text{Cu}^0$  s'effectuant donc par réduction directe du  $\text{Cu}(\text{I})$  et non via dismutation.

Nous observons que le contrôle de forme cubique n'est pas conservé. Sans halogénure, la majorité des NPs sont des nano-fils de diamètre inférieur à une dizaine de nanomètres (ou nano aiguille) ou des NPs planes de morphologie carrée et triangulaire. Ces NPs, planes présentent un contraste très homogène ; indicatif de peu de défauts cristallins et en accord avec des NPs mono-maclées planes.<sup>125</sup>

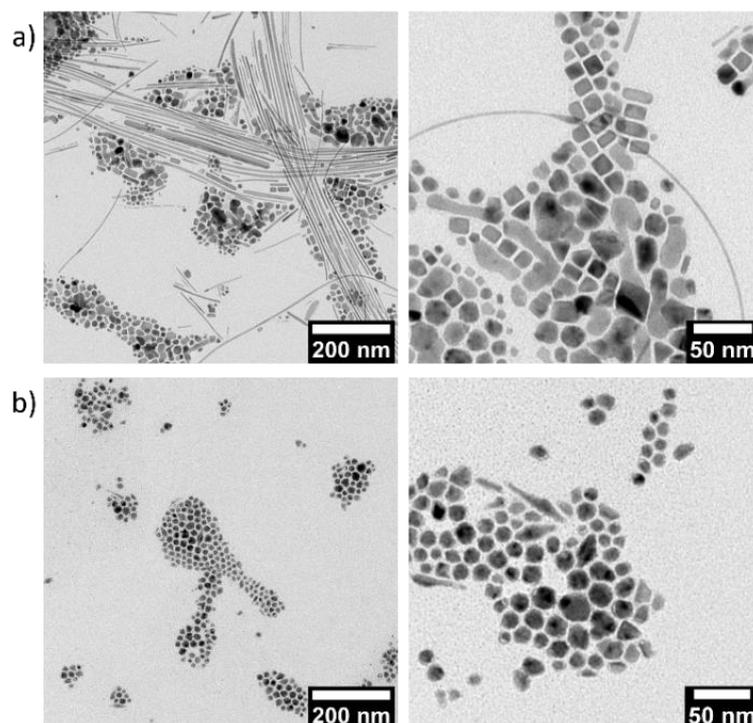


Figure 2. 28 : Images MET des NPs obtenues avec 0,6 mmol de Cu(OAc), 1,5 mmol de TOPO dans 7 ml d'OLA (a) sans ions chlorures et (b) avec 0,6 mmol de Cl<sup>-</sup> introduits par ajout de chlorure de sodium.

Lorsqu'est introduite une source d'halogène dès le commencement de la réaction, la proportion de nano-fils et NPs planes est réduite et nous observons principalement des NPs très facettées mais sans morphologies définies. Ces NPs sont plus petites et présentent un contraste très inhomogène indicatif de MTPs. Il demeure dans les deux cas, avec et sans ajout d'halogène, qu'il n'y a pas de contrôle de taille, de forme et de cristallinité des NPs. Ainsi, les halogénures ne permettent pas à eux seuls le contrôle de morphologie cubique et ce bien qu'ils soient retrouvés à la surface des NPs (*cf. figure 2.21 et 2.27*).

Cependant, il faut rappeler que lors de l'utilisation du précurseur Cu(OAc), le mode et la vitesse de réaction diffèrent des synthèses à partir des précurseurs CuBr ou CuCl. Il ne faut donc pas négliger le rôle complémentaire à l'OLA de ces deux paramètres (liée à la formation des monomères de Cu<sup>0</sup>) sur le contrôle de taille et de morphologie des NPs.

De plus, nous avons observé, au cours des *parties 2.3.1 et 2.3.2*, que la formation de NPs cubiques se produit avant le palier à 280 °C. Ces observations laissent supposer que le contrôle de forme et de cristallinité des NPs s'opère avant ce palier. Or les cinétiques de réaction – réduction, nucléation et croissance – avant ce palier dépendent

notamment de la température. Nous avons donc cherché à comprendre l'influence de la vitesse de montée en température sur la cristallinité et la forme des NPs.

### 3.3.6. Effet de la vitesse de montée en température

Nous avons réalisé deux synthèses, dans les mêmes conditions expérimentales, avec deux vitesses de montée en température différentes : (a) la vitesse habituellement utilisée de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et une vitesse plus lente (b) de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , comme schématisé dans la *figure 2.29*.

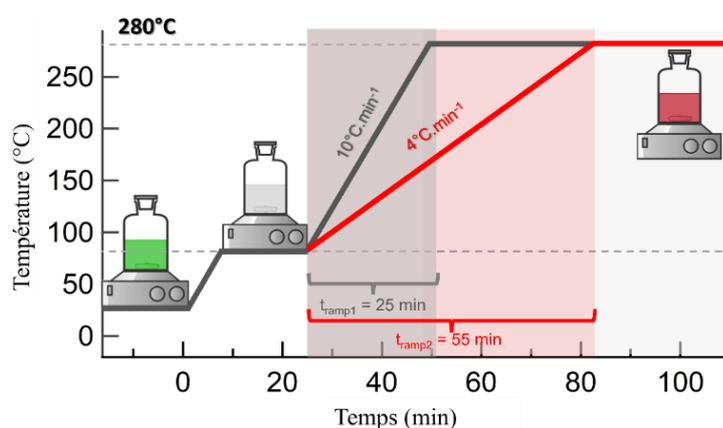


Figure 2. 29 : Schéma illustrant les différentes vitesses de montée en température des deux synthèses réalisées dans les conditions suivantes : 0,6 mmol de CuBr sont solubilisés avec 1,5 mmol de TOPO dans 7 ml d'OLA. La réaction est maintenue 10 minutes à 280 °C.

On peut voir, en *figure 2.30*, que dans le cas de la montée lente (b), les NPs synthétisées ont une forme octaédrique. De plus, la taille des NPs est clairement plus grande et la distribution de taille plus fine ( $64,7 \pm 6,9\text{ nm}$  au lieu de  $41,4 \pm 6,4\text{ nm}$  pour les cubes obtenus avec la montée en température rapide).

Ces observations peuvent s'expliquer par une vitesse de réduction du précurseur de cuivre (I) ralentie. En effet, avec une montée en température plus lente, la décomposition du complexe et la dismutation du cuivre sont ralenties. Par conséquent, lorsque la concentration critique en monomère est atteinte, les monomères en solution sont rapidement consommés par l'épisode de nucléation prenant place dans la solution saturée. Une fois les nuclei formés, les nouveaux monomères en solution sont consommés par croissance, atome par atome, des NPs. Ainsi, la concentration en nuclei formés lors de l'étape de nucléation est limitée et inférieure au cas d'une montée en température rapide. La taille des NPs devrait être plus grande, pour une quantité de cuivre identique, ce qui est cohérent avec les observations.

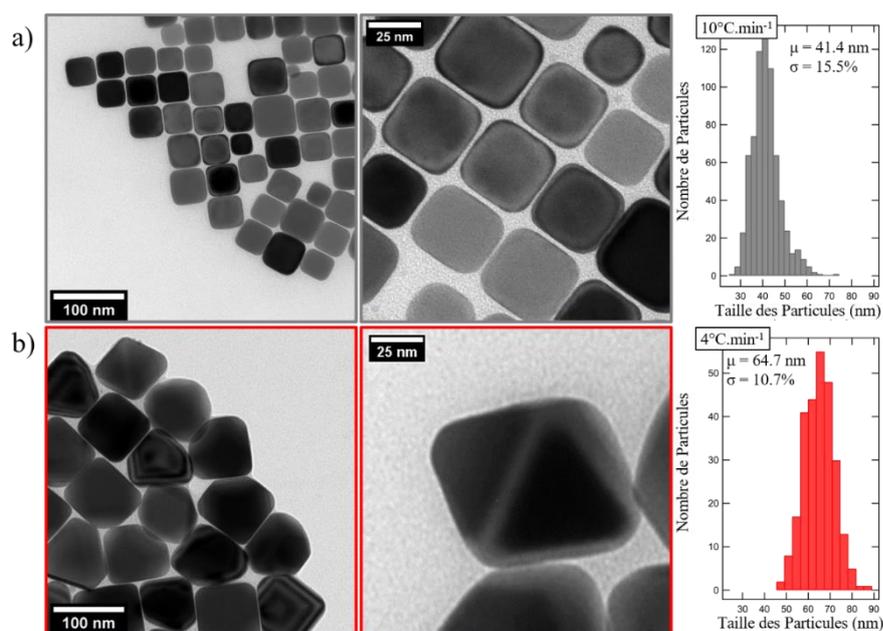


Figure 2. 30 : Images MET et histogrammes de taille des NPs élaborées avec une vitesse de montée en température de (a)  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et (b)  $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .  $0,6\text{ mmol}$  de CuBr et  $1,5\text{ mmol}$  de TOPO dans  $7\text{ ml}$  d'OLA.  $t_{\text{reac}} = 10\text{ min}$  à  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

De plus, ce modèle de croissance atome par atome permet aussi de fournir des explications concernant la morphologie des NPs. En effet, comme discuté précédemment (*cf. Chapitre 1 partie 3.2.2.1-b*), l'utilisation d'un AS permet de ralentir la croissance selon une direction mais ne l'inhibe pas complètement. Ainsi, dans le cas d'une croissance de NPs par diffusion atome par atome, les ad-atomes présents sur un type de face cristallines peuvent diffuser vers un autre type de face. Dans notre cas, nous pouvons envisager la diffusion d'atomes présents sur des faces de type (111) vers des faces (100). La croissance le long de la direction [100], bien que lente, est favorisée et mène à une morphologie de type octaédrique tronquée maximisant l'exposition de faces (111) thermodynamiquement plus stables. Nous distinguons justement sur l'image MET, qu'une partie des octaédres (b) ne sont pas entièrement formés et sont semblables à des bi-pyramides à base carrée avec l'une des deux pyramides les composant entièrement ou partiellement tronquée.

Ainsi dans les deux cas, (a) et (b), les NPs obtenues sont monocristallines. Nous pouvons donc supposer que les germes de départ sont dans les deux cas des germes cubo-octaédriques. La montée en température rapide va favoriser un contrôle cinétique de la morphologie via l'accroche de l'OLA par la fonction alcène et mener à des NPs cubiques. Tandis que dans le cas d'une montée en température lente, le contrôle de

morphologie est thermodynamique et aboutit à des NPs octaédriques. Par conséquent, la question de l'accroche de l'OLA dans ce second cas se pose.

L'analyse XPS du niveau de cœur N1s, présentée en *figure 2.31*, permet de mettre en évidence la présence des quatre contributions précédemment discutées dans le cas de la synthèse dans la DDA (*cf. partie 2.3.4*). Nous retrouvons ces contributions à des énergies de liaisons de 398,7 ; 400,1 ; 401,1 et 402,1 eV attribuées respectivement aux environnements RN-M, C-NH<sub>2</sub>, C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R.

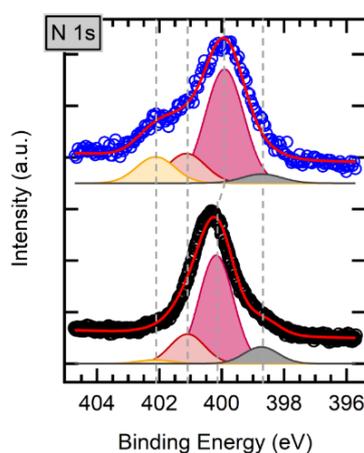


Figure 2. 31 : Spectres XPS du niveau de cœur N 1s des NPs obtenues avec une montée en température lente ( $t_{ramp}=4$  °C.min<sup>-1</sup>) (courbe en noire) et les NPs élaborées dans la DDA pour référence (courbe en bleue). Les ajustements sont réalisés en utilisant un fond de type linéaire et les contributions sont ajustées par des fonctions gaussiennes. Nous constatons une très faible variation de l' $E_L$  de + 0,2 eV pour la contribution C-NH<sub>2</sub> par rapport à sa valeur pour l'échantillon élaboré dans la DDA, cette variation n'est cependant pas significative car inférieure à la tolérance de l'ajustement.

Contrairement au cas des NPs cubiques obtenues avec une vitesse de chauffage rapide, nous constatons ici des fonctions C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R permettant l'accroche de l'OLA par sa fonction amine. Ce qui est conforme aux travaux de Ye *et al.*<sup>68</sup>, cités précédemment, démontrant théoriquement l'accroche favorisée de l'OLA sur les faces (111) majoritairement présentes dans le cas des NPs de Cu octaédriques. L'OLA modifie donc son mode d'accroche selon que le contrôle de morphologie des NPs de Cu est thermodynamique ou cinétique.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse de NPs de Cu à partir du précurseur de Cu(OAc) qui a démontré apporter un contrôle de morphologie différent des halogénures de cuivre dans des conditions similaires (*cf. partie 2.3.5.2*).

#### **4. Synthèse des NPs de Cu quasi-sphériques avec le précurseur de Cu(I)(OAc)**

Nous présentons ci-après une synthèse de NPs de Cu à partir du précurseur organométallique acétate de cuivre (I) (Cu(OAc)) dans l'OLA.

Plusieurs travaux dans la littérature rapportent l'élaboration de NPs à partir de Cu(OAc).<sup>101-108</sup> Cependant, les NPs obtenues sont, soit des oxydes de cuivre,<sup>103,106,108</sup> soit des NPS dont la morphologie n'est pas contrôlée,<sup>101,102,107</sup> ou encore des NPS dont la réaction est réalisée en solution aqueuse.<sup>104-106</sup>

Dans ce travail de thèse, nous rapportons la synthèse colloïdale en phase organique de NPs de Cu métallique de morphologie contrôlée quasi-sphérique à partir de Cu(OAc) dans l'OLA. L'influence de la durée du temps de réaction ainsi que l'influence de la nature des ligands sur le contrôle de taille et de forme ont été étudiées afin d'optimiser la synthèse.

#### 4.1. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse utilisé ici est similaire à celui mis au point pour la synthèse des NPs à partir des précurseur CuBr ou CuCl (*cf. partie précédente*). Comme schématisé en *figure 2.32*, le précurseur Cu(OAc) est introduit, en présence de TOP, dans 7 ml d'OLA. La solution est chauffée sous agitation à 90 °C pendant 15 minutes pour solubiliser les réactifs. La solution est chauffée par la suite à 280 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Nous pouvons observer une coloration rouge de la solution dès 180-190 °C, indicative de la réduction des ions Cu(I). La solution est ensuite maintenue à 280 °C pendant la durée de réaction notée  $t_{\text{reac}}$ .

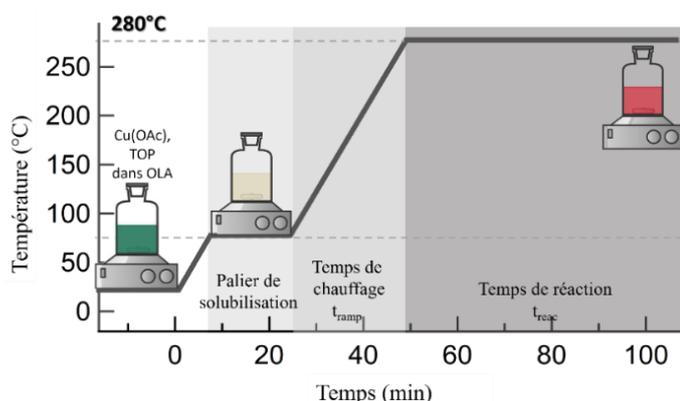


Figure 2. 32 : Schéma du protocole de synthèses de NPs de Cu quasi-sphériques à partir de Cu(OAc), en présence de TOP et dans l'OLA.

#### 4.2. Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux

### 4.2.1. Effet de la durée de réaction

Lors d'une synthèse typique, réalisée avec 0,6 mmol de Cu(OAc), 1,5 mmol de TOP, nous avons prélevé six aliquots de 500  $\mu$ l chacun, afin de réaliser un suivi cinétique de la réaction de formation des NPs de Cu. Les temps de prélèvement à partir du palier à 280 °C, allant de 5 à 60 minutes, sont rapportés dans le schéma en *figure 2.33*. L'évolution de la taille et de la morphologie des NPs est suivie par MET et présentée dans la *figure 2.34*.

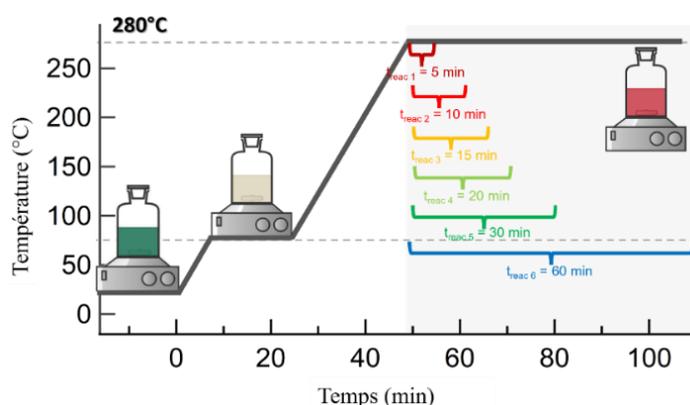


Figure 2. 33 : Schéma des différents temps de réaction étudiés via le prélèvement et la caractérisation d'aliquots à 5, 10, 15, 20, 30 et 60 minutes.

Comme il est possible de le voir sur la *figure 2.34*, nous avons une augmentation de la taille des NPs qui s'accompagne d'une diminution de la dispersité en taille lorsque le temps de réaction augmente. À  $t_{\text{reac}} = 5$  min, la dispersité en taille atteint en effet 40 % et diminue jusqu'à n'atteindre seulement 16 % après 60 minutes de réaction.

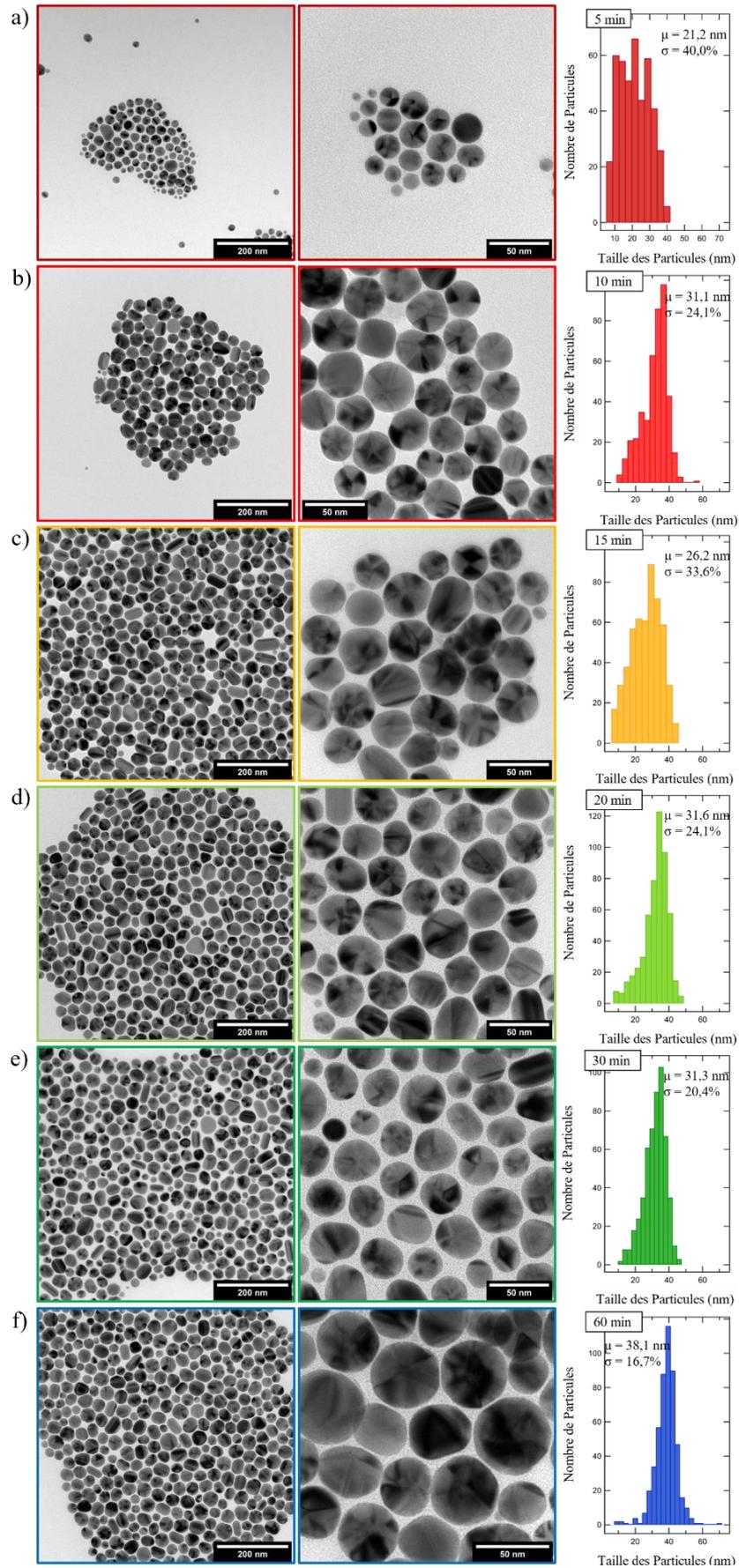


Figure 2. 34 : Images MET et histogrammes de taille des NPs obtenues à différents temps de réaction. Conditions de synthèse : 0,6 mmol de Cu(OAc), 1,5 mmol de TOP dans 7 ml d'OLA et  $T_{\text{reac}}=280\text{ }^{\circ}\text{C}$

L'augmentation de la taille des NPs dans le temps, accompagnée de large dispersités en taille qui diminuent sans émergence d'une seconde population d'après les images MET et les histogrammes de taille associés, est cohérente avec un mécanisme de croissance par mûrissement d'Ostwald comme cela a été le cas de la synthèse précédente avec Cu(I)Br.

La figure 2.35 présente les spectres UV-visibles des 6 échantillons. Les spectres montrent une bande d'absorption aux alentours de 580 nm, caractéristique des NPs de cuivre quasi-sphériques.<sup>36,109–111</sup> Le maximum d'absorption varie de 584 à 574 nm lorsque le temps de réaction est prolongé de 5 à 60 minutes. Ce décalage de 10 nm vers le bleu, est contraire aux attentes. En effet, comme présenté au cours du *Chapitre 1 partie 2.1*, lorsque la taille de NPs augmente, le maximum d'absorption devrait se décaler vers le rouge. Cependant, la distribution de taille et l'agrégation des NPs en solution influent aussi sur la position et l'élargissement du pic d'absorption.<sup>112–115</sup> Il en est de même pour l'agrégation en solution des NPs. Or nous distinguons pour les temps de réaction court –  $t_{\text{reac}} = 5$  à 20 min – un épaulement vers 660 à 680 nm attribuable à ces deux paramètres et explique le décalage vers le rouge des maximums d'absorption pour les NPs obtenues aux temps courts. Ainsi, le décalage vers le bleu des maximums observé à  $t_{\text{reac}}$  croissant est principalement lié à la diminution des distributions de taille.

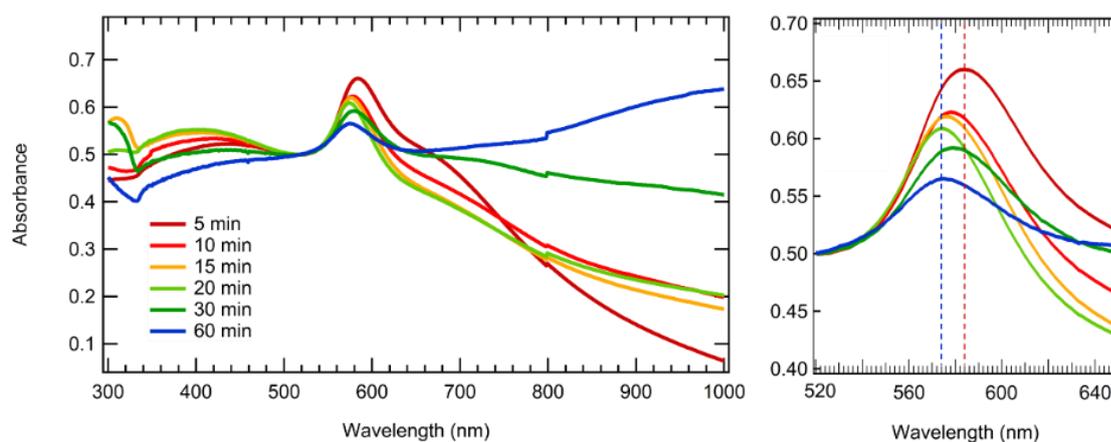


Figure 2. 35 : Spectres d'absorption UV-visible des NPs de Cu quasi-sphérique élaborées à différents temps de réaction. Le spectre de droite correspond à un grossissement de l'intervalle spectral 520-640 nm. Le décrochage visible à 800 nm sur les spectres est dû à un changement de source optique.

La morphologie des NPs, quasi-sphérique, n'évolue pas dans le temps. Il est à noter que nous observons également une très faible proportion de nano-bâtonnets. Leur

proportion et leur anisotropie n'évoluent pas dans le temps d'après les images MET.

#### *4.2.2. Influence de la trioctylphosphine (TOP) sur la morphologie des nanoparticules*

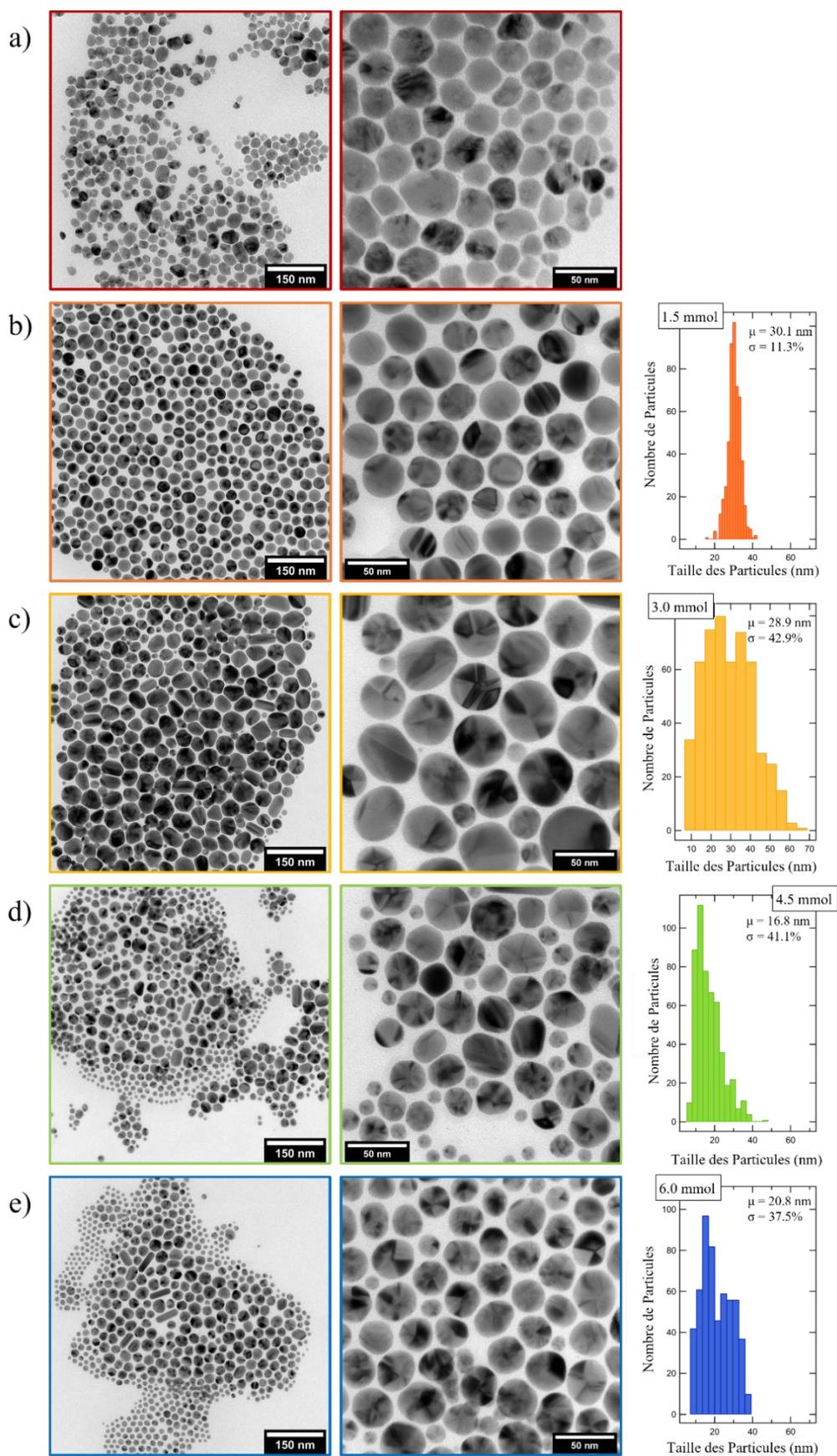
Le second paramètre étudié est la concentration en TOP, dont l'effet est étudié en réalisant cinq synthèses : une synthèse de référence sans TOP et 4 autres synthèses avec des concentrations en TOP variables. Les différentes quantités de TOP introduites sont de 1,5 ; 3,0 ; 4,5 et 6,0 mmol soit des rapports molaires TOP : Cu de  $R = 0 ; 2,5 ; 5,0 ; 7,5$  et 10.

La *figure 2.36* présente les images MET et les histogrammes de taille des NPs obtenues dans ces conditions. En l'absence de TOP, *figure 2.36-a*, les NPs sont facettées et de morphologie peu définie. Le contraste de ces NPs est inhomogène, ce qui est indicatif de NPs polycristallines. Lorsque nous ajoutons 1,5 mmol de TOP ( $R = 2,5$ ), les NPs obtenues sont quasi-sphériques et homogènes en forme et en taille. En effet, la taille moyenne des NPs est de  $30,1 \pm 3,4$  nm, soit une distribution de 11,3 %.

En augmentant davantage la quantité de TOP ( $R = 5$  à 10), les distributions de taille deviennent bimodales, (*figure. 3.16-(c-f)*). La dispersion en taille atteint jusqu'à 42,9 % pour  $R = 5,0$ . Cet élargissement des distributions de taille est dû à la présence des deux populations de NPs. Ceci est confirmé par les images MET. Cette seconde population se compose aussi de NPs quasi-sphériques. Les NPs de cette seconde population présentent également un contraste inhomogène sur les images MET, et nous pouvons directement observer la présence de joints de grains sur certaines NPs. Cela indique que les deux populations de NPs sont formées suivant le même mécanisme. Ceci est en faveur d'un second épisode de nucléation. L'ajout de TOP semble donc avoir un effet sur la cinétique de réduction et de nucléation des NPs.

En effet, en augmentant le rapport R, le TOP est en excès par rapport à Cu et [OAc]<sup>-</sup>. Cet excès particulièrement fort favorise la formation du complexe Cu(I)-TOP. De plus, d'après la théorie HASB, la coordination de Cu<sup>+</sup> – acide mou – avec le phosphore du TOP – base molle – est plus favorable que la coordination de Cu avec le groupement carboxyle – base dure – de l'OAc. Cette forte interaction Cu-TOP mène à une décomposition et une réduction de Cu (I) graduelle et continue dans le temps.<sup>18</sup> Ceci mène à la production d'un flux de monomère constant, ce qui provoque des épisodes

successifs de saturation en monomère suivie de la nucléation rapide du  $\text{Cu}^0$  avant d'atteindre de nouveau une saturation en monomère et ainsi de suite.<sup>116,117</sup>



*Figure 2. 36 : Images MET et histogrammes de taille des NPs élaborées (a) sans et (b-e) à différentes quantités de TOP indiquées en insert au niveau des histogrammes. Les rapports molaires TOP : Cu équivalents sont : (a) 0 ; (b) 2,5 ; (c) 5,0 ; (d) 7,5 et (f) 10.*

Ainsi, cette étude montre que l'ajout de TOP est indispensable au contrôle de morphologie quasi-sphérique des NPs en influençant les cinétiques de réduction et de nucléation. Un rapport molaire de  $R = 2,5$  est mis en évidence comme étant optimal pour l'élaboration de NPs de Cu quasi-sphérique d'environ 30 nm de diamètre, avec la dispersion de taille la plus réduite.

#### *4.2.2.1. Caractérisation de la surface des NPs élaborées avec la trioctylphosphine (TOP)*

Nous avons étudié la surface des NPs de Cu quasi-sphériques, élaborées à partir de Cu(OAc) en présence de TOP par XPS, afin de caractériser leur état de surface et de déterminer la nature des ligands présents sur cette dernière. La *figure 2.37* présente le spectre XPS du niveau de cœur N 1s des NPs quasi-sphériques, et reprend le spectre N 1s des NPs quasi-sphériques élaborées dans la DDA pour référence.

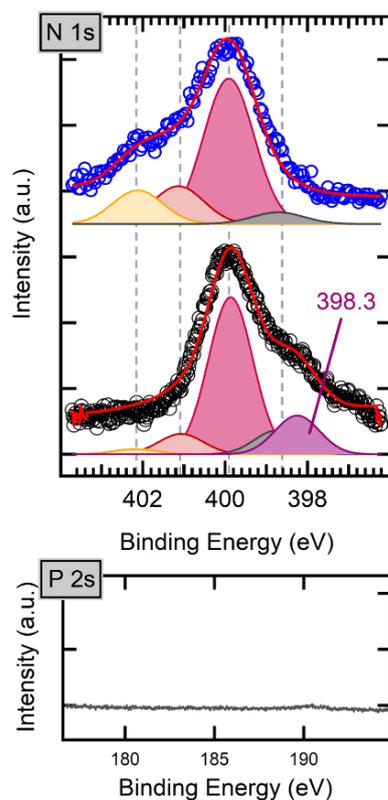


Figure 2. 37 : (haut) Spectres XPS du niveau de cœur N 1s des NPs quasi-sphériques obtenues à partir de Cu(OAc) dans l'OLA (courbe noire) en présence de 1,5 mmol de TOP (soit  $R = 2,5$ ) et les NPs élaborées dans la DDA (courbe bleue) ; (bas) spectre XPS du niveau de cœur P 2s.

La déconvolution du niveau de cœur N 1s permet de mettre en évidence la présence des quatre contributions précédemment discutées pour les NPs élaborées dans la DDA (*cf. partie 2.3.4*). Ces quatre contributions présentes à  $E_L = 398,7$  ;  $399,9$  ;  $401,1$  et  $402,1$  eV sont attribuées respectivement aux environnements RN-M, C-NH<sub>2</sub>, C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R.

La présence des fonctions amines hydrogénées C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R met en évidence la stabilisation des NPs par la fonction amine de l'OLA. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que les NPs quasi-sphériques exposent des faces cristallines de type (111) et que nous avons démontré une tendance de l'OLA à s'accrocher à ce type de faces par la fonction amine (*cf. partie 2.3.4*, la nature des surfaces exposées sera davantage discutée dans le chapitre suivant).

Une cinquième contribution est présente dans le cas des NPs élaborées à partir de Cu(OAc) dans l'OLA à  $E_L = 398,3$  eV. Cette contribution est assignée, en accord avec la littérature, à la fonction imine (C=N) généralement rapportée entre  $398,3 - 398,7$ <sup>118-121</sup>. Cette fonction imine est issue du couplage oxydatif de deux amines primaires en

présence d'OAc et d'un catalyseur métallique,<sup>122-124</sup> et constitue donc un sous-produit de la réaction de synthèse. L'analyse des données XPS ne permettent pas dans le cas présent de valider ou d'invalider une possible accroche de la fonction C=N à la surface des NPs. Il est en effet possible que la présence des molécules porteuses de cette fonction imine à la surface des NPs soit due à une simple interdigitation de celles-ci avec l'OLA accrochée à la surface.

Enfin, il est intéressant de noter, au niveau de cœur P 2s, l'absence de contribution significative liée à la présence de phosphore à la surface de la NP. Ce qui soutient l'idée du rôle du TOP sur le contrôle de morphologie durant les étapes de réduction et de nucléation. Par la suite, durant l'étape de croissance des NPs, ces dernières sont stabilisées par l'OLA qui remplace le TOP à leur surface.

#### *4.2.2.2. Substitution de la trioctylphosphine (TOP) par la trioctylphosphine oxyde (TOPO)*

Afin de mieux sonder le rôle du TOP sur le contrôle de morphologie des NPs de Cu, nous l'avons remplacé par le TOPO. Deux synthèses ont ainsi été réalisées dans des conditions expérimentales similaires à celles précédemment présentées (*cf. partie précédente 3.2.2*), avec une quantité ajoutée de 1,5 mmol de (a) TOP ou (b) de TOPO ( $R = 2,5$ ), quantité optimale pour la fabrication de NPs quasi-sphériques. La *figure 2.38*, présente les images MET des NPs obtenues dans ces deux conditions.

En présence de TOPO (b), les NPs présentent différentes morphologies, dont principalement des NPs planes de diverses formes carrée ou triangulaire, des nano-fils et, en moindre quantité, quelques NPs de forme quasi-sphérique. Les NPs planes présentent un contraste homogène caractéristique de particules mono-maillées.<sup>125</sup>

Les nano-fils (de structure MTPs) et les NPs planes carrées sont des structures exposant toutes deux des faces cristallines de type (100).<sup>126</sup> Ce qui pourrait indiquer que l'OLA joue un rôle dans le contrôle de morphologie de ces NPs.

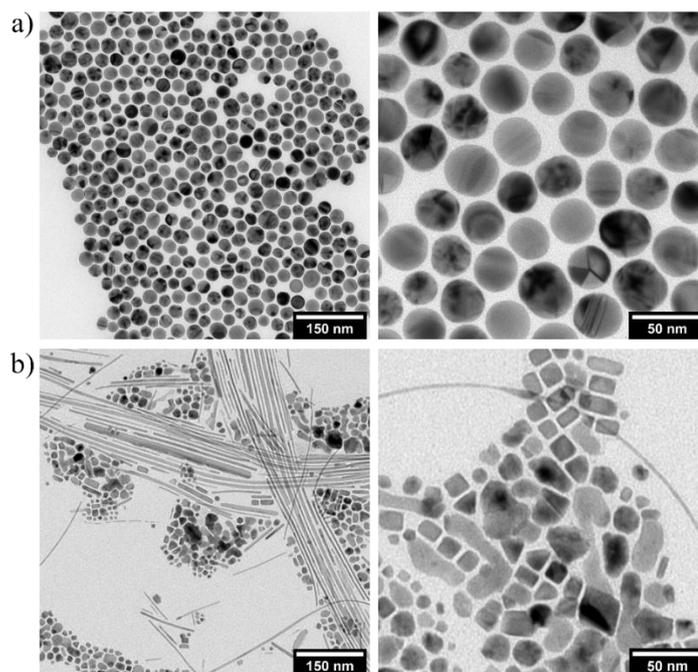


Figure 2. 38 : Images MET faible et gros grossissements des NPs élaborées avec Cu(OAc) en présence de 1,5 mmol de (a) TOP et (b) TOPO.

A partir d'un raisonnement de nouveau basé sur la théorie HSAB, la liaison Cu-TOPO est plus faible que Cu-TOP ce qui favorise une nucléation lente et une croissance par diffusion plus rapide,<sup>127</sup> et donc un contrôle de la morphologie par effet cinétique. Cela suggère qu'en présence de TOPO, le contrôle de morphologie est assuré par l'agent stabilisant OLA. En effet, de manière similaire à la synthèse avec CuBr, nous retrouvons la formation de NPs exposant des faces (100) – nano-fils et NPs planes – stabilisées via l'adsorption spécifique de l'OLA par sa fonction alcène sur les faces (100).

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons ainsi présenté la synthèse de NPs de Cu de différentes cristallinités (SCPs et MTPs) et de différentes morphologies (cubes, octaèdres et quasi-sphères). Nous avons pu démontrer la versatilité des synthèses colloïdales permettant l'élaboration de NPs de structures variées en contrôlant des paramètres expérimentaux facilement accessibles.

Cette étude illustre également la difficulté d'identifier le rôle exact d'un seul paramètre expérimental sur la nature des nano-objets synthétisés par voie chimique et met en exergue l'importance des effets croisés des différents paramètres sur ces contrôles.

Les conditions optimales pour la synthèse de NPs de Cu de morphologies contrôlées cubique, octaédrique ou sphérique ont pu être identifiées :

- La réduction du CuBr par dismutation dans l'OLA en présence de 1,5 mmol de TOP ou TOPO – durant 10 minutes à une température de réaction de 280 °C – permet la synthèse de NPs monocristallines (SCPs). Le contrôle de la vitesse de montée en température – i) rapide (10 °C.min<sup>-1</sup>) ou ii) lente (4 °C.min<sup>-1</sup>) – aboutit à la croissance de ces SCPs en i) NPs cubiques d'environ 40 nm avec une dispersité en taille entre 10 et 15 % ou en ii) NPs octaédriques d'environ 60 nm avec une dispersité en taille de l'ordre de 10 % ;
- La réduction directe du précurseur organométallique Cu(OAc) dans l'OLA permet, en présence de 1,5 mmol TOP, à une température de 280 °C durant 10 minutes, la synthèse de NPs de Cu quasi-sphériques et polycristallines (MTPs) d'environ 30 nm de diamètre avec une faible distribution de taille (< 15 %).

Dans le chapitre suivant, nous présentons la synthèse des NPs de Cu@ZnO à partir des NPs de Cu élaborées ici. Comme introduit au sein du *Chapitre 1*, afin de permettre de croître les domaines de ZnO à la surface des NPs de Cu (équivalents à une coquille incomplète), nous proposons un protocole de croissance du ZnO par méthode de croissance par germination.

Nous étudierons l'influence de paramètres expérimentaux physico-chimiques sur la croissance de ZnO et sur l'évolution des germes de Cu. Une étude détaillée de la composition chimique et structurale des NPs de Cu@ZnO sera également réalisée.

Tableau 2. 3 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et des caractéristiques des NPs obtenues au cours des synthèses discutées dans la partie 2 de ce chapitre.  $V_{ramp}$ ,  $T_{reac}$  et  $t_{reac}$  correspondent respectivement à la vitesse de montée en température entre le palier à 90 °C et la température à laquelle se déroule la synthèse, notée  $T_{reac}$ , et  $t_{reac}$  correspond à la durée de réaction durant laquelle la température est maintenue à  $T_{reac}$ . Les différentes morphologies discutées dans ce tableau sont abrégées comme suit : cubo-octaèdre (co), octaèdre (oh), quasi-sphère (qs), bipyramides (bipy), tétraèdre (td), décaèdre (dc), nano-fils (nf) et nano-bâtonnet (nb).

Partie	Précurseur (0,6 mmol)	Ligands (mmol)		Solvant (7 ml)	$V_{ramp}$ (°C.min <sup>-1</sup> )	$T_{reac}$ (°C)	$t_{reac}$ (min)	NPs morphologies	NPs tailles (nm)	
		TOPO	TOP							
2.3.1 <i>Effet de la température de réaction</i>  $T_{reac}$	CuBr	4,5	-	OLA	10	250	30	NA non réduit	NA	
						260		NA morphologie non contrôlée		
						270		i : co ii : qs		
						280		i : cube > 90 % ii : bipy		i : 44,4 ± 7,8 nm
						290		i : cube ~70 % ii : bipy		i : 53,7 ± 8,4 nm
2.3.2 <i>Effet de la durée de réaction</i>  $t_{reac}$	CuBr	1,5	-	OLA	10	280	5	cube	39,3 ± 5,0 nm	
							10	cube	41,1 ± 6,2 nm	
							15	i : cube > 90 % ii : qs, td	44,3 ± 8,5 nm	
							20	i : cubes ii : qs, td, bipy, dc	i : 44,1 ± 8,5 nm	
							25	i : cubes ii : qs, td, dc, bipy	i : 47,2 ± 9,3 nm	
							30	i : cube ~50% ii : nf, td, bipy	i : 46,8 ± 8,5 nm	

Partie		Précurseur (0.6 mmol)	Ligands (mmol)		Solvant (7 ml)	$V_{ramp}$ (°C.min <sup>-1</sup> )	$T_{reac}$ (°C)	$t_{reac}$ (min)	NPs morphologies	NPs tailles (nm)			
2.3.3 Effet de quantité et de la nature des ligands phosphine	Quantité	CuBr	-	1,5	OLA	60	280	10	i : cube > 50 % ii : nf	i : 52,5 ± 7,4 nm			
				3,0					i : cube > 70 % ii : nf	i : 46,3 ± 6,3 nm			
				4,5					i : cube > 85 % ii : nf	i : 51,1 ± 9,6 nm			
				6,0					i : cube déformé ii : co, qs, nf, nb	i : 42,9 ± 8,9 nm			
	Nature		1,5	-		10	i : cube > 90 %	i : 38,2 ± 6,1 nm					
			-	1,5			i : cube > 90 %	i : 39,8 ± 5,1 nm					
2.3.4 Effet de la nature du solvant		CuBr	-	-	OLA	10	280	10	cube	-			
					ODE				cube				
					DDA				qs				
2.3.5 Effet de la nature du précurseur	Halogénure	CuBr	1,5	-	OLA	10	280	20	cube > 90 %	41,1 ± 6,3 nm			
		CuCl							cube > 90 %	48,0 ± 5,6 nm			
	Complexe organomét	Cu(Oac)							nf, nano aiguille, qs, NPs planes de forme carrée et triangle	NA			
2.3.6 Effet de la vitesse de montée en température $V_{ramp}$		CuBr	1,5	-	OLA	10	280	10	cube > 90 %	41,4 ± 6,4 nm			
						4			i : oh ii : co, oh tronqués, nf	i : 64,7 ± 6,9 nm			

Tableau 2. 4 : Suite du tableau récapitulatif des conditions expérimentales et des caractéristiques des NPs obtenues au cours des synthèses discutées dans la partie 3 de ce chapitre. Abréviations : quasi-sphère (qs) et nano-bâtonnet (nb).

Partie	Précurseur (0.6 mmol)	Ligands (mmol)		Solvant (7 ml)	$V_{ramp}$ (°C.min <sup>-1</sup> )	$T_{reac}$ (°C)	$t_{reac}$ (min)	NPs morphologies	NPs tailles (nm)
		TOPO	TOP						
<b>3.2.1</b> <i>Effet de la durée de réaction</i> $t_{reac}$	Cu(Oac)	-	1,5	OLA	10	280	5	qs	21,2 ± 8,5 nm
							10	i : qs > 90 % ii : nb	i : 31,1 ± 7,5 nm
							15	i : qs > 90 % ii : nb	i : 26,2 ± 8,8 nm
							20	i : qs > 90 % ii : nb	i : 31,6 ± 7,6 nm
							30	i : qs > 90 % ii : nb	i : 31,3 ± 6,4 nm
							60	i : qs > 90 % ii : nb	i : 38,1 ± 6,4 nm
<b>3.2.2</b> <i>Effet de quantité en TOP</i>	Cu(OAc)	-	0	OLA	10	280	10	NA	
			1,5					i : qs > 90 % ii : nb	i : 30,1 ± 3,4 nm
			3,0					i : qs > 90 % ii : nb	i : 28,9 ± 12,4 nm
			4,5					i : qs > 90 % ii : nb	i : 16,8 ± 7,0 nm
			6,0					i : qs > 90 % ii : nb	i : 20,8 ± 7,8 nm

## 6. Références

- (1) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F.-X.; Asefa, T.; Huang, X.; Silva, R.; Zou, X.; Zboril, R.; Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3722–3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>.
- (2) Khodashenas, B.; Ghorbani, H. R. Synthesis of Copper Nanoparticles : An Overview of the Various Methods. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31* (7), 1105–1109. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0127-y>.
- (3) Mott, D.; Galkowski, J.; Wang, L.; Luo, J.; Zhong, C.-J. Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles. *Langmuir* **2007**, *23* (10), 5740–5745. <https://doi.org/10.1021/la0635092>.
- (4) Ben Aissa, M. A.; Tremblay, B.; Andrieux-Ledier, A.; Maisonhaute, E.; Raouafi, N.; Courty, A. Copper Nanoparticles of Well-Controlled Size and Shape: A New Advance in Synthesis and Self-Organization. *Nanoscale* **2015**, *7* (7), 3189–3195. <https://doi.org/10.1039/C4NR06893A>.
- (5) Shaik, A. H.; Chakraborty, J. Synthesis of Monodisperse Copper Nanoparticles Using a Modified Digestive Ripening Technique and Formation of Superlattices. *RSC Adv.* **2015**, *5* (104), 85974–85977. <https://doi.org/10.1039/C5RA16508C>.
- (6) Hokita, Y.; Kanzaki, M.; Sugiyama, T.; Arakawa, R.; Kawasaki, H. High-Concentration Synthesis of Sub-10-Nm Copper Nanoparticles for Application to Conductive Nanoinks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (34), 19382–19389. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05542>.
- (7) Salavati-Niasari, M.; Mir, N.; Davar, F. A Novel Precursor for Synthesis of Metallic Copper Nanocrystals by Thermal Decomposition Approach. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (12), 4003–4008. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.067>.
- (8) Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mir, N. Synthesis and Characterization of Metallic Copper Nanoparticles via Thermal Decomposition. *Polyhedron* **2008**, *27* (17), 3514–3518. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.08.020>.
- (9) Salavati-Niasari, M.; Davar, F. Synthesis of Copper and Copper(I) Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition of a New Precursor. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (3–4), 441–443. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.023>.
- (10) Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Urban, J.; Pileni, M.-P. Anisotropic Copper Nanocrystals Synthesized in a Supersaturated Medium: Nanocrystal Growth. *Langmuir* **2004**, *20* (26), 11772–11777. <https://doi.org/10.1021/la0492862>.
- (11) Guo, H.; Chen, Y.; Ping, H.; Jin, J.; Peng, D.-L. Facile Synthesis of Cu and Cu@Cu–Ni Nanocubes and Nanowires in Hydrophobic Solution in the Presence of Nickel and Chloride Ions. *Nanoscale* **2013**, *5* (6), 2394. <https://doi.org/10.1039/c3nr33142c>.
- (12) Yang, H.-J.; He, S.-Y.; Tuan, H.-Y. Self-Seeded Growth of Five-Fold Twinned Copper Nanowires: Mechanistic Study, Characterization, and SERS Applications. *Langmuir* **2014**, *30* (2), 602–610. <https://doi.org/10.1021/la4036198>.
- (13) Ye, E.; Zhang, S.; Liu, S.; Han, M. Disproportionation for Growing Copper Nanowires and Their Controlled Self-Assembly Facilitated by Ligand Exchange. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (11), 3074–3077. <https://doi.org/10.1002/chem.201002987>.
- (14) Cui, F.; Yu, Y.; Dou, L.; Sun, J.; Yang, Q.; Schildknecht, C.; Schierle-Arndt, K.; Yang, P. Synthesis of Ultrathin Copper Nanowires Using Tris(Trimethylsilyl)Silane for High-Performance and Low-Haze Transparent Conductors. *Nano Lett.* **2015**, *15* (11), 7610–7615. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03422>.
- (15) Guo, H.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, L.; Peng, D.-L.; Branco, P. S.; Gawande, M. B. Disproportionation Route to Monodispersed Copper Nanoparticles for the Catalytic Synthesis of Propargylamines. *RSC Adv.* **2013**, *3* (43), 19812. <https://doi.org/10.1039/c3ra43341b>.
- (16) Guo, H.; Chen, Y.; Cortie, M. B.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, X.; Peng, D.-L. Shape-Selective Formation of Monodisperse Copper Nanospheres and Nanocubes via Disproportionation Reaction Route and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (18), 9801–9808. <https://doi.org/10.1021/jp5014187>.
- (17) Yang, H.-J.; He, S.-Y.; Chen, H.-L.; Tuan, H.-Y. Monodisperse Copper Nanocubes: Synthesis, Self-Assembly, and Large-Area Dense-Packed Films. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1785–1793. <https://doi.org/10.1021/cm403098d>.
- (18) Strach, M.; Mantella, V.; Pankhurst, J. R.; Iyengar, P.; Loidice, A.; Das, S.; Corminboeuf, C.; van Beek, W.; Buonsanti, R. Insights into Reaction Intermediates to Predict Synthetic Pathways for Shape-Controlled Metal Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (41), 16312–16322. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06267>.

- (19) Shimpi, J. R.; Sidhaye, D. S.; Prasad, B. L. V. Digestive Ripening: A Fine Chemical Machining Process on the Nanoscale. *Langmuir* **2017**, *33* (38), 9491–9507. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00193>.
- (20) Johnson, C. J.; Dujardin, E.; Davis, S. A.; Murphy, C. J.; Mann, S. Growth and Form of Gold Nanorods Prepared by Seed-Mediated, Surfactant-Directed Synthesis. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (6), 1765–1770. <https://doi.org/10.1039/b200953f>.
- (21) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476. <https://doi.org/10.1021/cm4000476>.
- (22) Mourdikoudis, S.; Menelaou, M.; Fiuza-Maneiro, N.; Zheng, G.; Wei, S.; Pérez-Juste, J.; Polavarapu, L.; Sofer, Z. Oleic Acid/Oleylamine Ligand Pair: A Versatile Combination in the Synthesis of Colloidal Nanoparticles. *Nanoscale Horiz.* **2022**, *7* (9), 941–1015. <https://doi.org/10.1039/D2NH00111J>.
- (23) Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. Click Chemistry from Organic Halides, Diazonium Salts and Anilines in Water Catalysed by Copper Nanoparticles on Activated Carbon. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (18), 6385. <https://doi.org/10.1039/c1ob05735a>.
- (24) Baig, R. B. N.; Varma, R. S. Copper on Chitosan: A Recyclable Heterogeneous Catalyst for Azide–Alkyne Cycloaddition Reactions in Water. *Green Chem.* **2013**, *15* (7), 1839. <https://doi.org/10.1039/c3gc40401c>.
- (25) Meldal, M.; Tornøe, C. W. Cu-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 2952–3015. <https://doi.org/10.1021/cr0783479>.
- (26) Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S. M.; Rostami-Vartooni, A.; Bagherzadeh, M. Green Synthesis of Pd/CuO Nanoparticles by Theobroma Cacao L. Seeds Extract and Their Catalytic Performance for the Reduction of 4-Nitrophenol and Phosphine-Free Heck Coupling Reaction under Aerobic Conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *448*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.009>.
- (27) Gonzalez-Arellano, C.; Balu, A. M.; Luque, R.; Macquarrie, D. J. Catalytically Active Self-Assembled Silica-Based Nanostructures Containing Supported Nanoparticles. *Green Chem.* **2010**, *12* (11), 1995. <https://doi.org/10.1039/c0gc00282h>.
- (28) Thathagar, M. B.; Beckers, J.; Rothenberg, G. Copper-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Using Mixed Nanocluster Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (40), 11858–11859. <https://doi.org/10.1021/ja027716+>.
- (29) Chen, C. S.; Wu, J. H.; Lai, T. W. Carbon Dioxide Hydrogenation on Cu Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (35), 15021–15028. <https://doi.org/10.1021/jp104890c>.
- (30) Iyengar, P.; Huang, J.; De Gregorio, G. L.; Gadiyar, C.; Buonsanti, R. Size Dependent Selectivity of Cu Nano-Octahedra Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (60), 8796–8799. <https://doi.org/10.1039/C9CC02522G>.
- (31) Loiudice, A.; Lobaccaro, P.; Kamali, E. A.; Thao, T.; Huang, B. H.; Ager, J. W.; Buonsanti, R. Tailoring Copper Nanocrystals towards C<sub>2</sub> Products in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (19), 5789–5792. <https://doi.org/10.1002/anie.201601582>.
- (32) Ma, M.; Djanashvili, K.; Smith, W. A. Controllable Hydrocarbon Formation from the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> over Cu Nanowire Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (23), 6680–6684. <https://doi.org/10.1002/anie.201601282>.
- (33) Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6978–6986. <https://doi.org/10.1021/ja500328k>.
- (34) Suen, N.-T.; Kong, Z.-R.; Hsu, C.-S.; Chen, H.-C.; Tung, C.-W.; Lu, Y.-R.; Dong, C.-L.; Shen, C.-C.; Chung, J.-C.; Chen, H. M. Morphology Manipulation of Copper Nanocrystals and Product Selectivity in the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5217–5222. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00790>.
- (35) Zheng, P.; Tang, H.; Liu, B.; Kasani, S.; Huang, L.; Wu, N. Origin of Strong and Narrow Localized Surface Plasmon Resonance of Copper Nanocubes. *Nano Res.* **2019**, *12* (1), 63–68. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2178-6>.
- (36) Crane, C. C.; Wang, F.; Li, J.; Tao, J.; Zhu, Y.; Chen, J. Synthesis of Copper–Silica Core–Shell Nanostructures with Sharp and Stable Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (10), 5684–5692. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11891>.
- (37) Radi, A.; Pradhan, D.; Sohn, Y.; Leung, K. T. Nanoscale Shape and Size Control of Cubic, Cuboctahedral, and Octahedral Cu–Cu<sub>2</sub>O Core–Shell Nanoparticles on Si(100) by One-Step, Templateless, Capping-Agent-Free Electrodeposition. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1553–1560. <https://doi.org/10.1021/nn100023h>.

- (38) Mozaffari, S.; Li, W.; Dixit, M.; Seifert, S.; Lee, B.; Kovarik, L.; Mpourmpakis, G.; Karim, A. M. The Role of Nanoparticle Size and Ligand Coverage in Size Focusing of Colloidal Metal Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (10), 4052–4066. <https://doi.org/10.1039/C9NA00348G>.
- (39) 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>.
- (40) Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (28), 14850–14857. <https://doi.org/10.1021/jp4040248>.
- (41) Galakhov, V. R.; Finkelstein, L. D.; Zatsopin, D. A.; Kurmaev, E. Z.; Samokhvalov, A. A.; Naumov, S. V.; Tatarinova, G. K.; Demeter, M.; Bartkowski, S.; Neumann, M.; Moewes, A. Interaction of Cu 3 d and O 2 p States in Mg 1 - x Cu x O Solid Solutions with NaCl Structure: X-Ray Photoelectron and x-Ray Emission Study. *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (8), 4922–4926. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4922>.
- (42) Shi, Y.; Yin, S.; Ma, Y.; Lu, D.; Chen, Y.; Tang, Y.; Lu, T. Oleylamine-Functionalized Palladium Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* **2014**, *246*, 356–360. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.099>.
- (43) Fuggle, J. C.; Mårtensson, N. Core-Level Binding Energies in Metals. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *21* (3), 275–281. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(80\)85056-0](https://doi.org/10.1016/0368-2048(80)85056-0).
- (44) Aslam, M.; Schultz, E. A.; Sun, T.; Meade, T.; Dravid, V. P. Synthesis of Amine-Stabilized Aqueous Colloidal Iron Oxide Nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (3), 471–475. <https://doi.org/10.1021/cg060656p>.
- (45) Wilson, D.; Langell, M. A. XPS Analysis of Oleylamine/Oleic Acid Capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as a Function of Temperature. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *303*, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.006>.
- (46) Zhao, Q.; Li, H.; Zhang, X.; Yu, S.; Wang, S.; Sun, G. Platinum In-Situ Catalytic Oleylamine Combustion Removal Process for Carbon Supported Platinum Nanoparticles. *J. Energy Chem.* **2020**, *41*, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.006>.
- (47) Ansari, S. M.; Sinha, B. B.; Sen, D.; Sastry, P. U.; Kolekar, Y. D.; Ramana, C. V. Effect of Oleylamine on the Surface Chemistry, Morphology, Electronic Structure, and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Nanomaterials* **2022**, *12* (17), 3015. <https://doi.org/10.3390/nano12173015>.
- (48) Garcia-Gil, S.; Arnau, A.; Garcia-Lekue, A. Exploring Large O 1s and N 1s Core Level Shifts Due to Intermolecular Hydrogen Bond Formation in Organic Molecules. *Surf. Sci.* **2013**, *613*, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.03.017>.
- (49) Tu, G.; Tu, Y.; Vahtras, O.; Ågren, H. Core Electron Chemical Shifts of Hydrogen-Bonded Structures. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468* (4–6), 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.023>.
- (50) O’Shea, J. N.; Luo, Y.; Schnadt, J.; Patthey, L.; Hillesheimer, H.; Krempasky, J.; Nordlund, D.; Nagasono, M.; Brühwiler, P. A.; Mårtensson, N. Hydrogen-Bond Induced Surface Core-Level Shift in Pyridine Carboxylic Acids. *Surf. Sci.* **2001**, *486* (3), 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01058-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01058-5).
- (51) Carniato, S.; Gallet, J.-J.; Rochet, F.; Dufour, G.; Bournel, F.; Rangan, S.; Verdini, A.; Floreano, L. Characterization of Hydroxyl Groups on Water-Reacted Si (001) - 2 × 1 Using Synchrotron Radiation O 1 s Core-Level Spectroscopies and Core-Excited State Density-Functional Calculations. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (8), 085321. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.085321>.
- (52) Zhang, F.; Srinivasan, M. P. Layer-by-Layer Assembled Gold Nanoparticle Films on Amine-Terminated Substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *319* (2), 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.008>.
- (53) Schick, G. A.; Sun, Z. Spectroscopic Characterization of Sulfonyl Chloride Immobilization on Silica. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3105–3110. <https://doi.org/10.1021/la00021a038>.
- (54) Ederer, J.; Janoš, P.; Ecorchard, P.; Tolasz, J.; Štengl, V.; Beneš, H.; Perchacz, M.; Pop-Georgievski, O. Determination of Amino Groups on Functionalized Graphene Oxide for Polyurethane Nanomaterials: XPS Quantitation vs. Functional Speciation. *RSC Adv.* **2017**, *7* (21), 12464–12473. <https://doi.org/10.1039/C6RA28745J>.
- (55) de la Llave, E.; Clarenc, R.; Schiffrin, D. J.; Williams, F. J. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole, and Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (1), 468–475. <https://doi.org/10.1021/jp410086b>.
- (56) Humblot, V.; Tielens, F.; Luque, N. B.; Hampartsoumian, H.; Méthivier, C.; Pradier, C.-M. Characterization of Two-Dimensional Chiral Self-Assemblies L - and D -Methionine on Au(111). *Langmuir* **2014**, *30* (1), 203–212. <https://doi.org/10.1021/la404262m>.

- (57) Dilshad, N.; Ansari, M. S.; Beamson, G.; Schiffrin, D. J. Amines as Dual Function Ligands in the Two-Phase Synthesis of Stable AuCu(1-x) Binary Nanoalloys. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (21), 10514. <https://doi.org/10.1039/c2jm31709e>.
- (58) Kumar, A.; Mandal, S.; Selvakannan, P. R.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M. Investigation into the Interaction between Surface-Bound Alkylamines and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2003**, *19* (15), 6277–6282. <https://doi.org/10.1021/la034209c>.
- (59) Zakhtser, A.; Naitabdi, A.; Benbalagh, R.; Rochet, F.; Salzemann, C.; Petit, C.; Giorgio, S. Chemical Evolution of Pt–Zn Nanoalloys Dressed in Oleylamine. *ACS Nano* **2021**, *15* (3), 4018–4033. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03366>.
- (60) Sheals, J.; Sjöberg, S.; Persson, P. Adsorption of Glyphosate on Goethite: Molecular Characterization of Surface Complexes. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (14), 3090–3095. <https://doi.org/10.1021/es010295w>.
- (61) Khoury, G. A.; Gehris, T. C.; Tribe, L.; Torres Sánchez, R. M.; dos Santos Afonso, M. Glyphosate Adsorption on Montmorillonite: An Experimental and Theoretical Study of Surface Complexes. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50* (2), 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.018>.
- (62) Ruano, G.; Pedano, M. L.; Albornoz, M.; Fuhr, J. D.; Martiarena, M. L.; Zampieri, G. Deprotonation of the Amine Group of Glyphosate Studied by XPS and DFT. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *567*, 150753. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150753>.
- (63) Wand, P.; Bartl, J. D.; Heiz, U.; Tschurl, M.; Cokoja, M. Functionalization of Small Platinum Nanoparticles with Amines and Phosphines: Ligand Binding Modes and Particle Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *478*, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.003>.
- (64) Ferrah, D.; Haines, A. R.; Galhenage, R. P.; Bruce, J. P.; Babore, A. D.; Hunt, A.; Waluyo, I.; Hemminger, J. C. Wet Chemical Growth and Thermocatalytic Activity of Cu-Based Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/HOPG: In Situ Ambient Pressure XPS Study of the CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reaction. *ACS Catal.* **2019**, *9* (8), 6783–6802. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01419>.
- (65) Deng, X.; Verdaguer, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Surface Chemistry of Cu in the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9474–9478. <https://doi.org/10.1021/la8011052>.
- (66) Favaro, M.; Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A.; Yano, J.; Crumlin, E. J. Subsurface Oxide Plays a Critical Role in CO<sub>2</sub> Activation by Cu(111) Surfaces to Form Chemisorbed CO<sub>2</sub>, the First Step in Reduction of CO<sub>2</sub>. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 201701405. <https://doi.org/10.1073/pnas.1701405114>.
- (67) Dan, Z.; Yang, Y.; Qin, F.; Wang, H.; Chang, H. Facile Fabrication of Cu<sub>2</sub>O Nanobelts in Ethanol on Nanoporous Cu and Their Photodegradation of Methyl Orange. *Materials* **2018**, *11* (3), 446. <https://doi.org/10.3390/ma11030446>.
- (68) Ye, E.; Regulacio, M. D.; Bharathi, M. S.; Pan, H.; Lin, M.; Bosman, M.; Win, K. Y.; Ramanarayan, H.; Zhang, S.-Y.; Loh, X. J.; Zhang, Y.-W.; Han, M.-Y. An Experimental and Theoretical Investigation of the Anisotropic Branching in Gold Nanocrosses. *Nanoscale* **2016**, *8* (1), 543–552. <https://doi.org/10.1039/C5NR07182H>.
- (69) Zinola, C. F.; Castro Luna, A. M. Adsorption Configurations of Ethylene and Acetylene on Gold. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *456* (1–2), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00210-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00210-1).
- (70) Ge, Q.; King, D. A. The Chemisorption and Dissociation of Ethylene on Pt{111} from First Principles. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (10), 4699–4702. <https://doi.org/10.1063/1.478356>.
- (71) Bernardo, C. G. P. M.; Gomes, J. A. N. F. The Adsorption of Ethylene on the (100) Surfaces of Platinum, Palladium and Nickel: A DFT Study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, *542* (1–3), 263–271. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00846-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00846-0).
- (72) Offermans, W. K.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A.; Novell-Leruth, G.; Ricart, J. M.; Pérez-Ramírez, J. Ammonia Dissociation on Pt{100}, Pt{111}, and Pt{211}: A Comparative Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (47), 17551–17557. <https://doi.org/10.1021/jp073083f>.
- (73) Zaera, F. An Organometallic Guide to the Chemistry of Hydrocarbon Moieties on Transition Metal Surfaces. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (8), 2651–2693. <https://doi.org/10.1021/cr00040a003>.
- (74) Greczynski, G.; Hultman, L. Referencing to Adventitious Carbon in X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Can Differential Charging Explain C 1s Peak Shifts? *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *606*, 154855. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154855>.
- (75) Gengenbach, T. R.; Major, G. H.; Linford, M. R.; Easton, C. D. Practical Guides for X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Interpreting the Carbon 1s Spectrum. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2021**, *39* (1), 013204. <https://doi.org/10.1116/6.0000682>.

- (76) Ghodselahi, T.; Vesaghi, M. A.; Shafiekhani, A.; Baghizadeh, A.; Lameii, M. XPS Study of the Cu@Cu<sub>2</sub>O Core-Shell Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255* (5), 2730–2734. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.110>.
- (77) Yan, X.; Xu, T.; Chen, G.; Yang, S.; Liu, H.; Xue, Q. Preparation and Characterization of Electrochemically Deposited Carbon Nitride Films on Silicon Substrate. *J. Phys. Appl. Phys.* **2004**, *37* (6), 907–913. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/015>.
- (78) Strle, D.; Štefane, B.; Trifkovič, M.; Van Miden, M.; Kvasić, I.; Zupanič, E.; Mušević, I. Chemical Selectivity and Sensitivity of a 16-Channel Electronic Nose for Trace Vapour Detection. *Sensors* **2017**, *17* (12), 2845. <https://doi.org/10.3390/s17122845>.
- (79) Ravi, S.; Zhang, S.; Lee, Y.-R.; Kang, K.-K.; Kim, J.-M.; Ahn, J.-W.; Ahn, W.-S. EDTA-Functionalized KCC-1 and KIT-6 Mesoporous Silicas for Nd<sup>3+</sup> Ion Recovery from Aqueous Solutions. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *67*, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.031>.
- (80) Kehrer, M.; Duchoslav, J.; Hinterreiter, A.; Cobet, M.; Mehic, A.; Stehrer, T.; Stifter, D. XPS Investigation on the Reactivity of Surface Imine Groups with TFAA. *Plasma Process. Polym.* **2019**, *16* (4), 1800160. <https://doi.org/10.1002/ppap.201800160>.
- (81) Colomer, J.-F.; Marega, R.; Traboulsi, H.; Meneghetti, M.; Van Tendeloo, G.; Bonifazi, D. Microwave-Assisted Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (20), 4747–4749. <https://doi.org/10.1021/cm902029m>.
- (82) Moisset, A.; Sodreau, A.; Vivien, A.; Salzemann, C.; Andrezza, P.; Giorgio, S.; Petit, M.; Petit, C. The Five Shades of Oleylamine in a Morphological Transition of Cobalt Nanospheres to Nanorods. *Nanoscale* **2021**, *13* (25), 11289–11297. <https://doi.org/10.1039/D1NR01502H>.
- (83) Wilson, H. F.; Barnard, A. S. Thermodynamic Control of Halogen-Terminated Silicon Nanoparticle Morphology. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (9), 4468–4474. <https://doi.org/10.1021/cg500558j>.
- (84) Meyns, M.; Iacono, F.; Palencia, C.; Geweke, J.; Coderch, M. D.; Fittschen, U. E. A.; Gallego, J. M.; Otero, R.; Juárez, B. H.; Klinke, C. Shape Evolution of CdSe Nanoparticles Controlled by Halogen Compounds. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1813–1821. <https://doi.org/10.1021/cm4037082>.
- (85) Song, T.; Gao, F.; Guo, S.; Zhang, Y.; Li, S.; You, H.; Du, Y. A Review of the Role and Mechanism of Surfactants in the Morphology Control of Metal Nanoparticles. *Nanoscale* **2021**, *13* (7), 3895–3910. <https://doi.org/10.1039/D0NR07339C>.
- (86) Tang, Z.; Kwon, H.; Yi, M.; Kim, K.; Han, J. W.; Kim, W.-S.; Yu, T. Role of Halide Ions for Controlling Morphology of Copper Nanocrystals in Aqueous Solution. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (17), 4655–4661. <https://doi.org/10.1002/slct.201701173>.
- (87) Long, R.; Zhou, S.; Wiley, B. J.; Xiong, Y. Oxidative Etching for Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Atomic Addition and Subtraction. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (17), 6288. <https://doi.org/10.1039/C4CS00136B>.
- (88) Wu, J.; Gao, W.; Yang, H.; Zuo, J.-M. Dissolution Kinetics of Oxidative Etching of Cubic and Icosahedral Platinum Nanoparticles Revealed by *in Situ* Liquid Transmission Electron Microscopy. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 1696–1703. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07541>.
- (89) Tsuji, T.; Okazaki, Y.; Tsuji, M. Photo-Induced Morphological Conversions of Silver Nanoparticles Prepared Using Laser Ablation in Water—Enhanced Morphological Conversions Using Halogen Etching. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2008**, *194* (2–3), 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.08.018>.
- (90) Berlanga, I. Synthesis of Non-Uniform Functionalized Amphiphilic Block Copolymers and Giant Vesicles in the Presence of the Belousov–Zhabotinsky Reaction. *Biomolecules* **2019**, *9* (8), 352. <https://doi.org/10.3390/biom9080352>.
- (91) Mohrhusen, L.; Osmić, M. Sterical Ligand Stabilization of Nanocrystals versus Electrostatic Shielding by Ionic Compounds: A Principle Model Study with TEM and XPS. *RSC Adv.* **2017**, *7* (21), 12897–12907. <https://doi.org/10.1039/C6RA27454D>.
- (92) Cardenas, L.; Gutzler, R.; Lipton-Duffin, J.; Fu, C.; Brusso, J. L.; Dinca, L. E.; Vondráček, M.; Fagot-Revurat, Y.; Malterre, D.; Rosei, F.; Perepichka, D. F. Synthesis and Electronic Structure of a Two Dimensional  $\pi$ -Conjugated Polythiophene. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3263. <https://doi.org/10.1039/c3sc50800e>.
- (93) Smykalla, L.; Shukryna, P.; Korb, M.; Lang, H.; Hietschold, M. Surface-Confined 2D Polymerization of a Brominated Copper-Tetraphenylporphyrin on Au(111). *Nanoscale* **2015**, *7* (9), 4234–4241. <https://doi.org/10.1039/C4NR06371F>.
- (94) Gutzler, R.; Cardenas, L.; Lipton-Duffin, J.; El Garah, M.; Dinca, L. E.; Szakacs, C. E.; Fu, C.; Gallagher, M.; Vondráček, M.; Rybachuk, M.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. Ullmann-Type

- Coupling of Brominated Tetrathienoanthracene on Copper and Silver. *Nanoscale* **2014**, 6 (5), 2660–2668. <https://doi.org/10.1039/C3NR05710K>.
- (95) Oliveira, C.; Chaves, C. R.; Bargiela, P.; da Rocha, M. da G. C.; da Silva, A. F.; Chubaci, J. F. D.; Boström, M.; Persson, C.; Malta, M. Surface Studies of the Chemical Environment in Gold Nanorods Supported by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Ab Initio Calculations. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, 15, 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.059>.
- (96) Eichhorn, J.; Strunskus, T.; Rastgoo-Lahrood, A.; Samanta, D.; Schmittel, M.; Lackinger, M. On-Surface Ullmann Polymerization via Intermediate Organometallic Networks on Ag(111). *Chem Commun* **2014**, 50 (57), 7680–7682. <https://doi.org/10.1039/C4CC02757D>.
- (97) An, C.; Wang, J.; Jiang, W.; Zhang, M.; Ming, X.; Wang, S.; Zhang, Q. Strongly Visible-Light Responsive Plasmonic Shaped AgX:Ag (X = Cl, Br) Nanoparticles for Reduction of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Nanoscale* **2012**, 4 (18), 5646. <https://doi.org/10.1039/c2nr31213a>.
- (98) Zhao, N.; Fei, X.; Cheng, X.; Yang, J. Synthesis of Silver/Silver Chloride/Graphene Oxide Composite and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Activity and Self-Cleaning Property. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, 242, 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/242/1/012002>.
- (99) Wang, J.; An, C.; Zhang, M.; Qin, C.; Ming, X.; Zhang, Q. Photochemical Conversion of AgCl Nanocubes to Hybrid AgCl–Ag Nanoparticles with High Activity and Long-Term Stability towards Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Can. J. Chem.* **2012**, 90 (10), 858–864. <https://doi.org/10.1139/v2012-079>.
- (100) Tran, M.-P.; Gonzalez-Aguirre, P.; Beitia, C.; Lundgren, J.; Moon, S.-I.; Fontaine, H. Deposition of Hydrogen Chloride Gas on Copper Wafer Depending on Humidity and HCl Concentration. *Microelectron. Eng.* **2019**, 207, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.01.001>.
- (101) Harne, S.; Sharma, A.; Dhaygude, M.; Joglekar, S.; Kodam, K.; Hudlikar, M. Novel Route for Rapid Biosynthesis of Copper Nanoparticles Using Aqueous Extract of Calotropis Procera L. Latex and Their Cytotoxicity on Tumor Cells. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, 95, 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.03.005>.
- (102) Ramyadevi, J.; Jeyasubramanian, K.; Marikani, A.; Rajakumar, G.; Rahuman, A. A.; Santhoshkumar, T.; Kirthi, A. V.; Jayaseelan, C.; Marimuthu, S. Copper Nanoparticles Synthesized by Polyol Process Used to Control Hematophagous Parasites. *Parasitol. Res.* **2011**, 109 (5), 1403–1415. <https://doi.org/10.1007/s00436-011-2387-3>.
- (103) Kida, T.; Oka, T.; Nagano, M.; Ishiwata, Y.; Zheng, X.-G. Synthesis and Application of Stable Copper Oxide Nanoparticle Suspensions for Nanoparticulate Film Fabrication. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90 (1), 107–110. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01402.x>.
- (104) Xiong, J.; Wang, Y.; Xue, Q.; Wu, X. Synthesis of Highly Stable Dispersions of Nanosized Copper Particles Using L-Ascorbic Acid. *Green Chem.* **2011**, 13 (4), 900. <https://doi.org/10.1039/c0gc00772b>.
- (105) Shankar, S.; Rhim, J.-W. Effect of Copper Salts and Reducing Agents on Characteristics and Antimicrobial Activity of Copper Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2014**, 132, 307–311. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.014>.
- (106) Habibi, M. H.; Karimi, B. Effect of the Annealing Temperature on Crystalline Phase of Copper Oxide Nanoparticle by Copper Acetate Precursor and Sol–Gel Method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 115 (1), 419–423. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3255-4>.
- (107) Pesse, A.; Carenco, S. Influence of the Copper Precursor on the Catalytic Transformation of Oleylamine during Cu Nanoparticle Synthesis. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11 (15), 5310–5320. <https://doi.org/10.1039/D1CY00639H>.
- (108) Nishimura, K.; Cuya Huaman, J. L.; Hiroshi, M.; Akiyama, T.; Oku, T.; Jeyadevan, B. Synthesis of Crystalline Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles Using Long Chained Alcohol. *Mater. Res. Express* **2014**, 1 (1), 015032. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/1/015032>.
- (109) Peiris, S.; McMurtrie, J.; Zhu, H.-Y. Metal Nanoparticle Photocatalysts: Emerging Processes for Green Organic Synthesis. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6 (2), 320–338. <https://doi.org/10.1039/C5CY02048D>.
- (110) Pacioni, N. L.; Pardoe, A.; McGilvray, K. L.; Chretien, M. N.; Scaiano, J. C. Synthesis of Copper Nanoparticles Mediated by Photogenerated Free Radicals: Catalytic Role of Chloride Anions. **2010**, 9.
- (111) Popok, V. N.; Novikov, S. M.; Lebedinskij, Y. Yu.; Markeev, A. M.; Andreev, A. A.; Trunkin, I. N.; Arsenin, A. V.; Volkov, V. S. Gas-Aggregated Copper Nanoparticles with Long-Term Plasmon Resonance Stability. *Plasmonics* **2021**, 16 (2), 333–340. <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01287-4>.

- (112) Westcott, S. L.; Jackson, J. B.; Radloff, C.; Halas, N. J. Relative Contributions to the Plasmon Line Shape of Metal Nanoshells. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (15), 155431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155431>.
- (113) Xia, Y.; Halas, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **2005**, *30* (5), 338–348. <https://doi.org/10.1557/mrs2005.96>.
- (114) Amendola, V.; Meneghetti, M. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (11), 4277–4285. <https://doi.org/10.1021/jp8082425>.
- (115) Liao, J.; Zhang, Y.; Yu, W.; Xu, L.; Ge, C.; Liu, J.; Gu, N. Linear Aggregation of Gold Nanoparticles in Ethanol. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *223* (1–3), 177–183. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00156-0).
- (116) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- (117) Bao, Y.; An, W.; Turner, C. H.; Krishnan, K. M. The Critical Role of Surfactants in the Growth of Cobalt Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26* (1), 478–483. <https://doi.org/10.1021/la902120e>.
- (118) Wang, P.; Kang, M.; Sun, S.; Liu, Q.; Zhang, Z.; Fang, S. Imine-Linked Covalent Organic Framework on Surface for Biosensor. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32* (9), 838–843. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400260>.
- (119) Graf, N.; Yegen, E.; Gross, T.; Lippitz, A.; Weigel, W.; Krakert, S.; Terfort, A.; Unger, W. E. S. XPS and NEXAFS Studies of Aliphatic and Aromatic Amine Species on Functionalized Surfaces. *Surf. Sci.* **2009**, *603* (18), 2849–2860. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.07.029>.
- (120) Subodh; Mogha, N. K.; Chaudhary, K.; Kumar, G.; Masram, D. T. Fur-Imine-Functionalized Graphene Oxide-Immobilized Copper Oxide Nanoparticle Catalyst for the Synthesis of Xanthene Derivatives. *ACS Omega* **2018**, *3* (11), 16377–16385. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01781>.
- (121) Hu, Y.; Goodeal, N.; Chen, Y.; Ganose, A. M.; Palgrave, R. G.; Bronstein, H.; Blunt, M. O. Probing the Chemical Structure of Monolayer Covalent–Organic Frameworks Grown via Schiff-Base Condensation Reactions. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (64), 9941–9944. <https://doi.org/10.1039/C6CC03895F>.
- (122) Yu, H.; Zhai, Y.; Dai, G.; Ru, S.; Han, S.; Wei, Y. Transition-Metal-Controlled Inorganic Ligand-Supported Non-Precious Metal Catalysts for the Aerobic Oxidation of Amines to Imines. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (56), 13883–13887. <https://doi.org/10.1002/chem.201703185>.
- (123) Galletti, P.; Funicello, F.; Soldati, R.; Giacomini, D. Selective Oxidation of Amines to Aldehydes or Imines Using Laccase-Mediated Bio-Oxidation. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357* (8), 1840–1848. <https://doi.org/10.1002/adsc.201500165>.
- (124) Patil, R. D.; Adimurthy, S. Catalytic Methods for Imine Synthesis. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2* (9), 726–744. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201300012>.
- (125) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
- (126) Chen, C.; Liu, W.; Ni, P.; Jiang, Y.; Zhang, C.; Wang, B.; Li, J.; Cao, B.; Lu, Y.; Chen, W. Engineering Two-Dimensional Pd Nanoplates with Exposed Highly Active {100} Facets Toward Colorimetric Acid Phosphatase Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (50), 47564–47570. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16279>.
- (127) Palchoudhury, S.; Xu, Y.; Rushdi, A.; Holler, R. A.; Bao, Y. Controlled Synthesis of Iron Oxide Nanoplates and Nanoflowers. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (85), 10499. <https://doi.org/10.1039/c2cc35945f>.



# Chapitre 3

---

## Synthèse et caractérisation des nanoparticules Cu@ZnO

---

*Dans ce chapitre, nous présentons un bref état de l'art sur les différentes méthodes chimiques rapportées dans la littérature pour la synthèse de nanoparticules Cu-ZnO. Puis, nous décrivons la synthèse de NPs cœur-coquille Cu@ZnO via une méthode de croissance par germination en utilisant les NPs de Cu précédemment élaborées (cf. Chapitre 2) et caractérisées par différentes cristallinités (SCPs et MTPs) et morphologies (cubiques, octaédriques et quasi-sphériques).*

*Plusieurs paramètres expérimentaux tels que la durée de réaction, la nature des précurseurs métalliques ou encore la nature des ligands phosphines, sont testés afin d'optimiser la croissance de la coquille de ZnO en fonction de la nature (morphologie et cristallinité) du germe de cuivre.*

*La composition structurale et chimique des NPs de Cu@ZnO est analysée par microscopie électronique (HR-MET, STEM-HAADF et EELS) ainsi que par spectroscopie XPS. Les propriétés optiques et la bande interdite de l'oxyde de zinc sont étudiées par spectroscopie UV-vis.*

*À partir de ces études, un mécanisme de croissance de la coquille de ZnO à la surface des NPs de Cu est proposé en fonction de leurs morphologies et de la nature des faces cristallines exposées à leur surface.*



## 1. Les nanoparticules de Cu – ZnO dans la littérature

Le catalyseur industriel de référence pour la synthèse du méthanol – Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, développé dans les années 60 par le groupe britannique *Imperial Chemical Industries* (ICI) – est généralement synthétisé par coprécipitation.<sup>1-4</sup> Le procédé de synthèse comprend 4 étapes décrites en *figure 3.1-a* :<sup>4-9</sup>

- (i) La co-précipitation de précurseurs de nitrates de cuivre et zinc en présence de carbonate de sodium qui mène à la production d'une phase d'hydroxyde de carbonate de cuivre et zinc amorphe (*zincian georgeite*) ;
- (ii) Le vieillissement du précipité amorphe en phases cristallines, généralement en malachite [(Cu<sub>2-y</sub>Zn<sub>y</sub>)CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] et aurichalcite [(Cu<sub>5-y</sub>Zn<sub>y</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]. C'est durant cette étape de vieillissement à basse température (~ 100 °C) que le catalyseur se structure à l'échelle nanométrique ;
- (iii) La calcination des carbonates hydroxylés de cuivre et zinc à haute température (~ 500 à 700 °C). Cette étape permet d'aboutir à des NPs d'oxydes de cuivre et de zinc de l'ordre de 10 nm ;
- (iv) L'activation du catalyseur en condition réductrice (sous atmosphère de H<sub>2</sub> à ~ 100 °C). Cette étape permet notamment de réduire l'oxyde de cuivre en cuivre métallique.

Ces quatre étapes permettent de faire évoluer la structuration du catalyseur de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique.

Les caractéristiques structurales de ce catalyseur ont très largement été étudiées dans la littérature. Le système global, avec une composition chimique de l'ordre de Cu:Zn = 70:30, correspond à un agrégat poreux de NPs d'une dizaine de nanomètres.

L'agencement des NPs au sein de l'agrégat est optimisé afin d'obtenir une alternance des NPs de cuivre et d'oxyde de zinc, dans l'optique d'augmenter les zones de contact entre les deux types de NPs (*cf. figure 3.1-b*). Ce procédé, qui aboutit à des NPs pseudo-sphériques, est limité dans le contrôle de la taille et la morphologie de ces dernières.

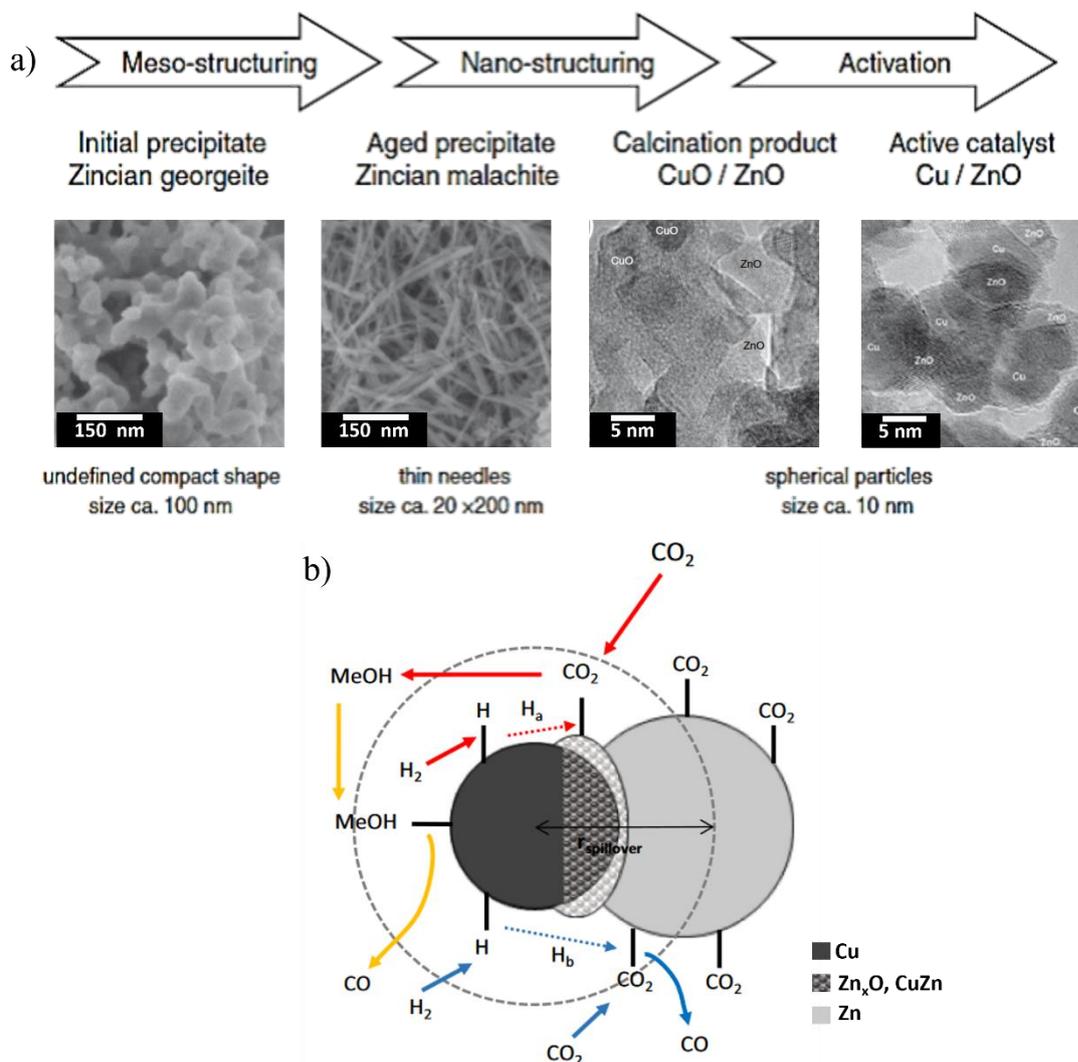


Figure 3. 1 : (a) Schéma du procédé de synthèse du catalyseur industriel Cu/ZnO par coprécipitation de précurseurs de nitrate de cuivre et zinc. Les quatre étapes de (i) co-précipitation, (ii) vieillissement, (iii) calcination et (iv) activation permettent d'aboutir à des NPs de Cu et ZnO pseudo-sphériques de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le catalyseur présente une structure micro poreuse avec l'alternance de NPs de Cu et de ZnO afin d'optimiser les zones de contact entre les deux types de NPs ; (b) représentation schématique de deux NPs de Cu et ZnO adjointes, de leur interface et des différentes réactions catalytiques prenant place sur les sites actifs associés. En rouge, est représentée la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol, via un site actif d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur l'interface, les hydrogènes nécessaires à l'hydrogénation sont issus de la dissociation du H<sub>2</sub> sur le Cu avant de diffuser jusqu'à l'interface et la NP de ZnO (la limite de diffusion, ou spillover de l'hydrogène est schématisée par la sphère en pointillée). La réaction de Reverse Water-Gas Shift (r-WGSR) est représentée en bleu et prend place principalement au niveau de molécules de CO<sub>2</sub> adsorbées sur le ZnO. La réaction de décomposition du méthanol, représentée en jaune quant à elle, s'effectue sur des sites d'adsorption à la surface de Cu. Figures issues des références (a)<sup>4</sup> et (b).<sup>2</sup>

Récemment, quelques études ont été menées sur la synthèse chimique en phase liquide de NPs de type Cu@ZnO pour l'élaboration de systèmes structurellement plus définis.<sup>10-14</sup> En 2008, Kalidindi et Jagirdar<sup>10</sup> proposent un protocole de synthèse de NPs de Cu@ZnO ( $3,0 \pm 0,7$  nm) obtenues par mûrissement digestif de NPs de Cu ( $2,1 \pm 0,3$  nm) et Zn ( $3,9 \pm 0,3$  nm) dans l'hexadécylamine.

Cheng *et al.*,<sup>11</sup> décrivent une synthèse de NPs cœur-coquille Cu@ZnO avec un contrôle de morphologie de type sphérique ou nano-bâtonnet, dont le protocole est schématisé en *figure 3.2*. La réaction est réalisée dans l'octadécylamine en présence de dodécanediol. Le contrôle de morphologie des NPs de Cu, obtenues à partir de Cu(I)Cl, s'effectue via un contrôle du temps de réaction total incluant le temps de montée en température (jusqu'à 250 °C). En effet, en prolongeant le temps de réaction les sphères – polycristaux décaédriques – vont croître de manière anisotrope en bâtonnets. La croissance hétérogène de ZnO sur les germes de Cu (sphériques et bâtonnets) par décomposition thermique du précurseur de zinc Zn(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, débute à 230 °C et est montrée comme favorisée par la présence de dodécanediol (et autres diols).

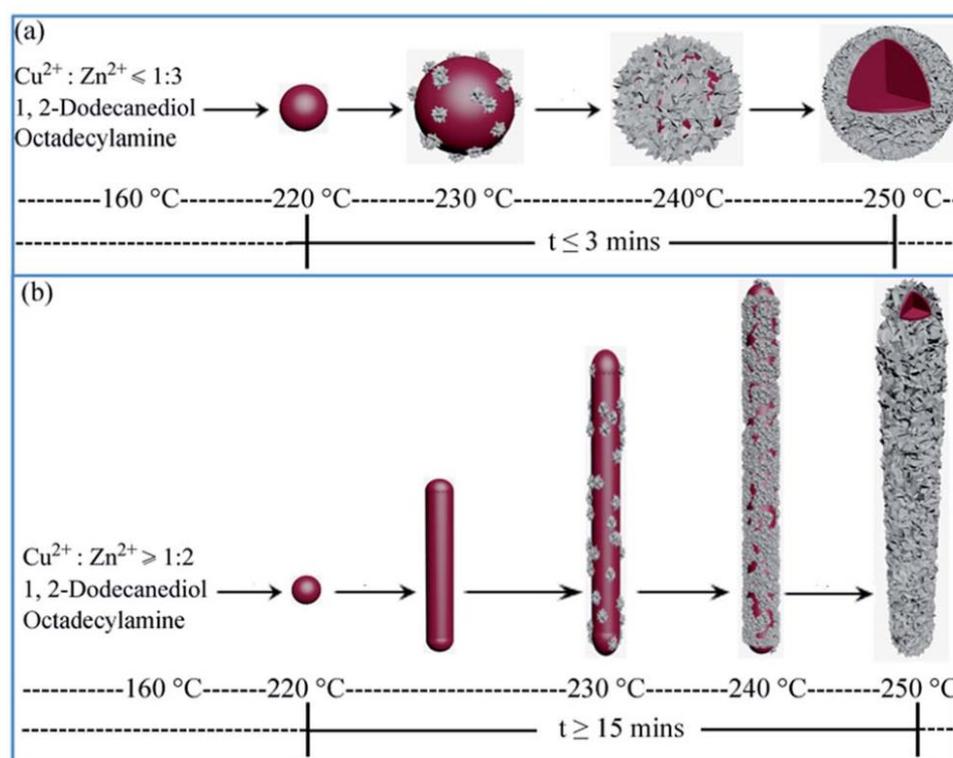


Figure 3.2 : Schéma du protocole de synthèse par co-décomposition de NPs de Cu@ZnO à partir de germes de Cu sphériques et nano-bâtonnets et de leur évolution en fonction du temps de réaction. Figure tirée de la référence.<sup>11</sup>

Chang *et al.*,<sup>13</sup> rapportent dans la littérature la synthèse de NPs de Cu sphériques de  $44,4 \pm 4,3$  nm recouvertes de  $4,8 \pm 0,5$  nm de ZnO. Les NPs sont élaborées comme précédemment à partir des précurseurs Cu(I)Cl et Zn(OAc)<sub>2</sub> dispersés dans l'OLA par injection à 320 °C. L'étude par HR-MET (*cf. figure 3.3*) met en évidence une croissance continue de la coquille de ZnO à la surface de la NP de Cu

avec une continuité des empilements des plans réticulaires Cu (200) et ZnO (101) (soit  $(10 \bar{1}1)$  en système hexagonal).

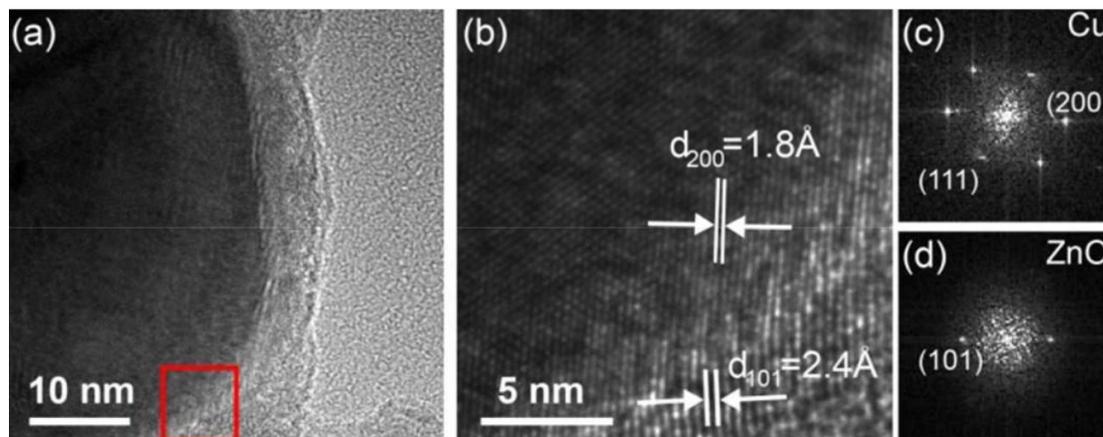


Figure 3.3 : Images (a) MET, (b) HR-MET des NPs Cu@ZnO ; transformées de Fourier correspondant aux images haute résolution (c) du cœur de cuivre (c) et (d) de la coquille d'oxyde de zinc. Figure empruntée de la référence.<sup>13</sup>

En 2021, Fu *et al.*,<sup>14</sup> présentent une synthèse de NPs de Cu quasi-cubiques (d'environ 84,5 nm de diamètre) dont les sommets tronqués sont recouverts de tétraèdres de ZnO (d'une quarantaine de nm de côté). La synthèse, par co-décomposition thermique des précurseurs Cu(acac)<sub>2</sub> et Zn(acac)<sub>2</sub>, est réalisée dans le mélange de co-solvants ODE et DDA et en présence d'OLA, d'acide oléique (OA) et de TOP ; ce dernier permet, d'après les auteurs, de favoriser la croissance du ZnO sur la NP de Cu.

Dans la suite de ce chapitre, nous rapportons un protocole de synthèse de NPs Cu@ZnO de croissance par germination, à partir de germes de Cu de différentes morphologies dont les synthèses ont été décrites précédemment (voir *Chapitre 2*) et en utilisant le zinc (II) acétylacétonate Zn(acac)<sub>2</sub> comme précurseur.

## **2. Synthèse des NPs de Cu@ZnO à partir des germes de Cu cubiques**

### **2.1. Protocole de synthèse**

Le protocole de synthèse par germination des NPs de Cu@ZnO à partir du précurseur de cuivre Cu(I)Br se déroule en deux étapes, schématisées en *figure 3.4* :

- (i) Synthèse des germes de Cu cubiques obtenus à la suite de la dismutation de 0,6 mmol de CuBr dans 7 ml d'OLA en présence de ligands phosphines à 280 °C durant 10 minutes (cf. Chapitre 2, partie 2.1) ;
- (ii) Injection à chaud d'une solution de précurseur de zinc, Zn(acac)<sub>2</sub> obtenue en solubilisant 0,6 mmol dans 2 ml d'un mélange de OLA et OA (de rapport volumique 1:1), et chauffée à 200 °C. Après injection la réaction est maintenue à 280 °C pour une durée de réaction notée  $t_{\text{reac}}$ .

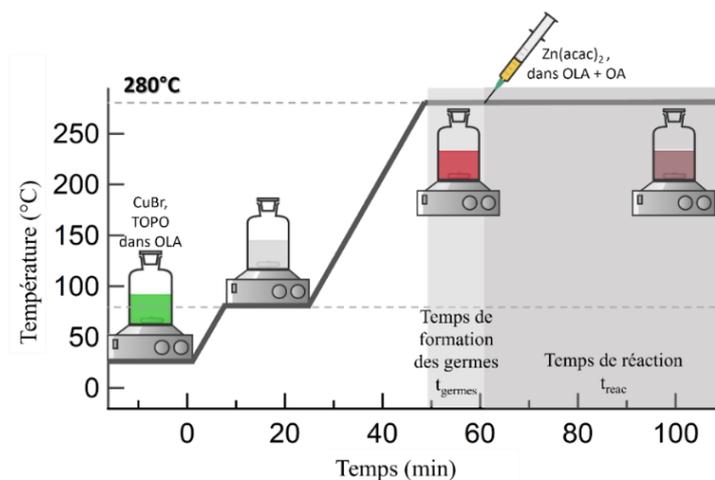


Figure 3.4 : Schéma du protocole de synthèse des NPs de Cu@ZnO par germination à partir de germes de Cu cubiques.  $t_{\text{germe}}$  fait référence à la durée de maintien de la température de réaction à 280 °C pour obtenir les germes de Cu seuls fixée à 10 minutes pour l'ensemble des synthèses présentées dans la suite ;  $t_{\text{reac}}$  correspond quant à lui à la durée de la réaction à partir de l'ajout du précurseur de zinc.

À la fin de la réaction, la solution est refroidie rapidement à température ambiante. Les NPs sont collectées par centrifugation durant 3 minutes à 2500 rpm après ajout d'un mélange de mauvais solvant. Ainsi, pour 1 ml de solution colloïdale, 1 ml d'éthanol et 2 ml d'hexane sont ajoutés. Le surnageant pouvant contenir un excès de NPs de ZnO isolées est retiré et le précipité est redispersé dans 2 ml de chloroforme. Les NPs sont ensuite mises sous ultrason à l'aide d'un sonicateur durant 7 minutes. Les NPs précipitent et le surnageant est retiré, ce dernier pouvant encore contenir un excès de NPs de ZnO. Les NPs précipitées sont redispersées dans 0,2 mL de chloroforme. Cette procédure permet de retirer un maximum de NPs de ZnO isolées.

## 2.2. Vers un contrôle de la croissance de ZnO : Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux

### 2.2.1. Influence de la durée du temps de réaction

Afin de sonder l'influence du temps de réaction et avoir un aperçu de la cinétique de la réaction, quatre aliquots sont prélevés au cours d'une synthèse à des temps de réaction  $t_{\text{reac}} = 5, 10, 15$  et 20 minutes. La solution de précurseur de zinc est injectée aux germes de Cu cubiques dont la synthèse a été préalablement décrite (étape (i) du protocole) en présence de 4,5 mmol de TOP. La solution de précurseur de zinc injectée se compose de 0,6 mmol de  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  dans 2 ml d'OLA:OA.

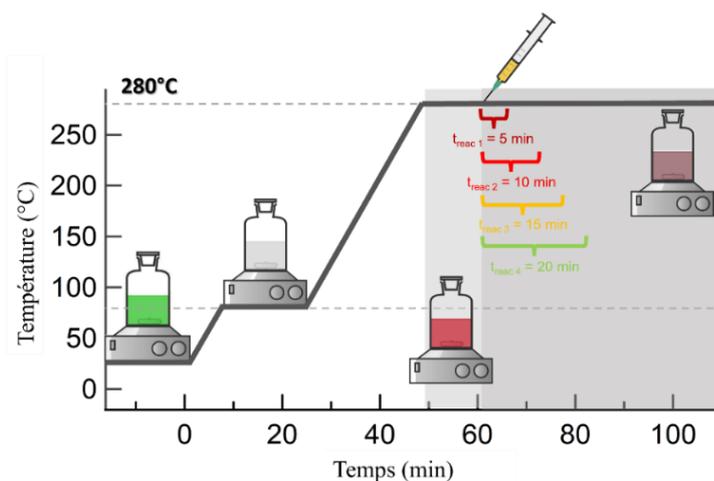


Figure 3.5 : Schéma illustrant les différents temps de réaction  $t_{\text{reac}}$  étudiés : 5, 10, 15 et 20 minutes. La synthèse réalisée avec 0,6 mmol de  $\text{CuBr}$ , 4,5 mmol de TOP, la solution contenant 0,6 mmol de  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  dans 2 ml de OLA:OA préalablement chauffée à 200 °C est injectée après un temps de formation des germes de  $t_{\text{germes}} = 10$  min.

La figure 3.6 présente les images MET des NPs obtenues à ces différents temps ainsi que les distributions en taille associées (correspondant à la longueur d'une arête du cube de Cu). Les germes de Cu sont facilement reconnaissables à leur contraste très sombre et leur morphologie cubique. Nous distinguons notamment à  $t_{\text{reac}} = 15$  min des NPs de Cu de forme tétraédrique (voir flèches sur la figure 3.6-c). Cette observation sera confortée dans la synthèse décrite ci-dessous en l'absence de précurseur de zinc. Nous pouvons également noter l'absence de nano-fils usuellement présents dans le cas de la synthèse des germes de Cu seuls.

Nous observons une forte augmentation de la taille des germes de Cu en prolongeant le temps de réaction de 5 à 20 minutes, avec une taille moyenne augmentant de  $30,5 \pm 5,6$  nm à  $134,0 \pm 21,2$  nm. Ce qui est par ailleurs une augmentation de taille bien plus importante que ce que nous avons pu voir dans le cas de la synthèse des NPs de Cu seules, à des durées de réactions égales.

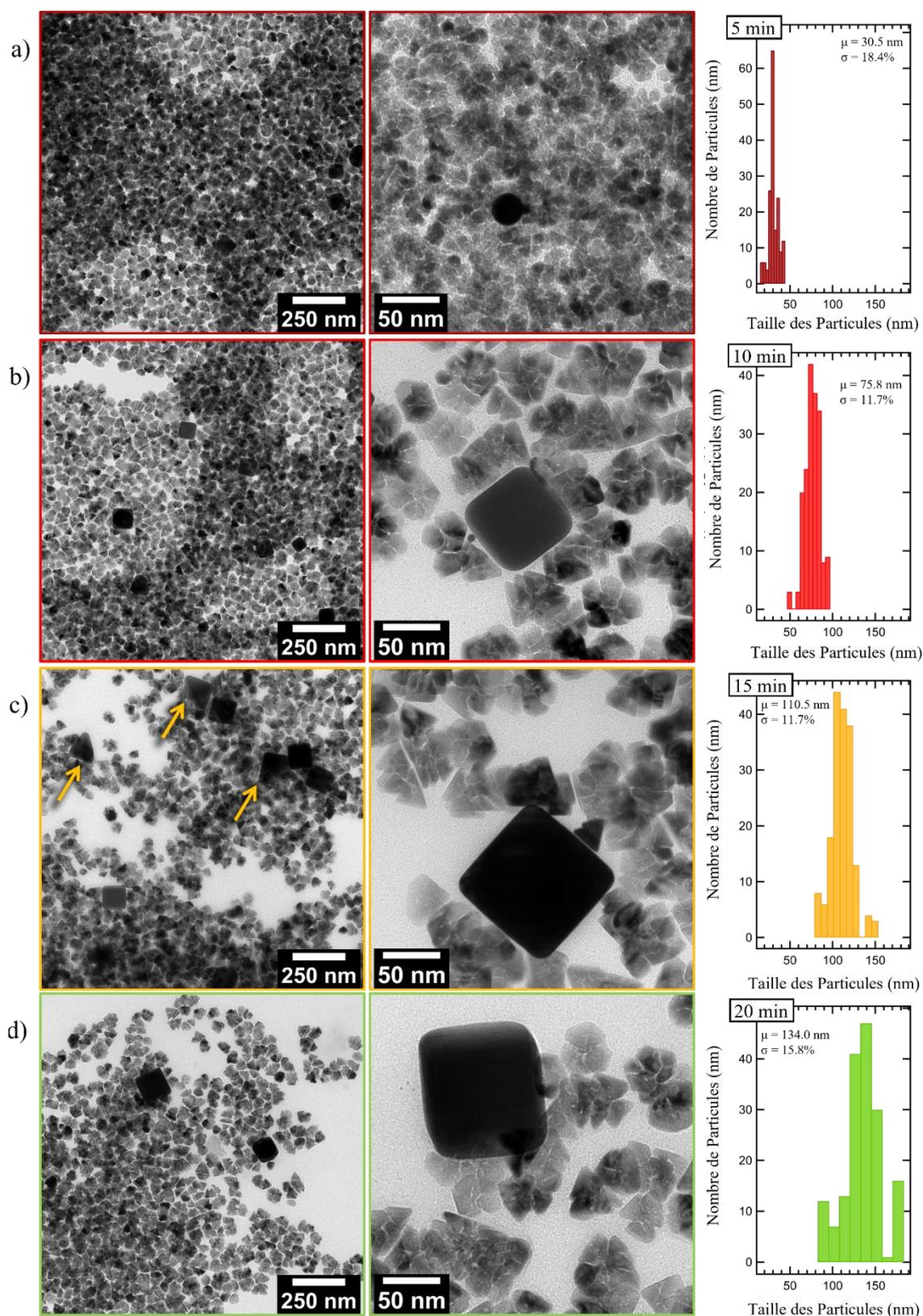


Figure 3. 6 : Images MET et histogrammes de taille (NPs de Cu cubiques) correspondants aux NPs obtenues à des temps de réactions de (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 15 min et (d) 20 min. La synthèse est réalisée avec 0,6 mmol de CuBr et 4,5 mmol de TOP dans 7 ml d'OLA dans lesquels sont introduits 2 ml d'un mélange équimolaire d'OLA et OA avec 0,6 mmol de Zn(acac)<sub>2</sub> après un temps de formation des germes à 280 °C de  $t_{germes}=10$  min

À titre de comparaison, la taille des germes de Cu en présence de ZnO augmente d'un facteur 3,5 (pour une durée de réaction totale de  $t_{\text{germes}} + t_{\text{reac}}$  augmentant de 15 minutes à 30 minutes) tandis que, sans injection de solution de précurseur de zinc, la taille des NPs de Cu n'augmente que d'un facteur 0,2 (de  $39,3 \pm 5,0$  nm à  $44,1 \pm 8,5$ ) pour un même intervalle de durée de chauffage.

Cette importante variation en taille peut s'expliquer par l'absence d'une seconde population de NPs de Cu de type nano-fils lorsqu'est introduite la solution de Zn(acac). Ceci est confirmé sur les images MET à très faible grossissement (*figure 3.7-(a,b)*) des NPs obtenues à  $t_{\text{reac}} = 30$  min.

Ces résultats suggèrent qu'en raison de l'ajout du précurseur de zinc et/ou de l'acide oléique (OA), les monomères de Cu métalliques disponibles dans la solution de synthèse ne participent pas à un second événement de nucléation et sont alors disponibles pour faire croître les NPs de Cu cubiques déjà présentes en solution. Ainsi, à quantité égale de Cu, moins de particules sont formées mais leurs tailles sont plus importantes.

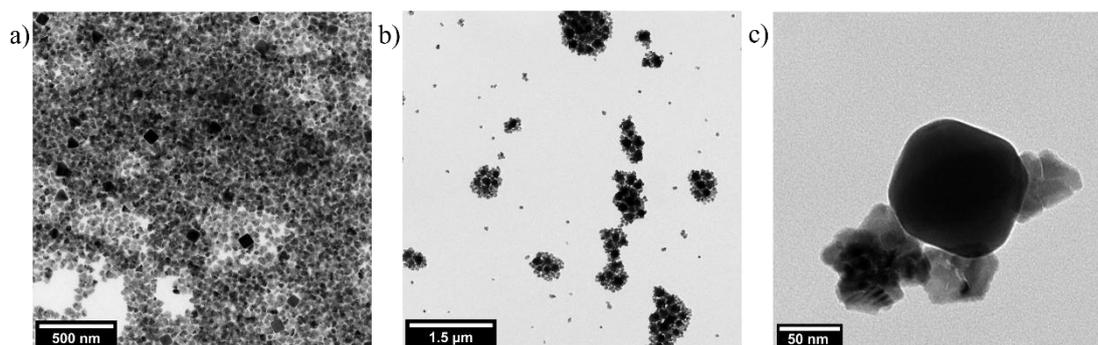


Figure 3.7 : Images MET à faible grossissement des NPs obtenues à  $t_{\text{reac}}=30$  min (a) avant et (b) après lavage et séparation de la population de NPs de ZnO isolées et (c) image MET à fort grossissement d'une NP de Cu@ZnO.

Pour identifier l'influence de l'OA, une synthèse de contrôle est donc réalisée dans les mêmes conditions pour une durée de  $t_{\text{reac}} = 5$  et 20 minutes après l'ajout d'OA seul. Comme le montre les histogrammes de taille de la *figure 3.8*, en présence d'OA sans Zn(acac)<sub>2</sub> la taille des NPs de Cu varie de  $30,6 \pm 5,9$  nm à  $35,9 \pm 5,6$  nm. Cette variation de taille – d'un facteur 0,17 – n'est donc pas significative.

Par ailleurs, contrairement à la synthèse en présence de Zn(acac)<sub>2</sub>, nous observons ici à  $t_{\text{reac}} = 20$  min des morphologies de type nano-fils, bipyramide, décaèdre et tétraèdre (*figure 3.8-b*).

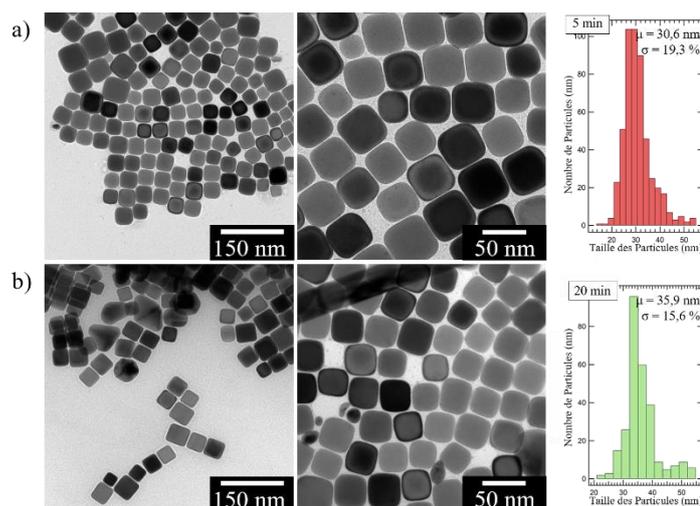


Figure 3.8 : Images MET et distributions de taille associées d'une synthèse de NPs de Cu en présence d'OA à (a) 5 min et (b) 20 min de réaction à 280 °C après injection de 1 ml d'OLA et 1 ml d'OA préalablement chauffés à 200 °C.

Ainsi, la forte augmentation de taille des germes cubiques apparaît être due à la présence du précurseur  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ . Une première hypothèse serait de dire que la croissance des NPs de Cu est due à la réduction galvanique des ions Cu (II) en solution issus de la dismutation du précurseur d'ions Cu(I) par des NPs de Zinc.<sup>15,16</sup> La présence de Zn métallique n'est cependant pas confirmée par XPS (voir figure 3.9). Le spectre Auger Zn LMM des NPs élaborées au cours de la synthèse présentent en effet deux contributions à des énergies cinétiques de  $E_c \approx 988$  et  $991$  eV caractéristiques de ZnO. Les deux principales composantes des transitions LMM du  $\text{Zn}^0$  sont quant à elles généralement rapportés à  $E_c \approx 992$  et  $995,5$  eV et ne sont pas visibles dans le cas de l'échantillon présent.<sup>15-17</sup> De plus, nous n'avons pas observé de NPs de zinc métallique par MET, même à des temps de réaction très courts tels que  $t_{\text{reac}} = 5$  min.

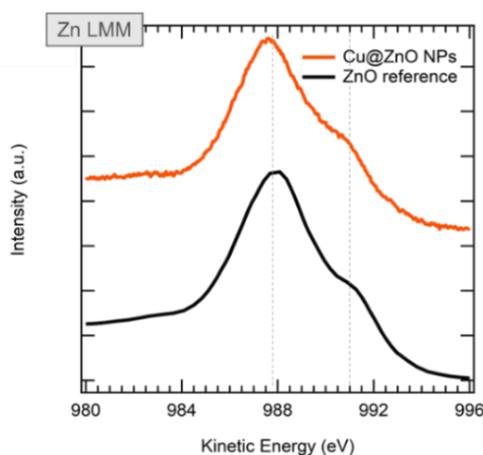


Figure 3.9 : Spectres XPS des électrons Auger LMM du zinc avec (en orange) les NPs produites lors de la synthèse et (en noir) une référence de ZnO massif. Les droites en pointillés gris représentent les transitions dues aux environnements du zinc dans ZnO avec à 988 eV les interactions Zn-O et à 991 eV Zn-Zn.

Une autre hypothèse est le ralentissement de la réduction des ions Cu(II) en présence du précurseur de Zn(acac)<sub>2</sub> qui peut induire la formation de complexes entre les ions Cu(II) et les sous-produits de l'acac.<sup>57,58</sup> Ceci a pour conséquence d'inhiber la nucléation de la seconde population de germes (nano-fils, décaèdres) observée en absence de Zn(acac)<sub>2</sub>. Les ions Cu(II) complexés peuvent alors, soit être réduits à haute température par OLA et participer à la croissance des germes de cuivre préexistants par diffusion à leur surface, soit être réduits à la surface des germes de cuivre par effet catalytique.

La morphologie des NPs de ZnO évolue avec le temps de réaction (*figures 3.10 a et b*). Jusqu'à  $t_{\text{reac}} = 10$  min, les domaines de ZnO sont constitués de sous-unités formant des agrégats de morphologie nano-fleur. En augmentant le temps de réaction à  $t_{\text{reac}} = 15$  min, les sous-unités se réorganisent, sont plus définies et ont une morphologie pyramidale.

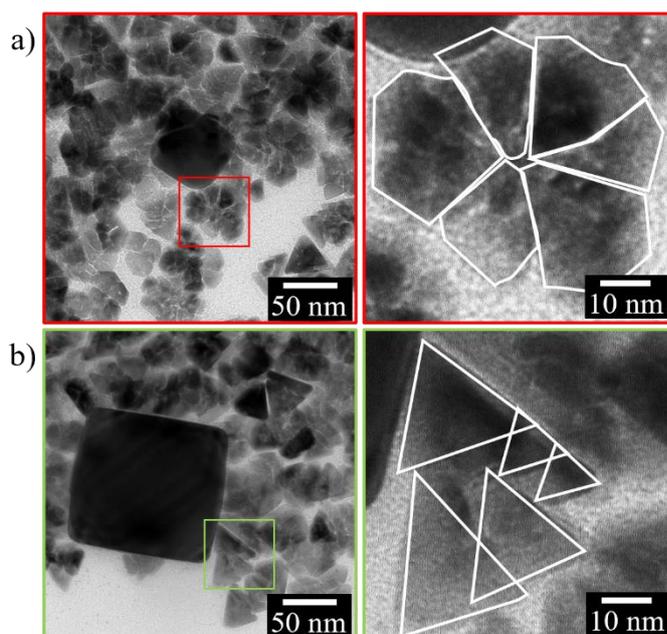


Figure 3. 10 : Images MET de NPs de ZnO obtenues après un temps de réaction de (a)  $t_{\text{reac}} = 10$  min et (b)  $t_{\text{reac}} = 20$  min. Les lignes blanches aux niveaux des inserts délimitent visuellement les différents domaines de ZnO.

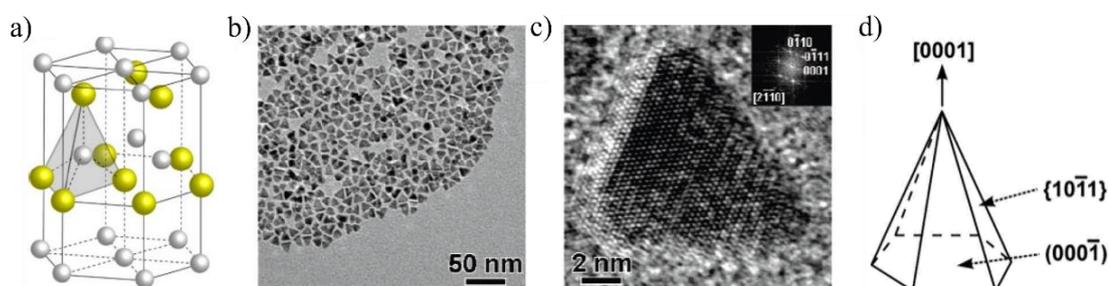
De plus, ce changement de morphologie s'accompagne d'un changement du contraste des NPs de ZnO sur les images MET. En effet, dans le cas des NPs pyramidales, le contraste des différents domaines est plus uniforme qu'avec les nano-fleurs. Cette homogénéisation du contraste indique un phénomène de recristallisation au cours du temps fréquent dans le cas des NPs de ZnO, et rapporté dans un certain nombre de travaux dans la littérature.<sup>18-23</sup>

La structure wurtzite du ZnO – appartenant au groupe d'espace  $P6_3mc$  – peut être décrite comme l'empilement alterné de plans hexagonaux de Zn et O, le long de l'axe différencié  $c$ . Cette structure est représentée dans la *figure 3.11-a* et définie plus en détail par ailleurs (*cf. Chapitre 5, partie 2.1.1*). La structure non centrosymétrique de ce composé ionique induit la formation d'un moment dipolaire le long de l'axe  $c$ . Autrement dit, la structure ZnO wurtzite présente des plans cristallins polaires le long de la direction  $[0001]$  :

- le plan  $(0001)$  de polarité positive se compose d'atomes de zinc ;
- le plan  $(000\bar{1})$  de polarité négative est constitué d'atomes d'oxygène.

D'un point de vue électrostatique, ces surfaces polaires sont instables et les principaux mécanismes de stabilisation proposés sont : i) l'adsorption de molécules ou d'atomes, ii) la restructuration des surfaces et iii) la métallisation de la surface par transfert de charge.<sup>24,25</sup>

Dans le cas des NPs, nous constatons une restructuration à l'échelle de la particule, procédant à la formation d'édifices similaires à des cônes ou des pyramides à base hexagonale comme illustrées en *figure 3.11(d)*. Celle morphologie permet de compenser les charges en limitant l'exposition des faces  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$ .



*Figure 3. 11 : (a) Schéma de la structure cristalline wurtzite du ZnO, les atomes de Zn et O sont représentés en jaune et blanc, (b-c) Image MET et HR-MET de NPs de ZnO synthétisées à partir de stéarate de zinc (II) dans l'ODE et l'octadécanol à 270 °C, et (d) schéma d'une structure pyramide à base hexagonale permettant la compensation de charge des plans polaires de la wurtzite. Figure empruntées des références ; a,<sup>26</sup> b-c,<sup>19</sup> et d.<sup>18</sup>*

Ces restructurations s'opèrent généralement par : i) un mûrissement digestif qui se compose d'une étape de dissolution suivie d'une recristallisation ; ou ii) un mécanisme d'attachement orienté.<sup>18</sup> Ce processus de recristallisation peut jouer un rôle lors de l'accroche de ZnO sur les NPs de Cu.

Comme nous pouvons le voir sur les images MET (*figure 3.6-(a,b)*), pour des temps de réaction courts –  $t_{\text{reac}} = 5$  et 10 min – les NPs de zinc sont isolées et ne semblent pas

liées aux NPs de Cu. À partir de  $t_{\text{reac}} = 15$  et 20 minutes (*figure 3.6-(c-d)*), nous pouvons distinguer, en fonction du contraste, une possible accroche des sous-unités de ZnO sur les NPs de Cu.

Cette tendance est encore plus visible sur l'image MET – *figure 3.7-c* – des NPs obtenues à  $t_{\text{reac}}=30$  min et après une étape de lavage supplémentaire afin d'éliminer la population de NPs de ZnO isolées. La nature de cette accroche sera discutée plus tard dans ce chapitre (*cf. partie 2.3*).

L'optimisation du temps de réaction nécessite donc un compromis entre i) un temps suffisamment long pour permettre aux domaines de ZnO de passer par une recristallisation (induisant un changement de morphologie) et une accroche à la surface des germes de Cu cubiques et ii) un temps suffisamment court pour obtenir une taille moyenne de NPs de Cu suffisamment petite pour conserver leur intérêt d'un point de vue catalytique.

Nous avons par la suite fixé le temps de réaction à  $t_{\text{reac}}=15$  min qui, d'après nos résultats de MET, est le temps optimal. Nous avons ainsi pu tester l'influence d'autres paramètres de synthèse qui sont la concentration et la nature des ligands phosphines.

### *2.2.2. Effet de la concentration en TOP*

L'effet de la concentration en TOP est sondé en comparant 4 synthèses avec des quantités de TOP variables : 1,5 ; 3,0 ; 4,5 et 6,0 mmol. Les synthèses sont réalisées selon les étapes (i) et (ii) décrites en début de section et donc pour un temps  $t_{\text{reac}} = 15$  min.

La *figure 3.12* présente les images MET des NPs Cu@ZnO obtenues aux différentes concentrations de TOP. Avec l'augmentation de la quantité de TOP, les NPs de Cu conservent leur morphologie cubique.

La taille des NPs suit une évolution en volcan : elle augmente avec la concentration en TOP de 1,5 à 3,0 mmol – de  $52,3 \pm 3,2$  nm à  $70,6 \pm 6,1$  nm – suivie d'une diminution entre 4,5 à 6,0 mmol – de  $74,7 \pm 6,1$  nm à  $54,0 \pm 3,3$  nm. Par ailleurs, les distributions de taille des NPs de Cu sont suffisamment étroites (<9 %) pour que cette évolution soit considérée significative.

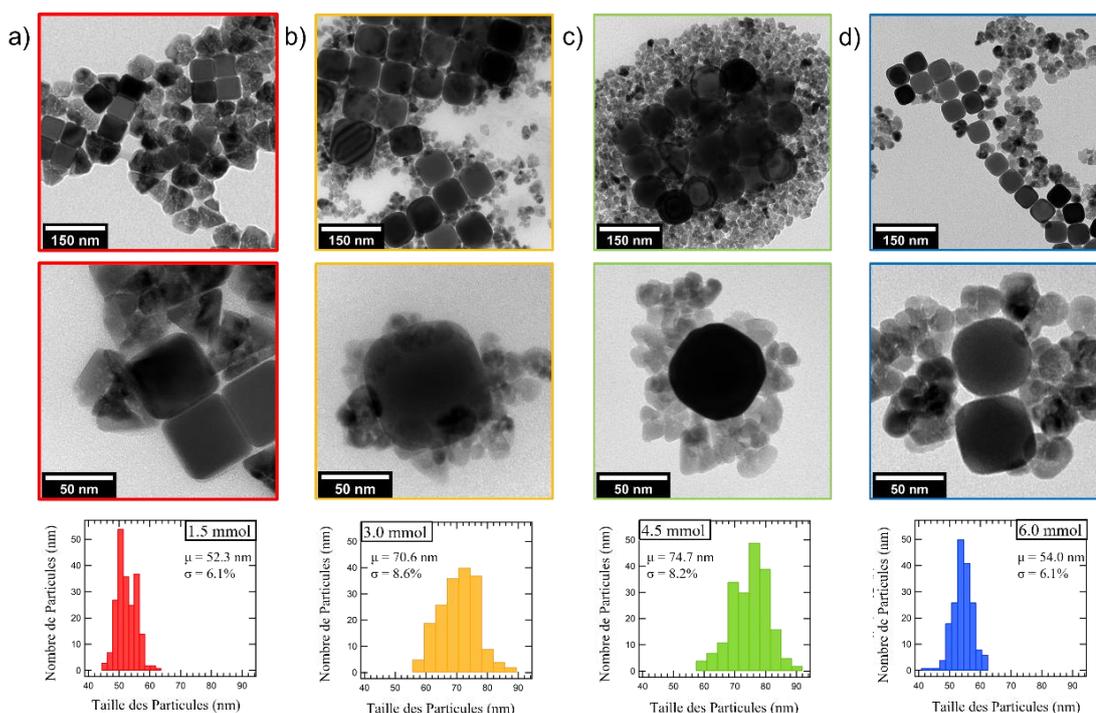


Figure 3. 12 : Clichés MET des NPs de Cu@ZnO et histogrammes de taille des cœurs de Cu correspondants, obtenues en présence de 1,5 ; 3,0 ; 4,5 ou 6,0 mmol de TOP. Conditions de réaction :  $T_{\text{reac}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{germes}} = 10 \text{ min}$ ,  $t_{\text{reac}} = 15 \text{ min}$ ,  $n_{\text{CuBr}} = 0.6 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Zn}(\text{acac})_2} = 0,6 \text{ mmol}$ .

Cette évolution inattendue, comparée à celle des NPs de Cu seules à des concentrations variables de TOP et TOPO, est cependant corrélée à l'évolution de la taille des domaines de ZnO. Typiquement, en présence de 1,5 mmol de ZnO les domaines de ZnO sont très larges – autour de 50 nm de côté – avec une morphologie en pyramide comme vue précédemment, dont la base est adjointe à une face des cubes. En augmentant la quantité de TOP introduite à 3,0 et 4,5 mmol, la taille des domaines de ZnO est fortement réduite. Les domaines ont une largeur de l'ordre de 20 nm et se situent autour des germes de Cu. Les interfaces Cu-ZnO sont donc plus nombreuses. Dans le cas de la synthèse avec 6,0 mmol de TOP, la taille des domaines augmente de nouveau, avec des dimensions supérieures à 30 nm de côté.

Ces évolutions inverses des tailles des germes de Cu et de celles des domaines de ZnO met en évidence le rôle de l'agent stabilisant pour ces deux populations au cours de la synthèse. En effet, plus le taux de couverture autour des domaines de ZnO par le TOP est élevé plus leur taille est réduite. Parallèlement, la quantité de TOP disponible est moindre pour la stabilisation des NPs de Cu dont la taille s'en retrouve augmentée. À l'inverse, lorsque le taux de couverture de ZnO par TOP est plus faible, les domaines ont des tailles plus importantes et il reste davantage de TOP disponible pour les NPs de Cu dont les tailles s'en trouvent réduites. Il reste cependant le cas

inexpliqué des NPs obtenues avec des concentrations très élevée en TOP ; où la taille des NPs de Cu diminue et celle des NPs de ZnO augmente.

Néanmoins, Hong *et al.*,<sup>21</sup> rapportent une évolution de taille de NPs de ZnO élaborées à partir de stéarate de zinc (II) dans l'OLA, avec une tendance similaire en volcan en fonction de la concentration en TOP. Cette variation de taille s'accompagne, par ailleurs, de la variation de l'anisotropie de la morphologie des NPs de ZnO dirigée le long de la direction (0001). L'origine de cette variation non linéaire avec la concentration en TOP demeure cependant inexpliquée. Nous avons par la suite voulu sonder l'influence de la nature du ligand phosphine sur la synthèse des NPs de Cu@ZnO en substituant le TOP par le TOPO.

### 2.2.2.1. Substitution de la trioctylphosphine (TOP) par la trioctylphosphine oxyde (TOPO)

Deux synthèses sont réalisées dans les mêmes conditions : 4,5 mmol de (a) TOP ou (b) TOPO sont introduits dans 7 ml d'OLA avec 0,6 mmol de CuBr. Le temps de formation des germes est maintenu à  $t_{\text{germes}} = 10$  min et le temps de réaction après injection de la solution de  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  est maintenu à  $t_{\text{reac}} = 15$  min. La *figure 3.13*, présente les images MET des NPs de Cu@ZnO obtenues à l'issue des réactions avec (a) TOP et (b) TOPO. Tout d'abord, la taille moyenne des germes de Cu cubiques en présence de TOPO est inférieure à celle des NPs élaborées avec TOP ( $67,2 \pm 10,1$  nm au lieu de  $74,7 \pm 6,1$  nm).

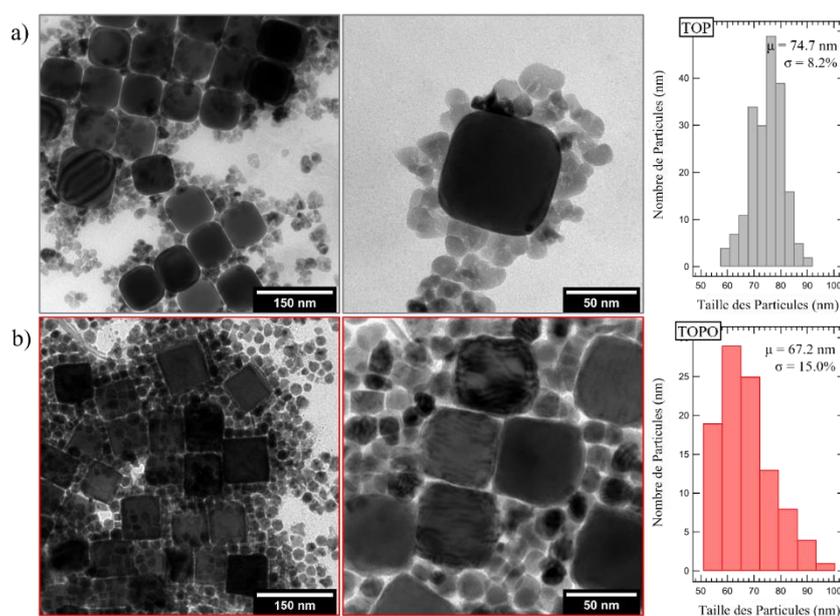
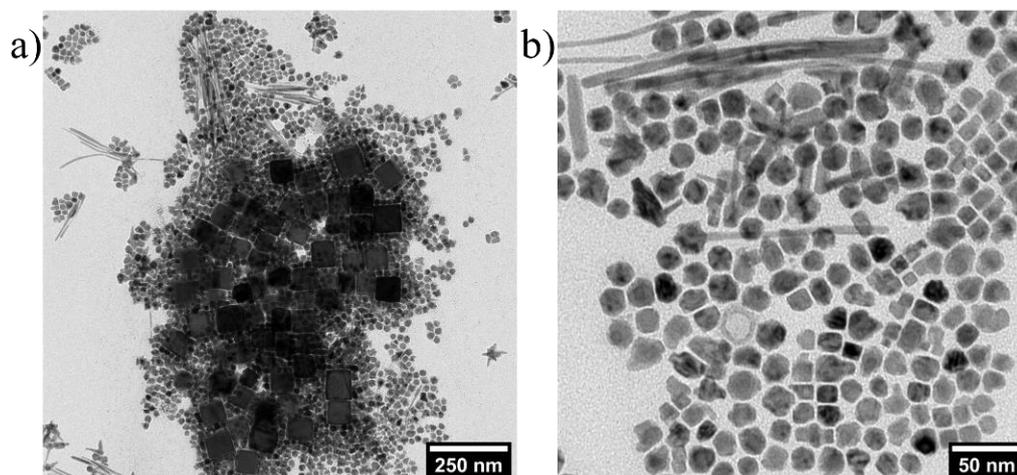


Figure 3. 13: Images MET et histogrammes de tailles des NPs de Cu@ZnO associés pour les synthèses réalisées en présence (a) de TOP et (b) TOPO.

La diminution de la taille des germes de Cu en présence de TOPO s'accompagne de la présence d'une seconde population de NPs. La *figure 3.14* présente en effet les images MET de cette population composée de nano-aiguilles de NPs planes de forme carrée ainsi que de NPs quasi-sphériques avec un contraste très inhomogène indicatif de NPs polycristallines.



*Figure 3. 14 : Images MET à différents niveaux de grandissement a) et b) des NPs de Cuivre élaborées en présence de TOPO à partir du précurseur CuBr.*

Ces morphologies sont similaires à celles observées lors de la synthèse de NPs de Cu à partir de Cu(OAc) en présence de TOPO présentée dans le chapitre précédent (*cf. Chapitre 2, partie 2.3.5.2*). Cette similitude indique la possibilité que cette seconde population soit aussi composée de Cu et non pas de ZnO.

Les NPs planes sont isolées à la suite d'une étape supplémentaire de lavage par sonification, dans un mélange d'hexane et de chloroforme. La diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) de ces NPs est rapportée en *figure 3.15*.

Cette SAED présente des spots de Laue très intenses correspondant aux distances inter réticulaires du cuivre *cf.* Les spots sont par ailleurs les plus intenses pour le disque correspondant aux plans (200). Ce qui indique une orientation préférentielle de ces NPs selon la direction [100], en accord avec la morphologie plan carrée.

Il est nécessaire de noter la présence dans les figures de diffraction, de spots d'intensité faible, attribuables à la structure ZnO wurtzite. En effet, comme il peut être vu en *figure 3.15-a*, nous observons sur l'image MET la présence de structures dendritiques de ZnO (au centre ainsi qu'en haut à droite, indiquées par les flèches bleues), similaires aux structures de ZnO précédemment rapportées.

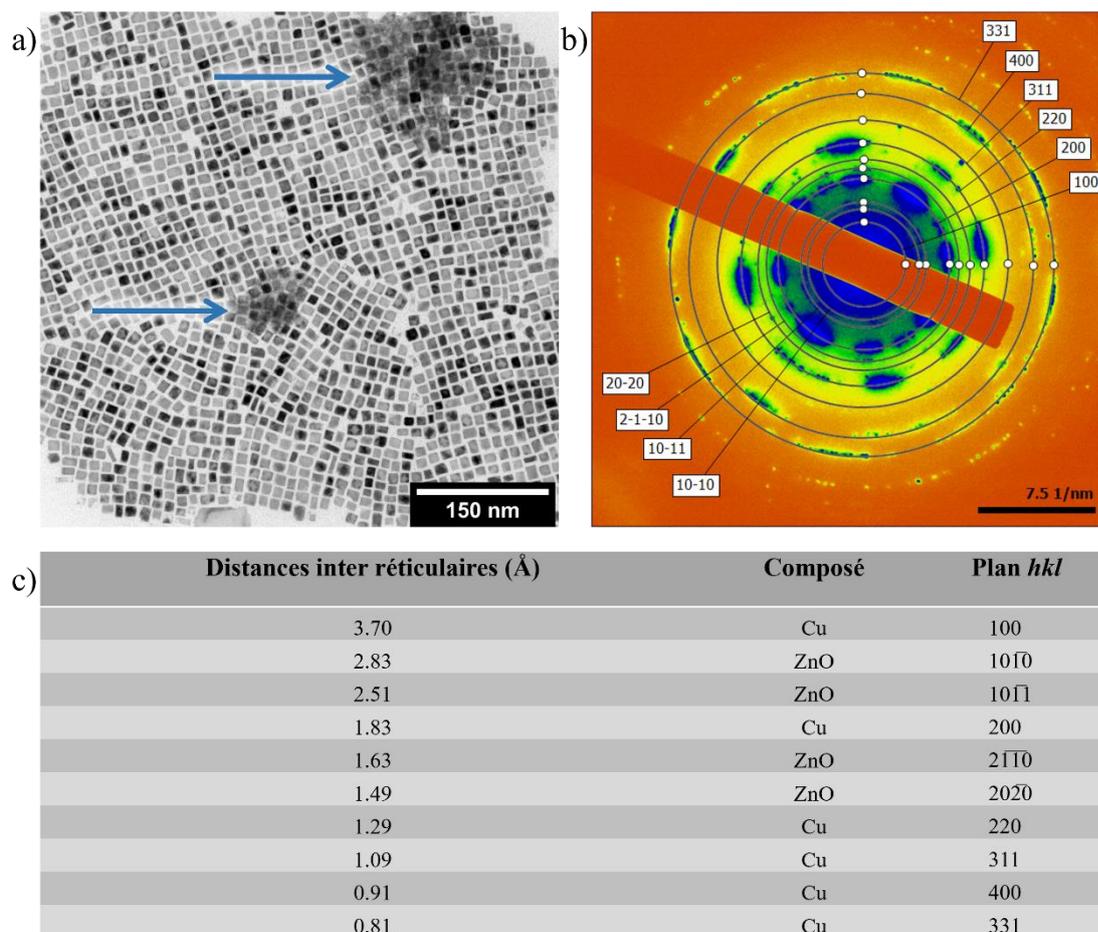


Figure 3. 15 : (a) Image MET et (b) SAED correspondante des NPs planes avec une morphologie carrée issues de la synthèse en présence de TOPO. Les deux amas gris, au centre et en haut à droite de l'image MET, correspondent à des agrégats dendritiques de ZnO. (c) Tableau des valeurs de distances inter réticulaires mesurées à partir de la SAED des NPs planes de morphologies carrées et nature des plans  $hkl$  équivalent.

L'identification des plans  $hkl$  de Cu et de ZnO est basée sur les références des SAED des NPs de Cu seules et des NPs de ZnO seules élaborées dans l'OLA, en accord avec la littérature et présentées dans la figure 3.16.<sup>27</sup>

La seconde différence notable dans le cas de l'utilisation de TOPO – en lieu et place de TOP – est l'aspect des NPs de Cu cubiques (cf. figures 3.13-b et 3.17-a). En effet, les NPs sont déformées et présentent un contraste ridé similaire à des interférences. De plus, le bord des NPs est moins contrasté et plus clair.

Ces observations indiquent la présence d'une coquille d'oxyde recouvrant les NPs de Cu.<sup>28,29</sup> Afin de déterminer la nature de l'oxyde de surface, ces NPs sont analysées par EDX (cf. figure 3.17-(b-e)).

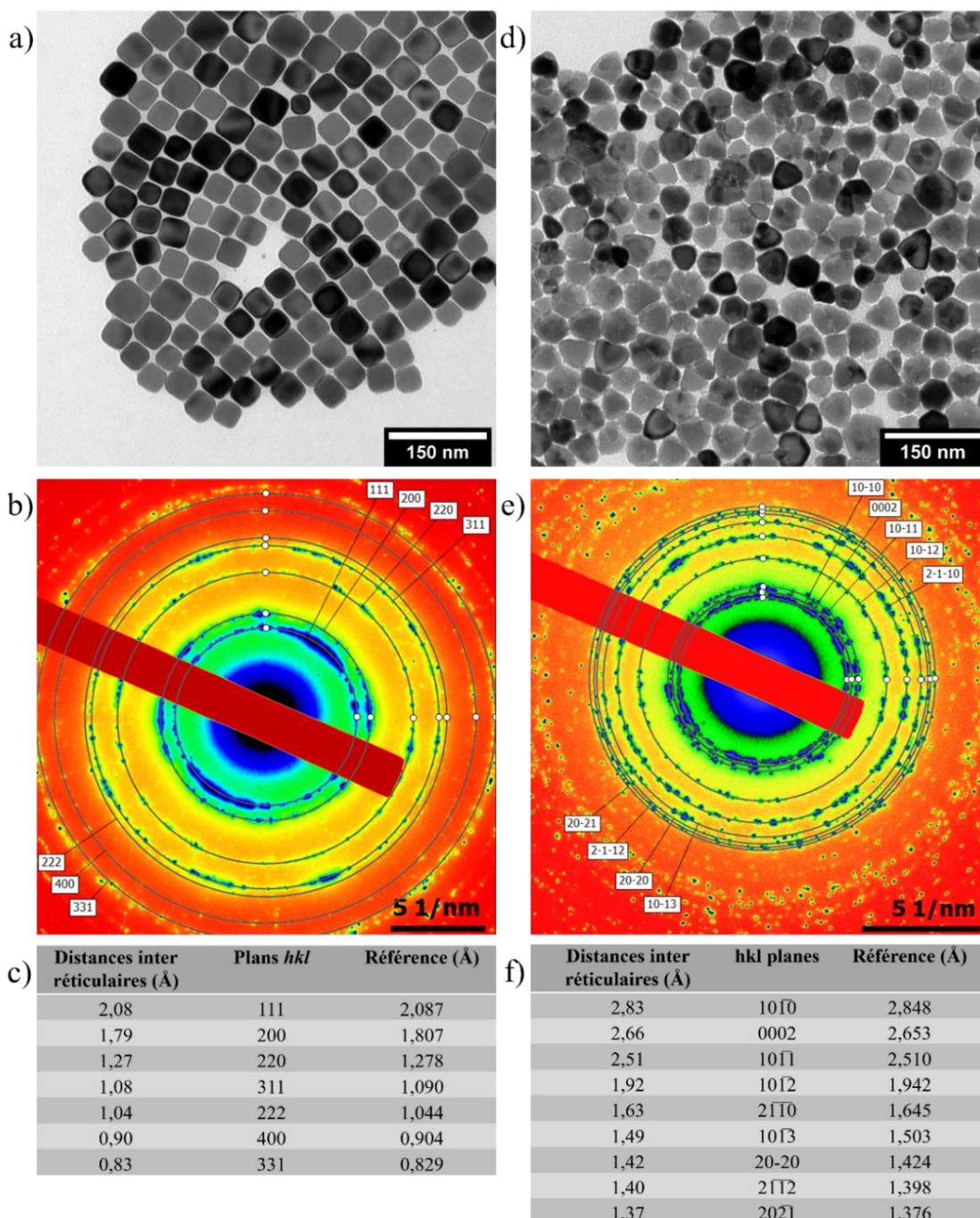


Figure 3. 16 : Image MET, SAED et tableau d'identification des raies de diffraction des NPs de Cu (a, b et c) et des NPs de ZnO (d, e, et f). Les NPs ZnO sont synthétisées à partir de Zn(acac)<sub>2</sub> dans l'OLA. Les valeurs de référence sont issues de la référence.<sup>27</sup>

Les cartographies élémentaires des NPs indiquent la présence de cuivre, d'oxygène et met en évidence l'absence de zinc au niveau des NPs. Ainsi, la présence de TOPO ne permet pas la croissance de ZnO à la surface des germes de Cu et semble faciliter ou bien directement participer à la formation d'un oxyde de surface sur les germes de Cu. Ceci pourrait être dû à la réduction de la fonction P=O du TOPO. La présence de TOPO induit de plus une morphologie des NPs de ZnO dendritique et

participe à la croissance d'une seconde population de NPs de Cu de différentes morphologies (plan carré, quasi-sphériques etc).

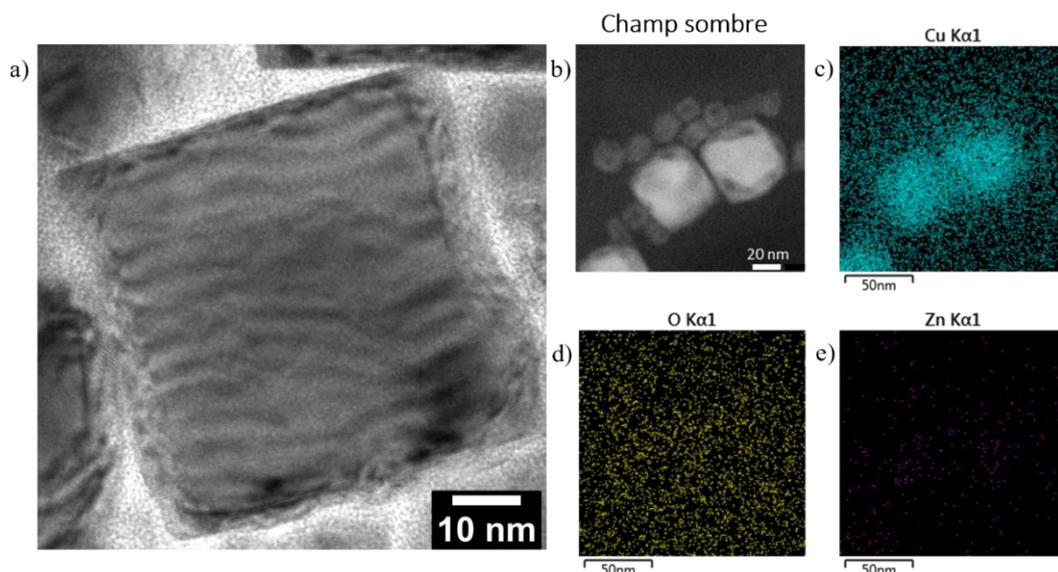


Figure 3. 17 : (a) Image MET à fort grossissement d'un germe de Cu élaboré à partir de CuBr, après injection de Zn(acac)<sub>2</sub> en présence de TOPO ; (b) champ sombre et cartographie élémentaire du (c) cuivre, (d) de l'oxygène et (e) du zinc de ces germes.

Ainsi, nous avons pu montrer que le TOP, à l'inverse du TOPO, permet l'accroche du ZnO à la surface des germes de Cu et permet un meilleur contrôle de la morphologie des germes de Cu après l'injection de Zn(acac)<sub>2</sub>. La synthèse des NPs de Cu@ZnO à partir de germes de Cu cubiques élaborées à partir de CuBr est donc optimale dans les conditions de réaction suivantes : maintien de la réaction à  $T_{\text{reac}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$  durant  $t_{\text{reac}} = 15 \text{ min}$  à la suite de l'injection de la solution de zinc dans le milieu de synthèse en présence de 3,0 à 4,5 mmol de TOP. La taille des domaines de ZnO et leur nombre d'attache est reste modulable en variant cette quantité.

### 2.2.3. Effet de la nature du précurseur de zinc

Enfin, nous avons voulu sonder l'effet de la nature du précurseur de zinc sur la formation des NPs Cu@ZnO. Pour ce faire, nous avons substitué le Zn(acac)<sub>2</sub> par le Zn(OAc)<sub>2</sub>. La synthèse est réalisée dans les mêmes conditions qu'avec Zn(acac)<sub>2</sub> : des germes de Cu sont élaborés dans un premier temps en présence de 4,5 mmol de TOP selon l'étape de synthèses (i) décrite précédemment (*partie 2.1*). À l'issue de la synthèse des germes de Cu, 0,6 mmol de Zn(OAc)<sub>2</sub> dans 2ml de OLA:OA (1:1) sont introduits à la solution de germes de Cu et la réaction est maintenue à 280 °C durant  $t_{\text{reac}} = 15 \text{ min}$ . Les images MET des NPs obtenues sont présentées en *figure 3.18*.

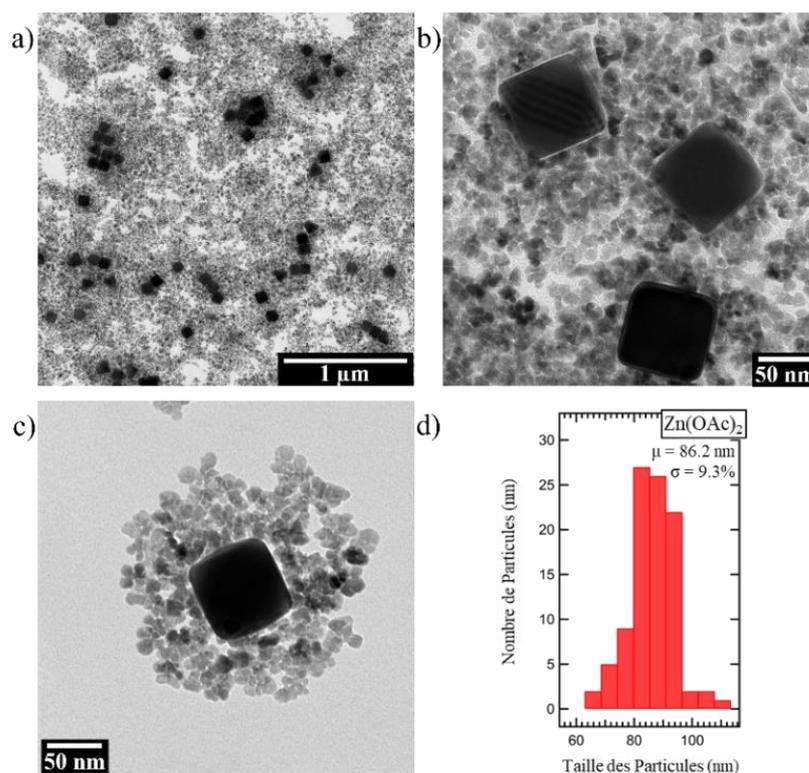


Figure 3. 18 : Images MET (a) faible et (b) fort grossissement des NPs de Cu@ZnO élaborées à partir du précurseur de Zn(OAc)<sub>2</sub> avant et (c) après élimination de la population de ZnO isolée et (d) histogramme de taille des germes de Cu.

La taille moyenne des germes de Cu avec Zn(OAc)<sub>2</sub> est similaire à celle des NPs élaborées avec Zn(acac)<sub>2</sub> (respectivement  $86,2 \pm 8,0$  nm et  $74,7 \pm 6,1$  nm) et n'est donc pas influencée par la substitution du ligand [acac]<sup>-</sup> par [OAc]<sup>-</sup>. La seule différence notable est le changement de la morphologie des domaines de ZnO. En présence de Zn(OAc)<sub>2</sub>, les domaines de ZnO ont une morphologie très dendritique et forment une structure dense autour du germe de Cu. Cependant, nous constatons seulement un faible nombre de points d'accroche du ZnO sur la surface de Cu, contrairement aux synthèses avec Zn(acac)<sub>2</sub> où les accroches sont plus nombreuses mais la surface des germes est moins encombrée.

### 2.3. Caractérisation de l'interface Cu/ZnO

Les NPs Cu<sub>cb</sub>@ZnO (pour un germe de Cu de forme cubique) ont été caractérisées par HR-MET, afin de déterminer la nature des surfaces cristallines exposées à la surface ainsi que la nature cristalline de l'interface Cu-ZnO. La réduction sélective du dioxyde de carbone en méthanol est en effet rapportée comme pouvant être favorisée par la présence d'interfaces Cu-ZnO et l'intimité de contact entre ces deux phases.<sup>2-4,30-33</sup>

La *figure 3.19* présente les images HR-MET des NPs de Cu<sub>Cb</sub>@ZnO élaborées avec un temps de réaction de  $t_{\text{reac}} = 15$  min à partir de 0,6 mmol de CuBr et 0,6 mmol de Zn(acac)<sub>2</sub> en présence de 1,5 mmol de TOP. L'image à faible grossissement (*figure 3.19-a*) met en évidence l'accroche de plusieurs domaines de ZnO sur le germe de Cu, ce qui permet de maximiser le nombre d'interfaces tout en conservant une large surface de Cu exposée.

L'image HR de l'interface (*figure 3.19-(b,d)*) met en évidence une continuité du germe de Cu au domaine de ZnO. Elle montre également une partie amorphe de l'interface sur une dizaine d'angströms. Cette partie amorphe est caractérisée par son contraste peu marqué et très clair ainsi que l'absence de plans atomiques. Cet aspect est parfois aussi visible sur les bords des NPs de Cu, en particulier au niveau des troncatures.

Il est intéressant de noter, comme illustré en *figure 3.20*, que cette couche amorphe se cristallise sous exposition prolongée au faisceau d'électron du microscope. Ce comportement est caractéristique de la cristallisation d'une couche d'oxyde natif sur une surface cristalline.<sup>34-37</sup> Ces observations permettent donc d'attribuer la partie amorphe de l'interface à la présence d'oxyde amorphe et n'est clairement pas due à la présence de matière organique entre les deux composés de la NP.

Comme le montre l'image HR et la transformée de Fourier (*FFT*) correspondante de la surface de cuivre (*figure 3.19-(c,f)*), les germes cubiques exposent préférentiellement des faces cristallines de types (100) du cuivre métallique, dont la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ) caractéristique est de  $d_{200} = 1,8$  Å. Il est également possible de distinguer une plus faible contribution des plans atomiques (110) du cuivre métallique,  $d_{110} = 2,6$  Å, sur la *FFT* ainsi que sur le bord droit de l'image HR qui correspond à la troncature latérale du cube.<sup>38-40</sup>

Au niveau de l'interface (*figure 3.19-(d,g)*), les distances inter réticulaires mesurées, (ces valeurs sont par ailleurs rapportées dans le *tableau 3.1*), indiquent la présence de plans (200),  $d_{200} = 2,1$  Å et (110),  $d_{110} = 3,0$  Å ainsi que de l'oxyde de cuivre (II) CuO, suivant une orientation similaire aux plans de cuivre métallique. Par ailleurs, nous retrouvons à l'interface ainsi qu'au niveau du cristal de ZnO (*figure 3.19-(e,h)*), principalement les plans (0002),  $d_{0002} = 2,7$  Å ; et (10 $\bar{1}$ 0),  $d_{10\bar{1}0} = 2,8$  Å et (10 $\bar{1}$ 1),  $d_{10\bar{1}1} = 2,5$  Å correspondants aux plans attendus sur ces structures pyramidales coniques.<sup>18,19</sup>

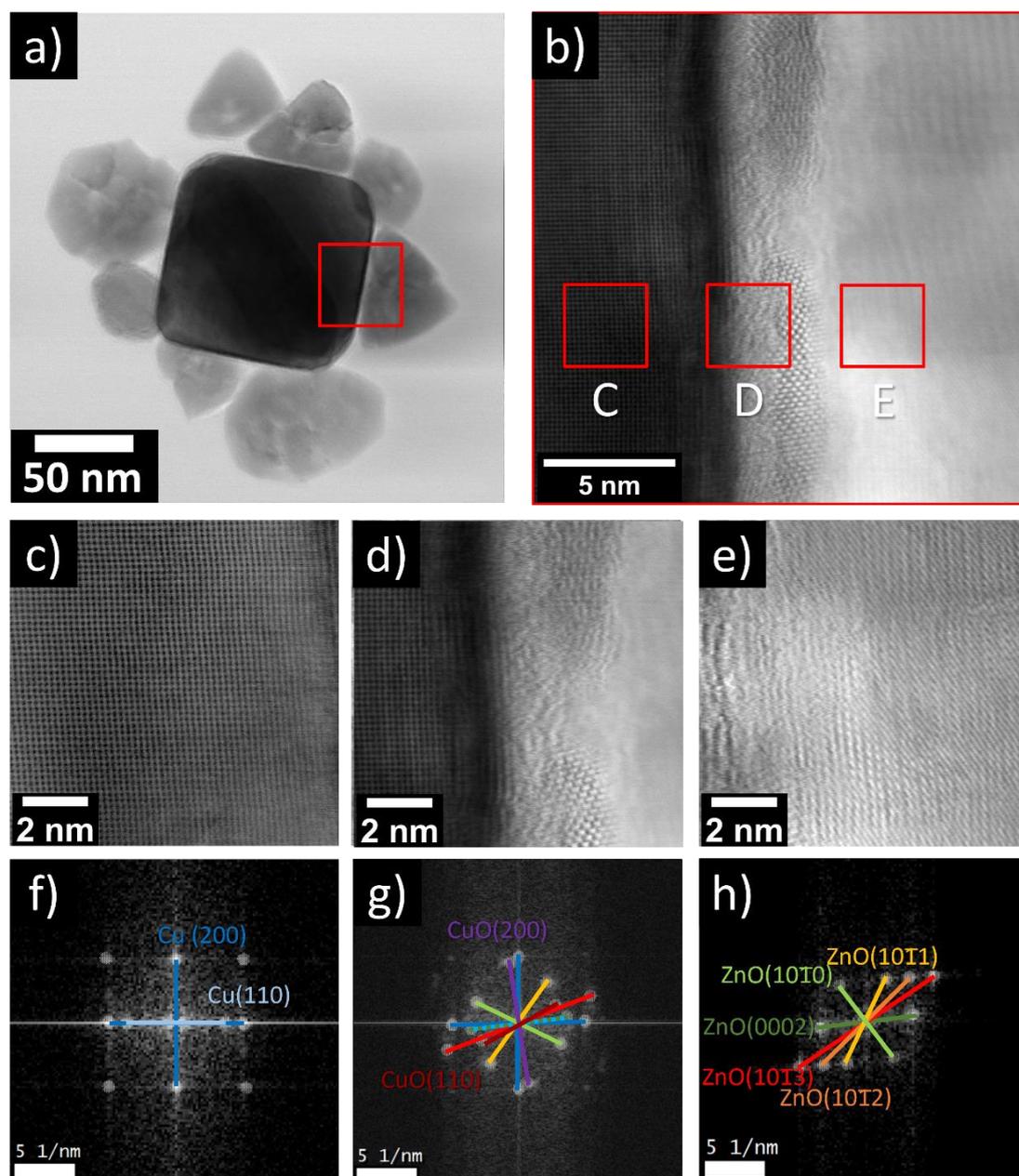


Figure 3. 19 : Images MET (a) d'une NP de  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@\text{ZnO}$ , et HR-MET (b) de l'interface Cu-ZnO de cette même NP correspondant à l'insert rouge ; images HR-MET et FFT correspondantes (c,f) du germe de Cu, (d,g) de l'interface Cu-ZnO et (e,g) du satellite de ZnO.

Tableau 3. 1 : Tableau récapitulatif des plans des distances inter réticulaires mesurées par HR-MET et des références issues de la littérature et de l'attribution des familles de plans hkl.

Distance moyenne (Å)	Référence (Å)	Plans hkl
1,8	1,807	Cu (200)
2,6	2,556	Cu (110)
2,5	2,510	ZnO (10 $\bar{1}$ 1)
1,9	1,942	ZnO (10 $\bar{1}$ 2)
1,5	1,503	ZnO (10 $\bar{1}$ 3)
2,7	2,653	ZnO (0002)
2,8	2,848	ZnO (10 $\bar{1}$ 0)
2,1	2,116	CuO (200)
3,0	2,993	CuO (110)

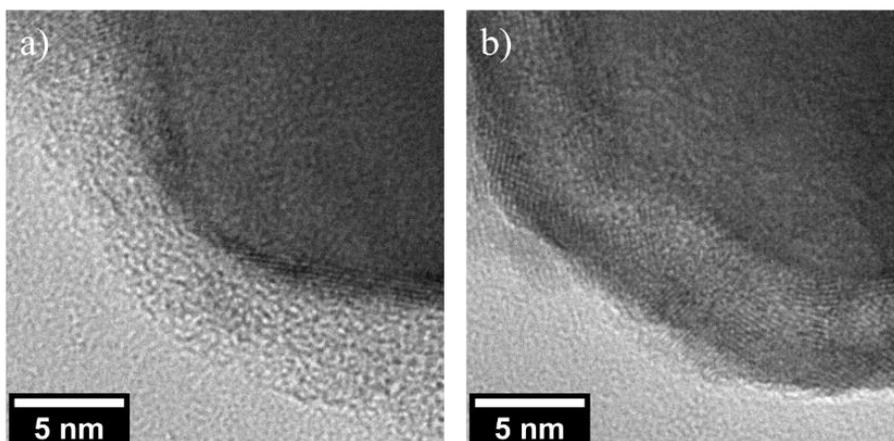


Figure 3. 20 : Images HR-MET d'un sommet tronqué d'une NP de Cu (a) avant et (b) après exposition prolongée au faisceau incident d'électron du MET (200 keV).

Il est intéressant de noter, en particulier au niveau de la FFT de l'image HR de l'interface (figure 3.19-d), la continuité de l'orientation des plans (100) de Cu et de CuO et de l'orientation du plan (0002) indicatif d'une croissance préférentielle du domaine de ZnO normale à la face du cube de Cu dans laquelle la présence de l'oxyde de cuivre peut jouer un rôle important.

La présence de cet oxyde de surface est par ailleurs illustrée en figure 3.21 présentant la cartographie élémentaire d'une NP  $Cu_{Cb}@ZnO$ . La superposition des cartographies du zinc et de l'oxygène démontre une délimitation de l'oxygène moins nette que celle du zinc, ce qui est indicatif de la présence de cet oxyde de surface au-delà des sites interfaciaux.

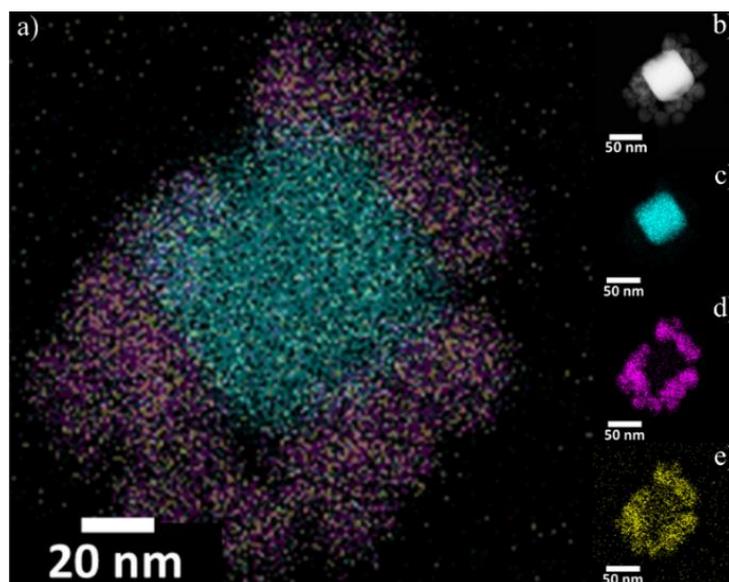


Figure 3. 21 : (a) Cartographie élémentaire réalisée par EDX de NPs  $Cu_{Cb}@ZnO$ , avec : (b) image champ sombre, cartographies (c) du cuivre, (d) du zinc et (e) de l'oxygène correspondantes.

L'analyse de ces NPs par spectroscopie XPS des NPs de Cu cubique et Cu<sub>cb</sub>@ZnO (figure 3.22), met en avant la présence de différentes espèces de cuivre. Il est possible de distinguer plusieurs contributions, y compris pour les germes de Cu seuls, à des énergies cinétiques de : E<sub>c</sub> = 918,5 et 920 eV attribuables au cuivre métallique ; E<sub>c</sub> = 916,2 eV attribuable à l'oxyde de cuivre (I) Cu<sub>2</sub>O ; et E<sub>c</sub> = 909, 910,8 et 914 eV attribuables à l'oxyde de cuivre (II) CuO.<sup>41</sup> Sur les spectres Auger du Zn LMM, nous pouvons noter l'absence d'une contribution métallique du zinc, indicatif de l'absence d'une ségrégation de phase à l'interface ou encore la formation d'un alliage métallique Cu-Zn. Nous ne pouvons cependant infirmer la présence d'une phase d'alliage d'oxyde de Zn-Cu-O compte tenu de l'inter miscibilité favorable de ces deux composés.<sup>42</sup>

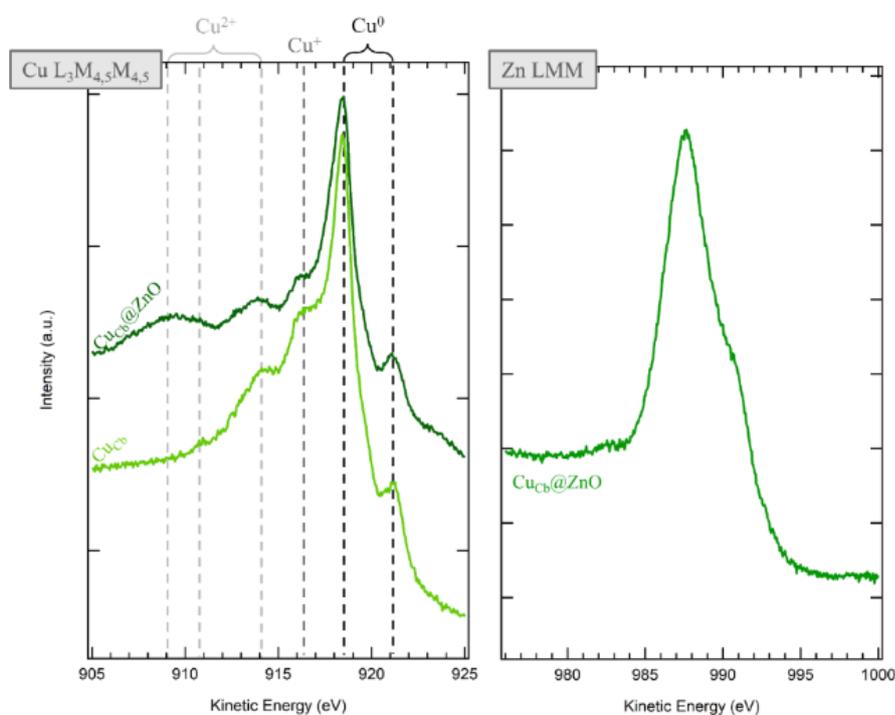


Figure 3. 22 : Spectres Auger des transitions Cu LMM et ZnLMM des NPs de Cu cubiques et Cu<sub>cb</sub>@ZnO.

Ainsi, les NPs élaborées présentent bien une structure de ‘coquille’ incomplète de ZnO dont la croissance se fait à la surface du germe de Cu. Cette structure permet l'exposition à la fois des sites interfaciaux et des surfaces de Cu et ZnO seules ; tous trois cruciaux d'un point de vue de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Cette structure de la NP présente l'avantage de conserver les propriétés catalytiques ainsi qu'optiques de chacun des deux constituants.

Dans la figure 3.23 – présentant les spectres d'absorption UV-visible des NPs de Cu cubiques et des NPs de Cu<sub>cb</sub>@ZnO – nous observons la présence d'une bande

d'absorption entre 600 et 650 nm dans le cas du spectre des NPs de Cu et deux bandes d'absorption à 580 nm et à 360 nm dans le cas des NPs de Cu<sub>Cb</sub>@ZnO.

La première bande située vers 600 nm correspond à l'absorption due à la RPS des germes cubiques de cuivre.<sup>43-47</sup> Dans le cas des NPs de Cu, la bande d'absorption est particulièrement large et décalée vers l'IR en comparaison aux valeurs rapportées dans la littérature (généralement comprises entre 580 et 600 nm). Ces décalages et élargissements peuvent être attribués à l'agrégation et à l'auto assemblage des NPs en solution.<sup>48-50</sup>

Dans le cas des NPs de Cu<sub>Cb</sub>@ZnO, les satellites de ZnO empêchent cette agrégation par effet de gêne stérique, ce qui explique le pic plus étroit à 580 nm. La bande d'absorption à 360 nm est, quant à elle, due à l'absorption bande de transition interdite du ZnO. La bande de transition interdite des domaines de ZnO, calculée à partir de l'absorption UV, correspond à une énergie de bande de  $E_B = 3,4$  eV, similaire aux valeurs rapportées dans la littérature pour la structure du ZnO wurtzite ( $\sim 3,37$  eV).<sup>51-</sup>  
54

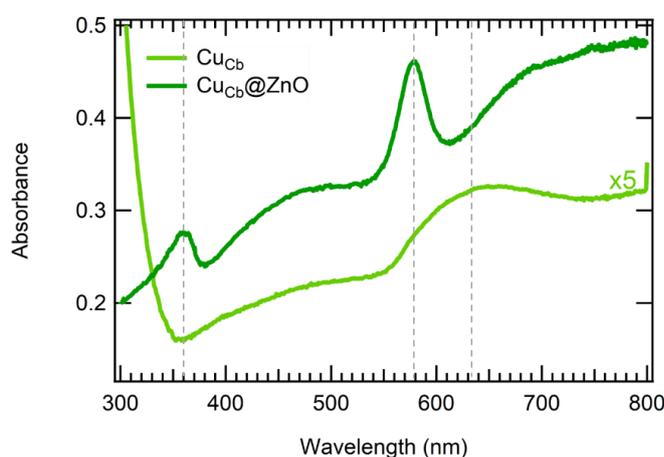


Figure 3. 23 : Spectre UV-visibles des NPs de Cu cubiques (courbe vert clair) et des NPs de Cu<sub>Cb</sub>@ZnO (courbe vert foncé).

### **3. Synthèse des NPs de Cu@ZnO à partir des germes de Cu quasi-sphériques**

Dans cette troisième partie du chapitre, nous cherchons à transposer le protocole de germination précédent aux NPs polycristallines quasi-sphériques. Les effets de la durée de réaction, de la concentration des ligands phosphines et de la nature du précurseur de zinc sur la croissance des NPs de ZnO sont étudiés.

### 3.1. Protocole de synthèse

Les NPs de Cu@ZnO élaborées à partir des germes de Cu de morphologie quasi-sphériques sont synthétisées suivant une méthode de croissance par germination similaire à celle utilisé pour les germes cubiques (*cf. partie 2.1*) :

- (i) Synthèse des germes de Cu quasi-sphériques obtenus à la suite de la réduction de 0,6 mmol de Cu(OAc) dans 7 ml d'OLA en présence de ligands phosphines à 280 °C durant 10 minutes (*cf. Chapitre 2, partie 3.1*),
- (ii) Injection à chaud d'une solution de Zn(acac)<sub>2</sub> dans 2 ml l'OLA et l'OA (1:1), dans la solution colloïdale de cuivre à 280 °C. La réaction est alors maintenue à 280 °C pour une durée de réaction notée  $t_{\text{reac}}$ .

À la fin de la réaction, la solution est rapidement refroidie à température ambiante. Les NPs sont collectées par centrifugation durant 3 minutes à 2500 rpm après ajout d'une solution de mauvais solvants de lavage : pour 1 ml de solution colloïdale, 1 ml d'éthanol et 2 ml d'hexane sont ajoutés. Les NPs après lavage sont dispersées dans 0,2 ml de chloroforme.

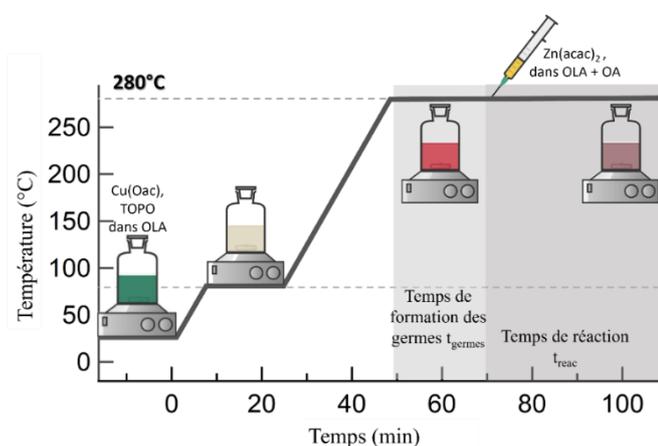


Figure 3. 24 : Schéma du protocole de synthèse des NPs de Cu@ZnO par germination à partir de germes de Cu quasi-sphériques, avec  $t_{\text{germes}} = 10$  min et  $T_{\text{reac}} = 280$  °C ;  $t_{\text{reac}}$  correspond à la durée de la réaction à partir de l'ajout du précurseur de zinc.

### 3.2. Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux

#### 3.2.1. Influence du temps de réaction $t_{\text{reac}}$

Six aliquots sont prélevés au cours d'une synthèse à des temps de réaction, comme illustré en *figure 3.25*,  $t_{\text{reac}} = 5, 10, 15, 20, 30$  et 60 minutes afin de sonder

l'influence de  $t_{\text{reac}}$  et d'avoir un aperçu de la cinétique de la réaction. Ce temps de réaction correspond à la durée de réaction à  $T_{\text{reac}} = 280 \text{ °C}$  à partir de l'injection de la solution de précurseur de  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  à la solution de germes de cuivre.

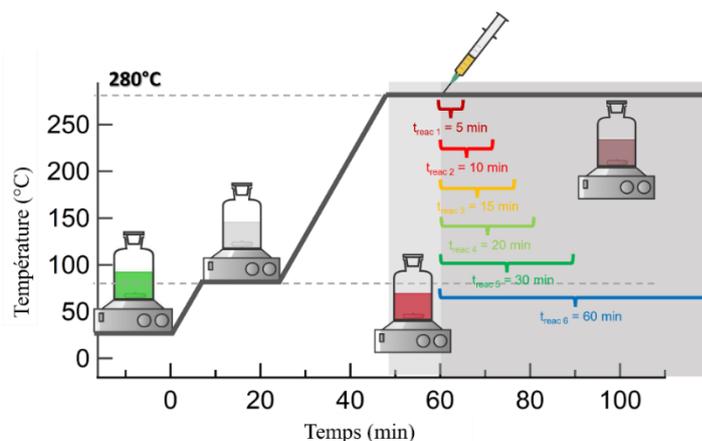


Figure 3. 25 : Schéma illustrant les différents temps de réaction  $t_{\text{reac}}$  étudiés : 5, 10, 15, 20, 30 et 60 min. La synthèse est réalisée avec 0,6 mmol de  $\text{CuBr}$ , 1,5 mmol de  $\text{TOP}$ , la solution contenant 0,6 mmol de  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  dans 2 ml de  $\text{OLA} : \text{OA}$  (1:1), préalablement chauffée à 200 °C, est injectée après un temps de formation des germes de  $t_{\text{germes}} = 10 \text{ min}$ .

La figure 3.26, ci-contre, présente les images MET et des NPs obtenues aux différents temps de réaction  $t_{\text{reac}}$  ainsi que leurs distributions de taille.

Tout d'abord, nous pouvons observer que la taille des NPs – correspondant au diamètre des germes de Cu quasi-sphériques – ne varie pas de manière significative au cours du temps après l'injection de la solution de précurseur de zinc. En effet, comme il est possible de voir en ci-dessous en figure 3.27, la variation de la taille des germes est comprise dans l'intervalle des distributions de taille.

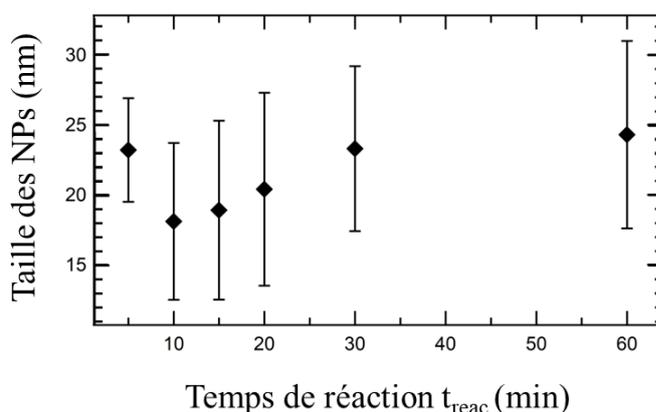


Figure 3. 26 : Évolution des tailles moyennes et de leurs écarts-types en fonction du temps de réaction.

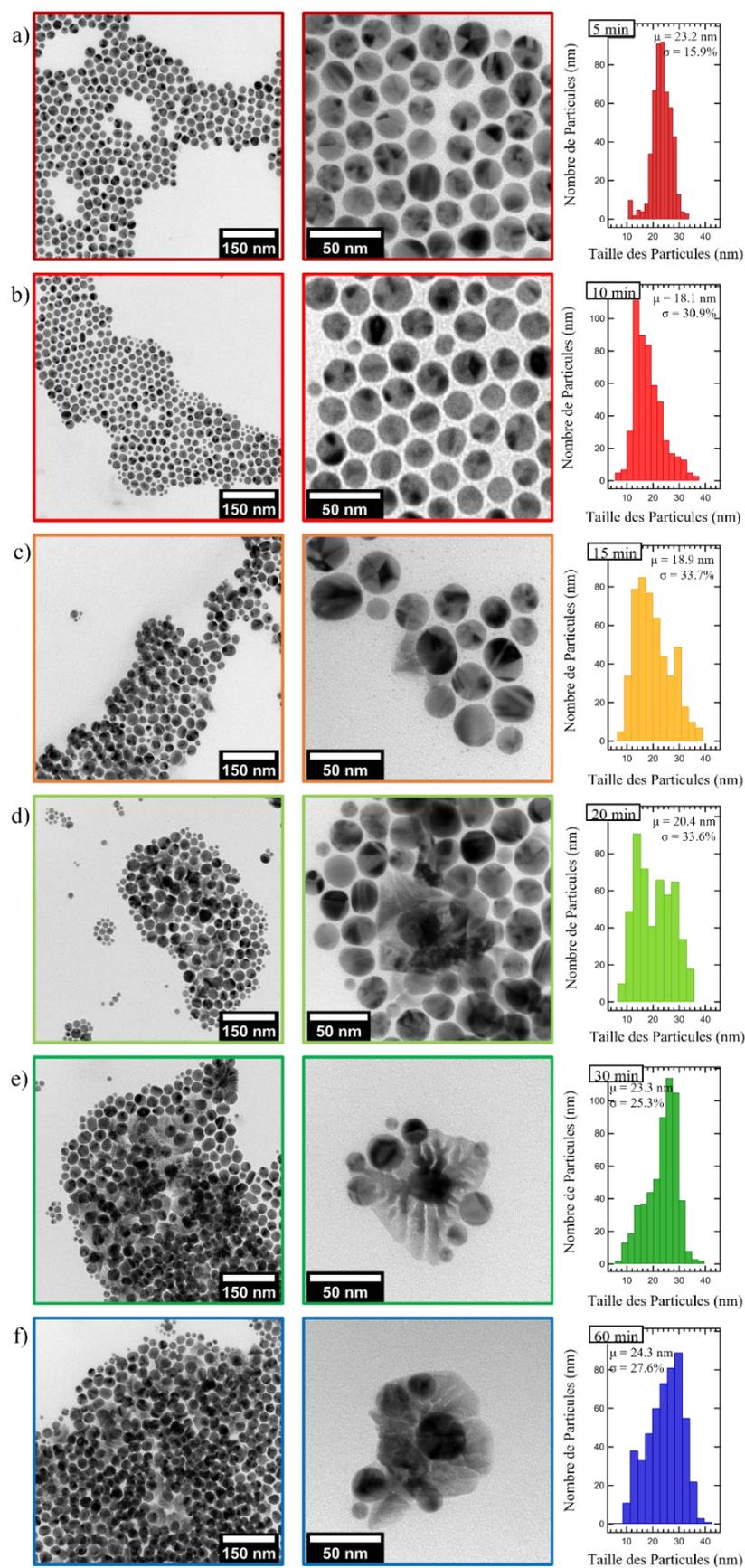


Figure 3. 276 : Clichés MET à faible et fort grossissements et histogrammes correspondants des NPs de Cu@ZnO élaborées à  $t_{\text{reac}}$  variable : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min et (f) 60 min. Conditions de réactions :  $T_{\text{reac}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{germes}} = 10 \text{ min}$ ,  $n_{\text{TOP}} = 1,5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Cu(OAc)}} = 0,6 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Zn(acac)}} = 0,6 \text{ mmol}$ .

Nous pouvons noter sur les images MET dès  $t_{\text{reac}} = 10$  min, l'apparition d'une population de petites NPs quasi-sphériques (cf. *figure 3.26-(b-f)*). Cela se traduit par des distributions de tailles bimodales, observables au niveau des histogrammes de taille à partir de  $t_{\text{reac}} = 15$  min. L'observation d'une seconde population de NPs sphériques est cohérente avec les observations précédemment rapportées dans le cas de la synthèse des NPs de Cu dans le chapitre précédent et, est en faveur d'un second épisode de nucléation (cf. *Chapitre 2, partie 3.2.1*).

Par ailleurs, nous notons l'absence de ZnO à  $t_{\text{reac}} = 5$  et 10 minutes. Ce n'est qu'à partir de 15 minutes que nous observons la formation de domaines de ZnO. Ces derniers semblent se former et croître directement à la surface des germes quasi-sphériques de Cu et adoptent une structure pyramidale. Pour  $t_{\text{reac}} = 20$  min, nous observons la croissance des domaines de ZnO bien définis et plusieurs domaines sont accrochés à la surface des germes. Pour un temps de réaction supérieur ou égale à 30 minutes, nous observons une croissance des domaines de ZnO sous la forme de structures dendritiques (*figure 3.26-e*). Cette croissance des domaines de ZnO s'accompagne dans certains cas de l'accroche de l'oxyde de zinc sur plusieurs germes de cuivre (*figure 3.26-f*). La proportion de germes couverts de ZnO ne semble plus augmenter avec le temps de réaction au-delà de  $t_{\text{reac}} = 20$  min. Ainsi, pour la suite de notre étude, nous fixerons  $t_{\text{reac}}$  à 20 minutes.

Le suivi de la synthèse par UV-visibles (*figure 3.28-b*) ne permet de détecter la présence de ZnO via la bande d'absorption à 360 nm qu'à partir de  $t_{\text{reac}} = 20$  min. La quantité de ZnO est sans doute trop faible pour être détectée en amont (en accord avec l'image MET *figure 3.26-c*). L'intensité de cette bande augmente entre  $t_{\text{reac}} = 20$  et 30 minutes puis n'évolue plus au-delà, conformément aux observations réalisées par MET. Aucune population de NPs de ZnO isolée n'est observée et ce, même en augmentant  $t_{\text{reac}}$  jusqu'à 60 minutes. Dans le cas présent, contrairement à la synthèse à partir des germes cubiques des NPs  $\text{Cu}_{\text{cub}}@ZnO$ , la nucléation du ZnO est hétérogène.

Le mécanisme de croissance de ZnO sur les germes de Cu quasi-sphériques (obtenus avec  $\text{Cu}(\text{OAc})$ ) apparaît ainsi différent de celui observé dans le cas des germes cubiques (obtenus avec  $\text{CuBr}$ ). Dans le cas des germes de Cu cubique, la formation des NPs de ZnO est dans un premier temps homogène en solution puis croît à la surface des NPs à la suite d'une recristallisation des NPs de ZnO isolées. Pour les

germes quasi-sphériques nous observons clairement une nucléation hétérogène de ZnO directement à la surface des germes de Cu.

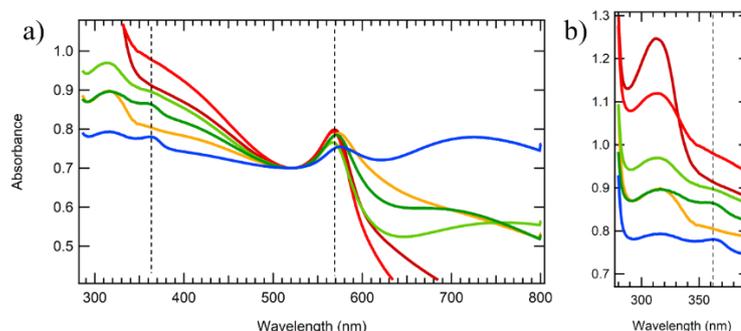


Figure 3. 28 : (a) Spectres UV-visibles des NPs de Cu@ZnO élaborées à partir des germes de Cu quasi-sphériques et (b) insert correspondant à la gamme d'absorption du band gap du ZnO. Les courbes bordeaux, rouge, orange, vert clair, vert et bleu correspondent aux spectres des NPs obtenues à des temps de réactions de  $t_{\text{reac}} = 5, 10, 15, 20, 30$  et  $60$  min.

Cette différence dans le processus de nucléation de ZnO pourrait s'expliquer par la présence d'halogénures en surface des germes cubiques qui pourrait prévenir la nucléation hétérogène du ZnO sur ces derniers et donc favoriser la nucléation en solution.

Cependant, lorsque nous avons reproduit la croissance de ZnO sur les germes de Cu de morphologie octaédrique (notées Cu<sub>Oh</sub>@ZnO par la suite) – obtenus avec CuBr au même titre que les germes cubiques – nous observons un processus de nucléation différent de celui observé pour les germes cubiques. Le processus s'avère même être similaire à celui observé sur les germes quasi-sphériques. En effet, comme nous pouvons l'observer en *figure 3.29*, s'il y a bien une croissance des domaines pyramidaux de ZnO sur les germes octaédriques, elle n'est pas accompagnée de la présence d'une population de ZnO isolée. Ceci suggère donc une nucléation hétérogène de ZnO à la surface des germes de Cu octaédriques.

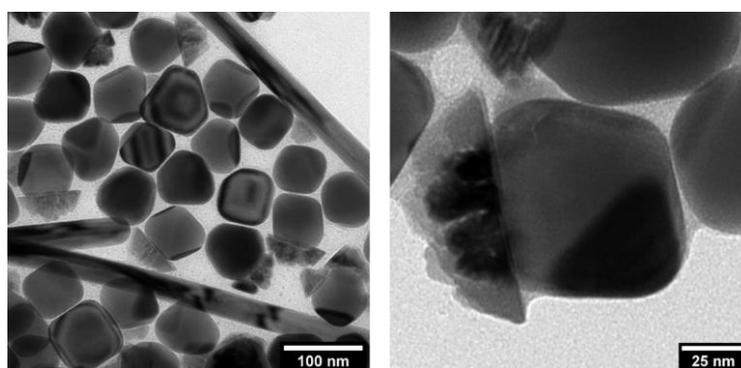


Figure 3. 29 : Images MET de NPs Cu<sub>Oh</sub>@ZnO élaborées à partir de germes de Cu octaédriques. Conditions de synthèse :  $n_{\text{CuBr}} = 0,6$  mmol,  $n_{\text{TPO}} = 1,5$  mmol,  $T_{\text{reac}} = 280$  °C,  $t_{\text{germes}} = 10$  min,  $n_{\text{Zn}(\text{acac})_2} = 0,6$  mmol, et  $t_{\text{reac}} = 10$  min.

Les images HR-MET des NPs Cu<sub>OH</sub>@ZnO, *figure 3.30-(a,b)*, montrent clairement une interface cristalline continue entre la NP de Cu et de ZnO.

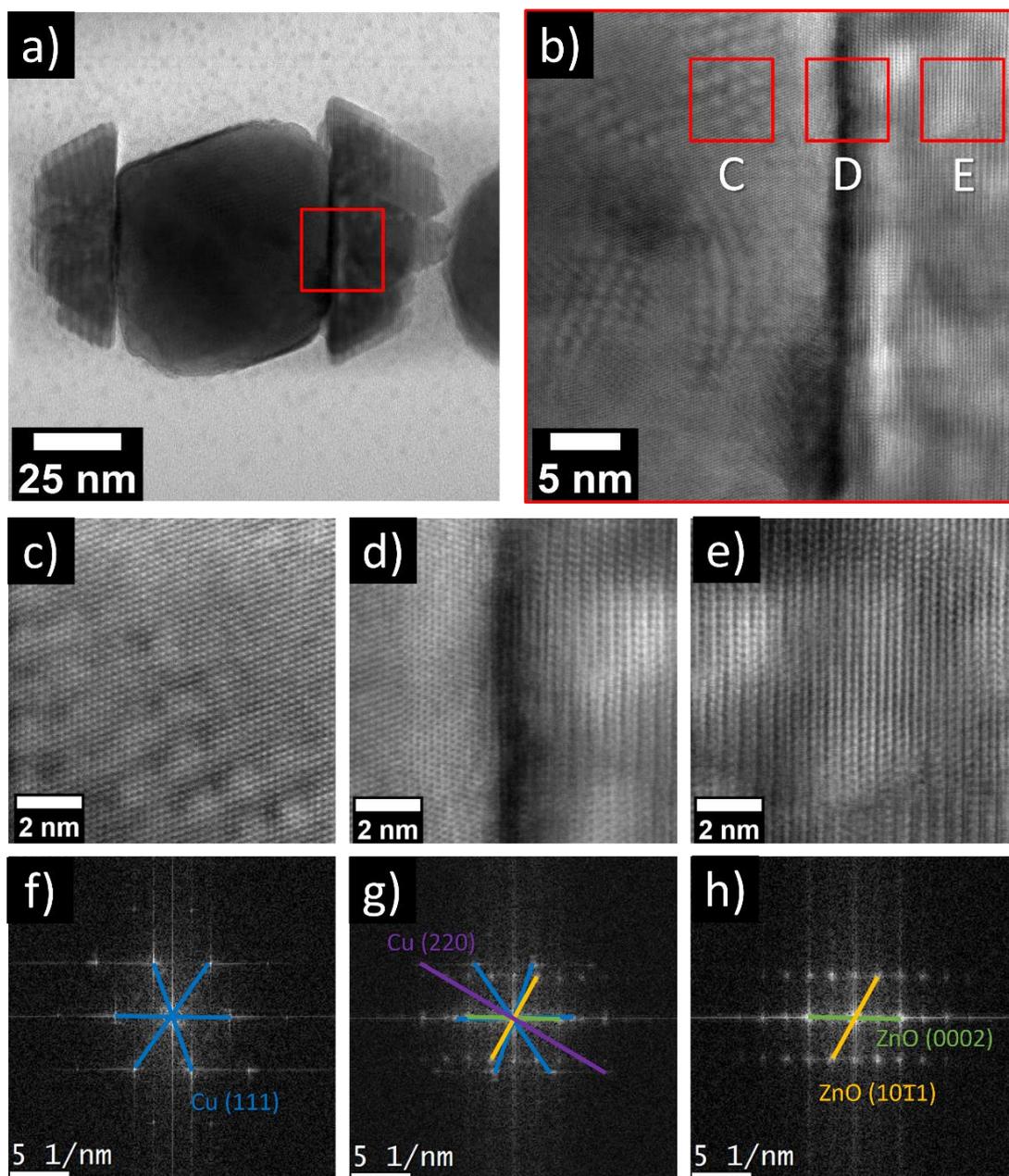


Figure 3. 30 : Images MET (a) d'une NP de Cu<sub>OH</sub>@ZnO, et HR-MET (b) de l'interface Cu-ZnO de cette même NP, correspondant à l'insert rouge ; images HR-MET et FFT correspondantes (c,f) du germe de Cu, (d,g) de l'interface Cu-ZnO et (e,g) du domaine de ZnO.

De plus, les images de résolutions atomiques de la surface des NPs de Cu mettent en évidence la présence de plans cristallins (111),  $d_{111} = 2,1 \text{ \AA}$ , aux niveaux des faces de l'octaèdre ainsi que des plans (110),  $d_{110} = 1,3 \text{ \AA}$  au niveau de leurs troncatures latérales. Les domaines de ZnO présentent, quant à eux, à leur surface des plans cristallins de type (0002) et  $(10\bar{1}1)$ , avec  $d_{0002} = 2,6 \text{ \AA}$  et  $d_{10\bar{1}1} = 2,5 \text{ \AA}$  (cf. *tableau 3.2* pour les valeurs de références). L'orientation parallèle des plans Cu(111) et

Zn(0002) indique une croissance du ZnO le long de la normale aux faces (111) des octaèdres de Cu.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des plans de distances inter réticulaires mesurées par HR-MET et des références issues de la littérature et de l'attribution des familles de plans hkl.

Distance moyenne (Å)	Référence (Å)	Plans hkl
2,64	2,653	ZnO (0002)
2,48	2,510	ZnO (10 $\bar{1}$ )
2,06	2,091	Cu (111)
1,25	1,280	Cu (220)

La caractérisation par HR-MET ne permet pas de mettre en évidence une contribution des oxydes de surface au niveau de l'interface ou même de la surface de Cu. La cartographie EELS et l'analyse XPS – figures 3.31 et 3.32 – des NPs de Cu<sub>oh</sub>@ZnO permettent d'apporter plus d'informations sur ce point. En effet, la cartographie de l'oxygène, figure 3.31-e, met en évidence la présence d'une très fine couche d'oxyde autour des NPs de Cu.

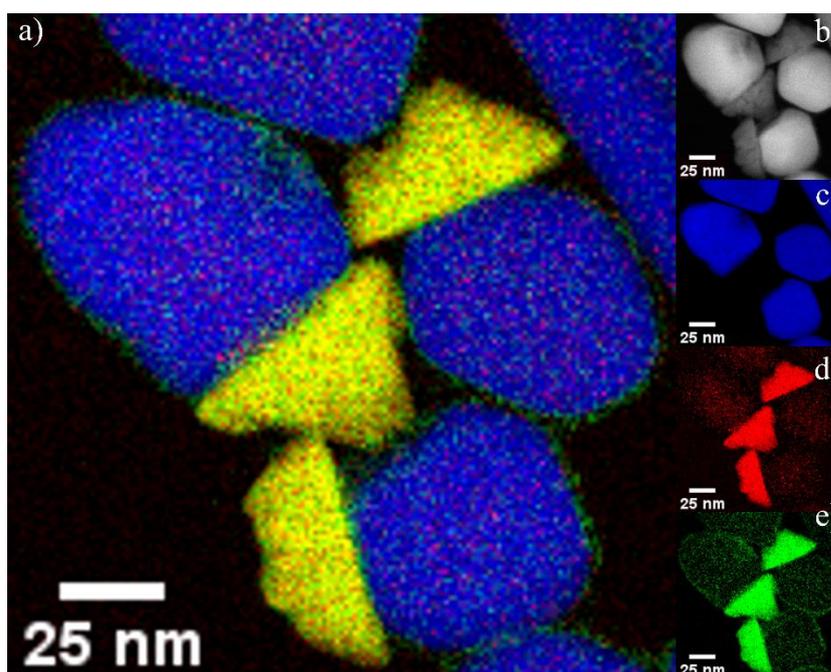


Figure 3.31 : (a) Cartographie élémentaire réalisée par EELS de NPs Cu<sub>oh</sub>@ZnO, avec : (b) image champ sombre, cartographies (c) du cuivre, (d) du zinc, (e) de l'oxygène correspondantes.

De plus, au même titre que les NPs de Cu<sub>cb</sub>@ZnO, les spectres Auger des transitions Cu LMM et Zn LMM – figure 3.32 – indiquent la présence simultanée de phases Cu<sub>2</sub>(I)O et Cu(II)O ainsi que l'absence de Zn métallique. Ceci indique i) l'absence de diffusion du Zn dans la particule de Cu, ii) la stabilité de la structure des

NPs dans les conditions ambiantes de pression et température et iii) l'absence d'une interface d'alliage métallique de type Cu-Zn.

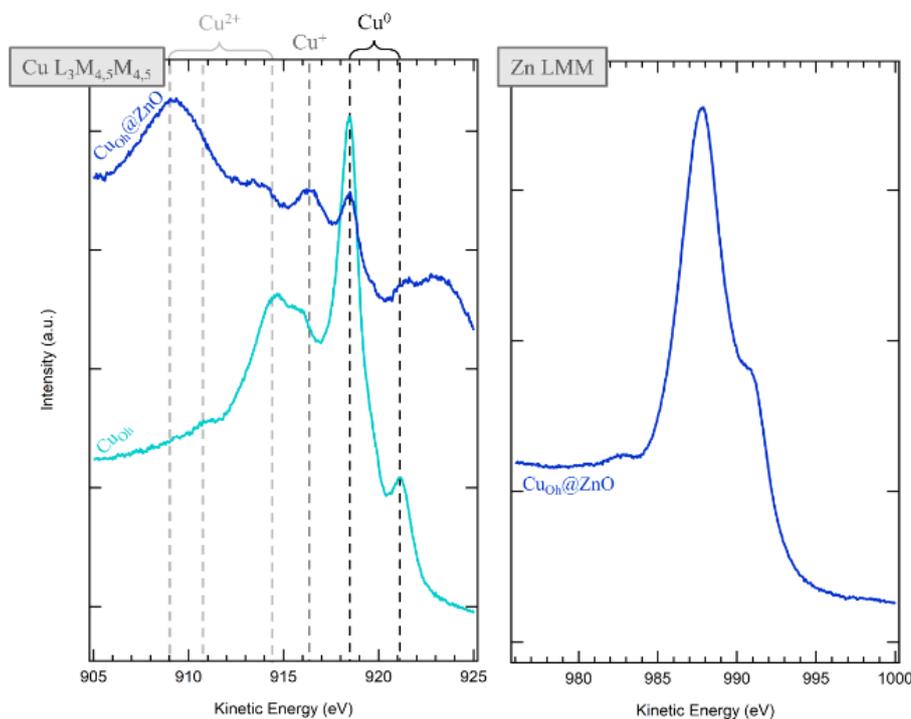


Figure 3.32 : Spectres Auger des transitions Cu LMM et ZnLMM des NPs de cuivre octaédriques et Cu<sub>Oh</sub>@ZnO.

Cette étude de la composition et de la structure des NPs Cu<sub>Oh</sub>@ZnO, élaborées à partir de CuBr, montre que ces NPs présentent une interface plus cristalline et sans contribution majeure d'oxyde de cuivre par rapport aux NPs Cu<sub>Cb</sub>@ZnO.

Ceci est indicatif de modes de nucléation et croissance de ZnO différents sur ces deux types de germes cubiques et octaédriques. De plus, nous pouvons conclure que la présence d'ions halogénures n'influence pas le mode de nucléation homogène ou hétérogène de ZnO à la surface des NPs de Cu.

La nucléation et la croissance de ZnO dans les NPs Cu<sub>Oh</sub>@ZnO et Cu@ZnO élaborées à partir de germes quasi-sphériques (notées Cu<sub>Sph</sub>@ZnO par la suite) semblent ainsi suivre un processus similaire avec une nucléation hétérogène du ZnO sur les NPs de Cu sans formation d'une population de ZnO isolée.

Les germes octaédriques et quasi-sphériques exposent tous deux des faces cristallines de type (111), comme l'illustre la *figure 3.32-(c,f)* pour ces derniers. Nous observons en effet, par HR-MET, dans le cas des NPs Cu<sub>Sph</sub>@ZnO – à l'instar des NPs Cu<sub>Oh</sub>@ZnO – une interface cristalline avec une continuation des plans atomiques

mettant en évidence une croissance continue de ZnO sur le germe de Cu quasi-sphérique.

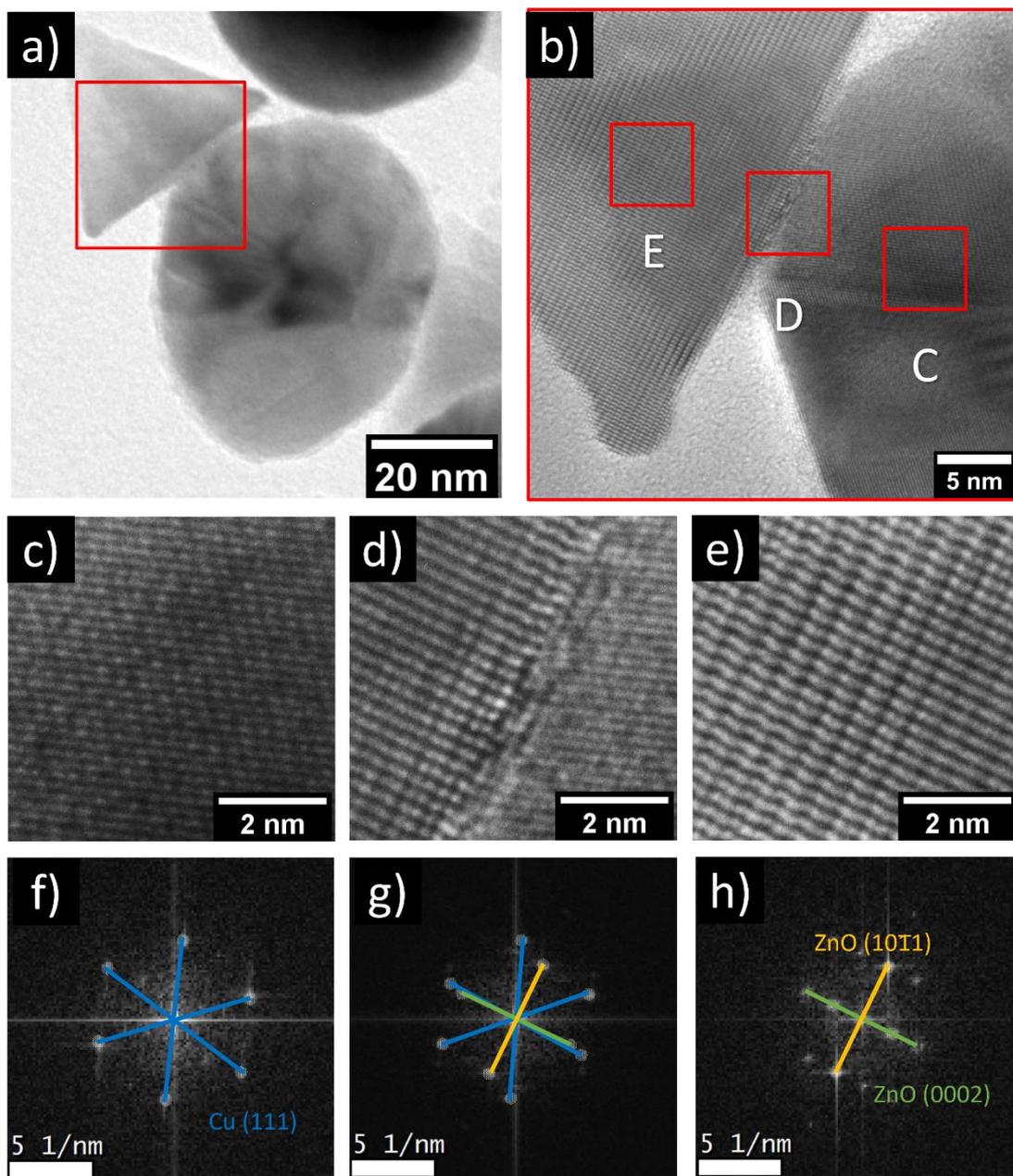


Figure 3.33 : Images MET (a) d'une NP de Cu<sub>sph</sub>@ZnO, et HR-MET (b) de l'interface Cu-ZnO de cette même NP, correspondant à l'insert rouge ; images HR-MET et FFT correspondantes (c,f) du germe de Cu, (d,g) de l'interface Cu-ZnO et (e,g) du satellite de ZnO.

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des plans de distances inter réticulaires mesurées par HR-MET et des références issues de la littérature et de l'attribution des familles de plans hkl.

Distance moyenne (Å)	Référence (Å)	Plans hkl
2,6	2,65	ZnO (0002)
2,5	2,50	ZnO (10 $\bar{1}$ 1)
2,1	2,09	Cu (111)

La cartographie élémentaire de ces NPs et leur analyse XPS – figures 3.32 et 3.33 – confirment dans le cas des NPs  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO$  la présence des mêmes phases d'oxydes de surface  $\text{Cu}_2^{(I)}\text{O}$  et  $\text{Cu}^{(II)}\text{O}$ , communes aux germes de Cu et au NPs  $\text{Cu@ZnO}$  quels que soient leurs cristallinités.

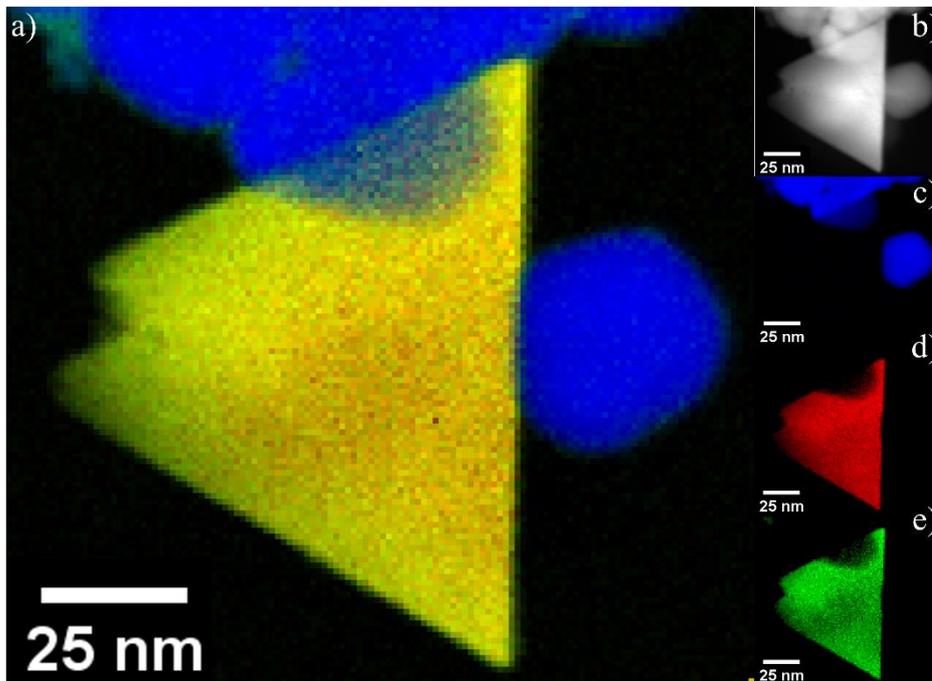


Figure 3. 34 : a) Cartographie élémentaire réalisée par EELS de NPs  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO$ , avec : (b) image champ sombre et cartographies (c) du cuivre, (d) du zinc, (e) de l'oxygène correspondantes.

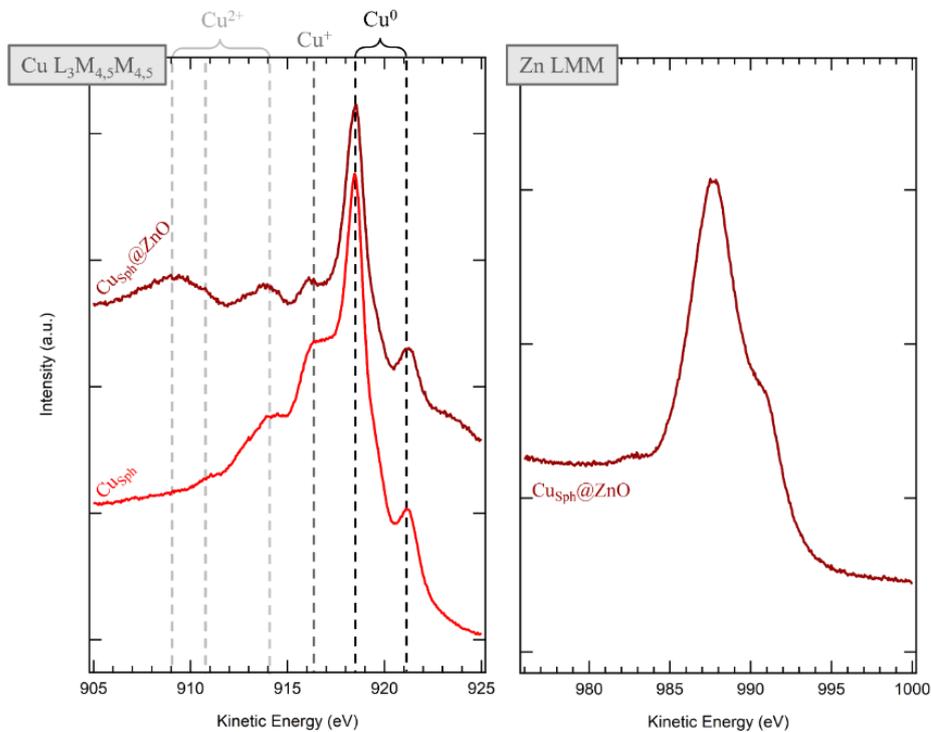


Figure 3. 35 : Spectres Auger des transitions Cu LMM et ZnLMM des NPs de Cu quasi-sphériques et  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO$ .

Cette étude structurale et chimique des NPs Cu@ZnO pour différentes morphologies des germes de Cu démontre que le processus de nucléation – homogène ou hétérogène – du ZnO est influencé par la nature des faces cristallines à la surface des germes de Cu. Les germes présentant à leur surface des faces cristallines de type (111) – sphériques et octaédriques – sont des sites favorables au processus de nucléation hétérogène et inhibent la nucléation homogène en solution de ZnO. À l'inverse des germes cubiques exposant majoritairement des faces (100) qui entraînent une nucléation homogène de ZnO en solution.

*Fu et al.*,<sup>14</sup> discutent par ailleurs le rôle du TOP en tant que molécule bi fonctionnelle permettant de lier deux nano-structures via son accroche, dans la croissance préférentielle de ZnO sur les faces (111). Celle-ci serait conduite par l'adsorption de TOP durant l'étape de croissance aux faces (111). Nous poursuivons ainsi notre étude par la caractérisation de l'effet de la variation de la quantité de TOP sur la nucléation et la croissance de ZnO sur les germes de Cu quasi-sphériques.

### *3.2.2. Effet de la concentration en trioctylphosphine (TOP)*

L'effet de la concentration en TOP est sondé en comparant 5 synthèses avec des quantités de TOP variables : 0 ; 1,5 ; 3,0 ; 4,5 et 6,0 mmol. Les synthèses sont réalisées à partir de 0,6 mmol de CuBr dans 7 ml de d'OLA. La solution de 0,6 mmol de Zn(acac)<sub>2</sub> dans 2 ml de OLA:OA est injectée après la formation des germes durant  $t_{\text{germes}} = 10$  min à 280 °C et la réaction est maintenue durant  $t_{\text{reac}} = 20$  min.

La *figure 3.36* présente les images MET des NPs Cu@ZnO obtenues aux différentes concentrations de TOP. Tout d'abord, en l'absence de TOP, les germes de Cu semblent être quasi-sphériques bien qu'elles soient moins bien définies qu'en présence de TOP. La majeure partie des germes ont tendance à coalescer et à former des agrégats dans lesquels il est possible de distinguer des NPs quasi-sphériques aux niveaux des bords. Il reste néanmoins des germes non agrégés, comme il est possible de l'observer sur la *figure 3.36-a*. Nous pouvons aussi observer que les pyramides de ZnO croissent aussi bien sur les germes quasi-sphériques isolés que sur les bords des agrégats constitués de ces mêmes germes.

De plus, la morphologie des domaines de ZnO reste la même en présence et en absence de TOP. Ce dernier n'a donc pas d'influence sur la morphologie des domaines

de ZnO. Ainsi, il est intéressant de noter que, dans notre cas et contrairement aux travaux de Fu *et al.*,<sup>14</sup> l'absence de TOP n'inhibe pas la croissance des domaines de ZnO sur les germes de Cu. Ce qui renforce l'hypothèse que cette croissance hétérogène soit conduite par des considérations d'énergies de surfaces et non pas par l'accroche de TOP pontant entre le cuivre et l'oxyde de zinc.

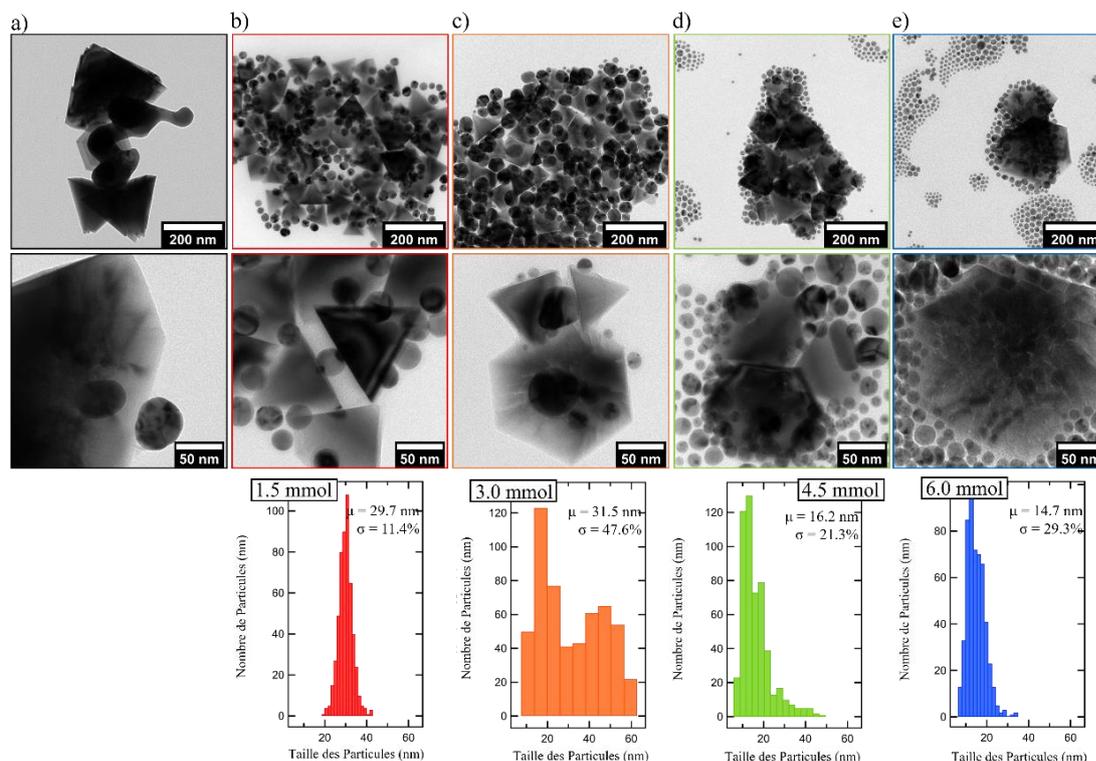


Figure 3. 36 : Clichés MET et histogrammes de taille correspondants, des NPs de Cu@ZnO obtenues en présence de 0 ; 1,5 ; 3,0 ; 4,5 ou 6,0 mmol de TOP. Conditions de réaction :  $T_{\text{reac}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{germes}} = 10 \text{ min}$ ,  $t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$ ,  $n_{\text{Cu(OAc)}} = 0,6 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Zn(acac)}_2} = 0,6 \text{ mmol}$ .

Avec l'augmentation de la quantité de TOP, les germes de Cu conservent leur morphologie quasi-sphérique. De manière similaire à l'évolution des NPs de Cu quasi-sphériques seules, les tailles moyennes ne varient pas de manière significative mais les distributions de taille augmentent fortement avec la quantité de TOP. À partir de 3 mmol de TOP introduites, l'apparition d'une seconde population de petites NPs quasi-sphériques est observée en accord avec notre étude précédente (*cf. Chapitre 2, partie 3.2.2*).

En ce qui concerne les domaines de ZnO, lorsque la quantité de TOP augmente, leur croissance reste hétérogène à la surface des germes de Cu. De plus, nous ne constatons pas de changement de leur structure qui reste pyramidale quelle que soit la quantité de ligands. Cependant, la taille des structures augmente fortement avec la

quantité de TOP. Cette augmentation s'accompagne, à quantité constante de précurseur de zinc, de la diminution de la proportion de germes couverts.

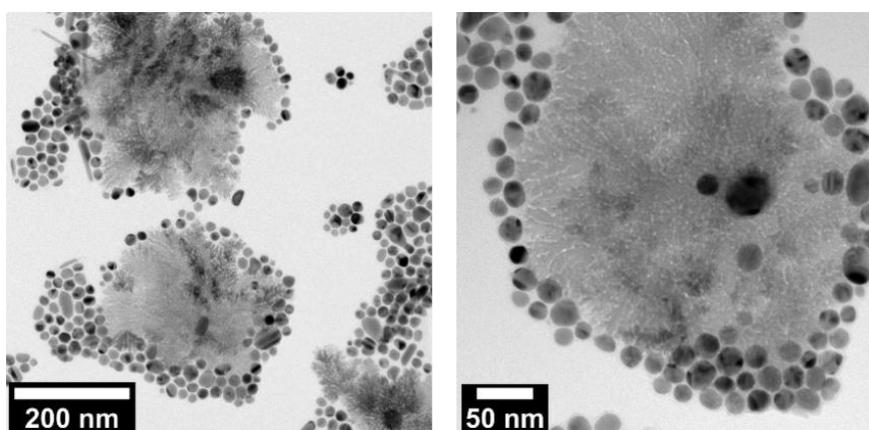
À titre de comparaison : pour une quantité de TOP introduite de 1,5 mmol, plus de 60 % des germes sont couverts, certains germes sont recouverts de plusieurs domaines distincts et présentent donc un nombre d'interfaces plus élevé qu'à 6,0 mmol de TOP où moins de 5 % des germes sont recouverts. De plus, à 6,0 mmol de TOP les domaines de ZnO englobent complètement un à plusieurs germes de Cu à la fois, et ne laissent plus de cuivre exposé à la surface des NPs de Cu@ZnO.

Ainsi le contrôle de morphologie et de taille des germes de Cu ainsi que des NPs de Cu@ZnO est le plus optimal en présence de 1,5 mmol de TOP.

### 3.2.2.1. *Substitution de la trioctylphosphine (TOP) par la trioctylphosphine oxyde (TOPO)*

La synthèse de comparaison est réalisée dans les conditions optimales de synthèse mais en présence de TOPO au lieu du TOP. Ainsi, 1,5 mmol de TOPO sont introduits dans 7 ml d'OLA avec 0,6 mmol de Cu(OAc). Le temps de formation des germes est maintenu à  $t_{\text{germes}} = 10$  min et le temps de réaction après injection de la solution de Zn(acac)<sub>2</sub> est maintenu à 20 minutes.

La *figure 3.37*, présente les images MET des NPs de Cu@ZnO obtenues à l'issue des réactions avec TOPO. Tout d'abord, comme attendu nous constatons toujours la présence de NPs de morphologie nano-aiguille et plane mais en très faible proportion. La majorité des germes de Cu sont quasi-sphériques.



*Figure 3. 37 : Images MET fort et faible grossissement des NPs élaborées en présence de TOP à partir des germes de Cu obtenus avec Cu(OAc). Conditions de réaction :  $T_{\text{reac}} = 280$  °C,  $n_{\text{Cu(OAc)}} = 0.6$  mmol,  $n_{\text{TOPO}} = 1.5$  mmol,  $t_{\text{germes}} = 10$  min,  $t_{\text{reac}} = 20$  min,  $n_{\text{Zn(acac)}_2} = 0.6$  mmol.*

Nous pouvons distinguer la formation d'agrégat de ZnO de structure dendritique dont les tailles peuvent atteindre les 200 nm, avec occasionnellement des germes pris au piège au sein de ces structures comme cela a été observée précédemment en présence de TOPO pour des germes de Cu cubique (*cf. figures 3.14 et 3.15*).

Nous n'avons pas d'explication claire sur cette différence de comportement entre TOP et TOPO. Cependant, il est raisonnable de considérer que l'oxygène de la fonction phosphine oxyde P=O puisse participer à la stabilisation des structures dendritiques de ZnO qui exposent des surfaces polaires composés de Zn sous coordonné. Comme discuté précédemment (*partie 2.1.1*), l'adsorption de la fonction nucléophile P=O peut en effet empêcher le processus de stabilisation structurale menant à la formation des structures pyramidales, contrairement au TOP dont la fonction électrophile PR<sub>3</sub> ne permet pas ce processus de stabilisation par adsorption.<sup>55,56</sup>

### 3.2.3. Effet de la concentration en Zn(acac)<sub>2</sub>

Enfin, nous avons étudié l'influence de la concentration en précurseur Zn(acac)<sub>2</sub> sur la croissance et la structure des domaines de ZnO. Pour ce faire, nous avons élaboré des NPs de Cu@ZnO avec quatre rapports Cu(OAc):Zn(acac)<sub>2</sub> différents : 1:0,25 ; 1:1 (rapport molaire utilisé jusqu'à présent) ; 1:2 et 1:4.

Les NPs sont élaborées dans les conditions de réactions suivantes : une quantité fixe de Cu(OAc), 0,6 mmol est introduite avec 1,5 mmol de TOP dans 7 ml d'OLA pour former les germes de Cu à 280 °C durant  $t_{\text{germes}} = 10$  min. Par la suite, la solution de Zn(acac)<sub>2</sub> dans 2 ml de OLA:OA est ajoutée et la solution est maintenue à 280 °C durant 20 minutes.

La *figure 3.38* présente les NPs de Cu@ZnO obtenues aux différents rapports molaires de Cu:ZnO. Nous pouvons constater dans un premier temps, que quelle que soit la quantité de Zn(acac)<sub>2</sub> introduite dans le système, la taille ainsi que la morphologie des germes de Cu n'évoluent pas significativement.

À un rapport molaire de 1:0,25 ; les domaines de ZnO ont des dimensions de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres. En augmentant ce rapport à 1:4, les domaines peuvent atteindre des dimensions supérieures à 300 nm. Ils gardent cependant, quel

que soit le rapport Cu:Zn(acac)<sub>2</sub>, leur structure pyramidale à base hexagonale. Bien qu'au rapport molaire 1:0,25 (figure 3.38-a), les structures pyramidales semblent moins abouties qu'aux rapports plus élevés, il s'agit du rapport offrant la plus grande proportion de germes couverts par ZnO.

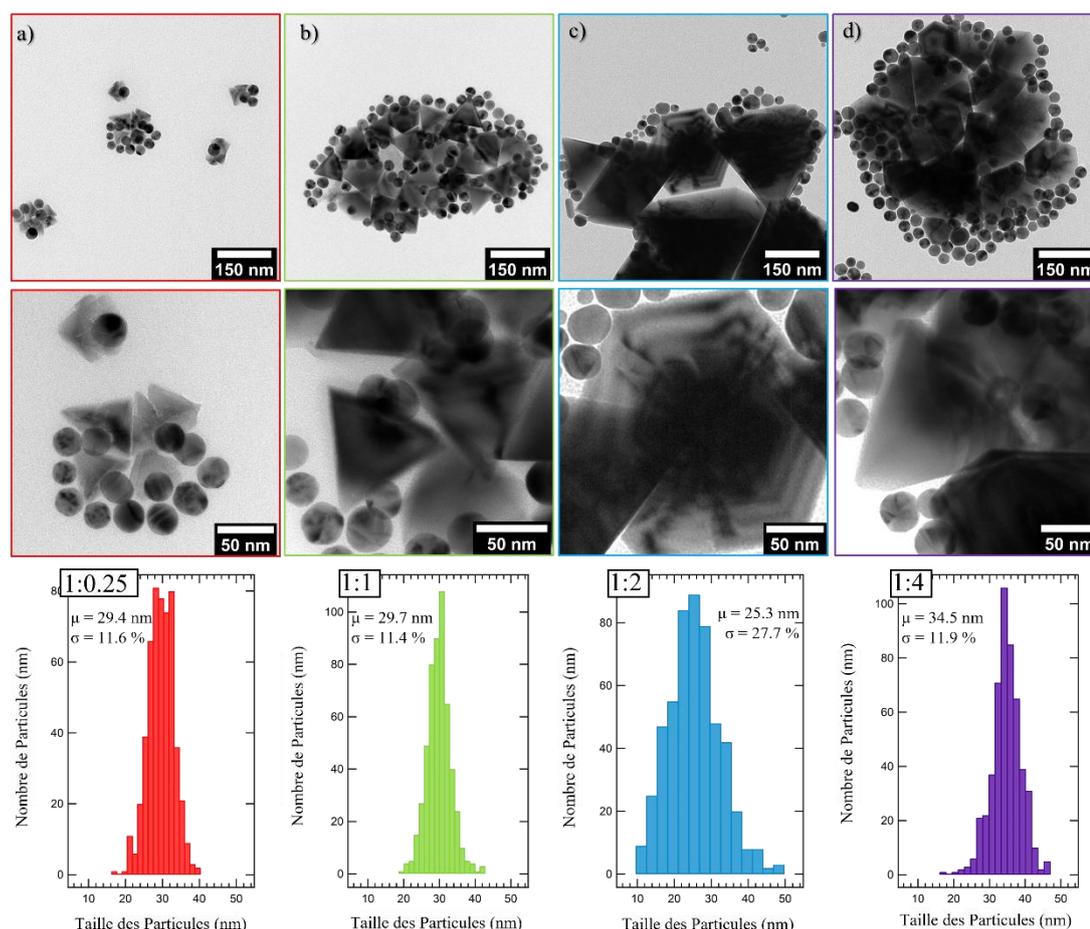


Figure 3. 38 : Images MET et histogrammes de taille correspondants, des NPs de Cu@ZnO obtenues à différents rapports Cu:ZnO de (a) 1:0,25 ; (b) 1:1 ; (c) 1:2 et (d) 1:4. Conditions de réaction :  $T_{\text{reac}} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{germes}} = 10 \text{ min}$ ,  $t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$ ,  $n_{\text{Cu(OAc)}} = 0,6 \text{ mmol}$ .

À titre de comparaison, pour 1:0,25 la proportion de germes couverts de ZnO est d'environ 50 %, tandis qu'à un rapport de 1:1, la proportion diminue à 30 %. Ce qui indique qu'à plus forte concentration de précurseur de ZnO, le processus de croissance est favorisé par rapport au processus de nucléation. Ainsi, la dimension des domaines et la proportion de germes de Cu couverts de ZnO sont les plus optimales pour un rapport molaire de Zn(acac)<sub>2</sub> de 1:0,25.

#### 4. Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, un protocole reproductible, robuste et versatile a été mis au point pour la croissance contrôlée de ZnO par germination applicable à différentes morphologies et cristallinités de germes de Cu. L'étude des différents paramètres de synthèse a mis en évidence un contrôle de morphologie des domaines de ZnO principalement thermodynamique. De plus, l'utilisation de TOP est montrée comme permettant, via sa concentration, d'une part, de contrôler la taille des domaines de ZnO et, d'autre part, de maintenir le contrôle la morphologie des germes de Cu au cours de l'étape de croissance du ZnO.

La caractérisation structurale et chimique des nanocatalyseurs a permis de :

- i) Déterminer la nature du processus de nucléation (homogène et/ou hétérogène) de ZnO en fonction de la structure cristalline des surfaces des germes de cuivre ;
- ii) Démontrer l'importance des oxydes de cuivre dans la croissance des domaines de ZnO sur les germes de Cu ;
- iii) Sonder la stabilité de la structure cœur-coquille et l'absence d'inter diffusion du zinc au sein du germe de cuivre.

Cette étude de caractérisation de nos nanocatalyseurs est fondamentale à la bonne compréhension et à l'interprétation de leurs propriétés catalytiques. Elle est nécessaire pour sonder, par exemple, l'effet de la morphologie des NPs et l'abondance des sites interfaciaux sur la réactivité et la sélectivité des NPs pour la réaction étudiée dans ce travail de thèse, l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol.

Nous présenterons dans le chapitre suivant, les propriétés catalytiques d'un panel de NPs Cu@ZnO pour la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> par des tests catalytiques menés dans des conditions réalistes d'utilisation du catalyseur industriel. Ces NPs de Cu@ZnO, qui diffèrent par les propriétés structurales, permettront de sonder l'influence i) de la nature des surfaces cristallines des NPs de Cu ainsi que ii) la nature et l'abondance des interfaces de Cu-ZnO sur l'activité catalytique de NPs.

## 5. Références

- (1) Etim, U. J.; Song, Y.; Zhong, Z. Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and the Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media. *Front. Energy Res.* **2020**, *8*, 545431. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.545431>.
- (2) Tisseraud, C.; Comminges, C.; Belin, T.; Ahouari, H.; Soualah, A.; Pouilloux, Y.; Le Valant, A. The Cu–ZnO Synergy in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 2: Origin of the Methanol and CO Selectivities Explained by Experimental Studies and a Sphere Contact Quantification Model in Randomly Packed Binary Mixtures on Cu–ZnO Coprecipitate Catalysts. *J. Catal.* **2015**, *330*, 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.035>.
- (3) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Köhl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts. *Science* **2012**, *336* (6083), 893–897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>.
- (4) Behrens, M. Meso- and Nano-Structuring of Industrial Cu/ZnO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *267* (1), 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.009>.
- (5) Zwiener, L.; Girgsdies, F.; Brennecke, D.; Teschner, D.; Machoke, A. G. F.; Schlögl, R.; Frei, E. Evolution of Zincian Malachite Synthesis by Low Temperature Co-Precipitation and Its Catalytic Impact on the Methanol Synthesis. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *249*, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.023>.
- (6) Farahani, B. V.; Rajabi, F. H.; Bahmani, M.; Ghelichkhani, M.; Sahebdehfar, S. Influence of Precipitation Conditions on Precursor Particle Size Distribution and Activity of Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *482*, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.034>.
- (7) Waller, D.; Stirling, D.; Stone, F. S.; Spencer, M. S. Copper–Zinc Oxide Catalysts. Activity in Relation to Precursor Structure and Morphology. *Faraday Discuss Chem Soc* **1989**, *87* (0), 107–120. <https://doi.org/10.1039/DC9898700107>.
- (8) Smith, P. J.; Kondrat, S. A.; Chater, P. A.; Yeo, B. R.; Shaw, G. M.; Lu, L.; Bartley, J. K.; Taylor, S. H.; Spencer, M. S.; Kiely, C. J.; Kelly, G. J.; Park, C. W.; Hutchings, G. J. A New Class of Cu/ZnO Catalysts Derived from Zincian Georgeite Precursors Prepared by Co-Precipitation. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (3), 2436–2447. <https://doi.org/10.1039/C6SC04130B>.
- (9) Kasatkin, I.; Kurr, P.; Knief, B.; Trunschke, A.; Schlögl, R. Role of Lattice Strain and Defects in Copper Particles on the Activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Methanol Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (38), 7324–7327. <https://doi.org/10.1002/anie.200702600>.
- (10) Kalidindi, S. B.; Jagirdar, B. R. Synthesis of Cu@ZnO Core–Shell Nanocomposite through Digestive Ripening of Cu and Zn Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (11), 4042–4048. <https://doi.org/10.1021/jp7100896>.
- (11) Cheng, Y.-F.; Bi, H.; Wang, C.; Cao, Q.; Jiao, W.; Che, R. Dual-Ligand Mediated One-Pot Self-Assembly of Cu/ZnO Core/Shell Structures for Enhanced Microwave Absorption. *RSC Adv.* **2016**, *6* (48), 41724–41733. <https://doi.org/10.1039/C6RA02184K>.
- (12) Huang, J.; Dai, Y.; Gu, C.; Sun, Y.; Liu, J. Preparation of Porous Flower-like CuO/ZnO Nanostructures and Analysis of Their Gas-Sensing Property. *J. Alloys Compd.* **2013**, *575*, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.094>.
- (13) Chang, S.-H.; Yang, P.-Y.; Lai, C.-M.; Lu, S.-C.; Li, G.-A.; Chang, W.-C.; Tuan, H.-Y. Synthesis of Cu/ZnO Core/Shell Nanocomposites and Their Use as Efficient Photocatalysts. *CrystEngComm* **2016**, *18* (4), 616–621. <https://doi.org/10.1039/C5CE01944C>.
- (14) Fu, Z.; Xuan, Z.; Li, C.; Qiao, L.; Liu, Y.; Swihart, M. T. Shape Control of Cu/ZnO Core–Shell Nanocubes and Related Structures for Localized Surface Plasmon Resonance. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (2), 995–999. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00034>.
- (15) Gomez-Alvarez, M. A.; Morales, C.; Méndez, J.; del Campo, A.; Urbanos, F. J.; Díaz, A.; Reséndiz, L.; Flege, J. I.; Granados, D.; Soriano, L. A Comparative Study of the ZnO Growth on Graphene and Graphene Oxide: The Role of the Initial Oxidation State of Carbon. *C — J. Carbon Res.* **2020**, *6* (2), 41. <https://doi.org/10.3390/c6020041>.
- (16) Morales, C.; del Campo, A.; Méndez, J.; Prieto, P.; Soriano, L. Re-Oxidation of ZnO Clusters Grown on HOPG. *Coatings* **2020**, *10* (4), 401. <https://doi.org/10.3390/coatings10040401>.
- (17) *Photoemission in Solids I*; Cardona, M., Ley, L., Eds.; Topics in Applied Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1978; Vol. 26. <https://doi.org/10.1007/3-540-08685-4>.

- (18) Ludi, B.; Niederberger, M. Zinc Oxide Nanoparticles: Chemical Mechanisms and Classical and Non-Classical Crystallization. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (35), 12554. <https://doi.org/10.1039/c3dt50610j>.
- (19) Yang, Y.; Jin, Y.; He, H.; Wang, Q.; Tu, Y.; Lu, H.; Ye, Z. Dopant-Induced Shape Evolution of Colloidal Nanocrystals: The Case of Zinc Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (38), 13381–13394. <https://doi.org/10.1021/ja103956p>.
- (20) Yang, M.; Sun, K.; Kotov, N. A. Formation and Assembly–Disassembly Processes of ZnO Hexagonal Pyramids Driven by Dipolar and Excluded Volume Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (6), 1860–1872. <https://doi.org/10.1021/ja906868h>.
- (21) Hong, Y.-K.; Cho, G.; Park, Y.; Oh, S. J.; Ha, D.-H. Trioctylphosphine-Assisted Morphology Control of ZnO Nanoparticles. *Nanotechnology* **2018**, 29 (22), 225602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab4c6>.
- (22) Chiu, W. S.; Yaghoubi, A.; Chia, M. Y.; Khanis, N. H.; Rahman, S. A.; Khiew, P. S.; Chueh, Y.-L. Self-Assembly and Secondary Nucleation in ZnO Nanostructures Derived from a Lipophilic Precursor. *CrystEngComm* **2014**, 16 (27), 6003–6009. <https://doi.org/10.1039/C4CE00442F>.
- (23) Wang, H.; Lian, Y. A Mechanistic Study of Oleic Acid-Mediated Solvothermal Shape Controllable Preparation of Zinc Oxide Nanostructures. *J. Alloys Compd.* **2014**, 594, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.092>.
- (24) Woll, C. The Chemistry and Physics of Zinc Oxide Surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, 82 (2–3), 55–120. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.12.002>.
- (25) Dulub, O.; Diebold, U.; Kresse, G. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90 (1), 016102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.016102>.
- (26) Liu, H. In Situ Investigations of Chemical Reactions on ZnO-Pt Model Nanocatalysts for Environmentally Friendly Energy Generation Sources, 2019.
- (27) Downs, R. T.; Hall-Wallace, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. *Am. Mineral.* **2003**, 88, 247–250.
- (28) Langlois, C. T.; Oikawa, T.; Bayle-Guillemaud, P.; Ricolleau, C. Energy-Filtered Electron Microscopy for Imaging Core–Shell Nanostructures. *J. Nanoparticle Res.* **2008**, 10 (6), 997–1007. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9329-0>.
- (29) Wang, Y.; Wang, C. TEM for Characterization of Core-Shell Nanomaterials. In *Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials*; Kumar, C. S. S. R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 243–285. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-38934-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-38934-4_6).
- (30) Sehested, J. Industrial and Scientific Directions of Methanol Catalyst Development. *J. Catal.* **2019**, 371, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.002>.
- (31) Palomino, R. M.; Ramírez, P. J.; Liu, Z.; Hamlyn, R.; Waluyo, I.; Mahapatra, M.; Orozco, I.; Hunt, A.; Simonovis, J. P.; Senanayake, S. D.; Rodriguez, J. A. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on ZnO/Cu(100) and ZnO/Cu(111) Catalysts: Role of Copper Structure and Metal–Oxide Interface in Methanol Synthesis. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122 (2), 794–800. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06901>.
- (32) Liao, F.; Huang, Y.; Ge, J.; Zheng, W.; Tedsree, K.; Collier, P.; Hong, X.; Tsang, S. C. Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials’ Interface in Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (9), 2162–2165. <https://doi.org/10.1002/anie.201007108>.
- (33) Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Stacchiola, D. J.; Senanayake, S. D.; White, M. G.; Chen, J. G. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol: Importance of Metal–Oxide and Metal–Carbide Interfaces in the Activation of CO<sub>2</sub>. *ACS Catal.* **2015**, 5 (11), 6696–6706. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01755>.
- (34) Aladjem, A.; Brandon, D. G.; Yahalom, J.; Zahavi, J. Electron-Beam Crystallization of Anodic Oxide Films. *Electrochimica Acta* **1970**, 15 (5), 663–671. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(70\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)90029-0).
- (35) Rauf, I. A.; Brown, L. M. In Situ Study of Amorphous to Crystalline Transition in Indium Oxide Thin Films Using Transmission Electron Microscopy. *Acta Metall. Mater.* **1994**, 42 (1), 57–64. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90048-5).
- (36) Li, Z.; Wang, Z. L.; Wang, Z. In Situ Tuning of Crystallization Pathways by Electron Beam Irradiation and Heating in Amorphous Bismuth Ferrite Films. *RSC Adv.* **2018**, 8 (42), 23522–23528. <https://doi.org/10.1039/C8RA02447B>.

- (37) Wang, C. M.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Engelhard, M. H.; Antony, J. J.; Qiang, Y. Electron Beam-Induced Thickening of the Protective Oxide Layer around Fe Nanoparticles. *Ultramicroscopy* **2007**, *108* (1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.03.002>.
- (38) Shi, M.; Kwon, H. S.; Peng, Z.; Elder, A.; Yang, H. Effects of Surface Chemistry on the Generation of Reactive Oxygen Species by Copper Nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 2157–2164. <https://doi.org/10.1021/nn300445d>.
- (39) Wei, C.; Liu, Q. Shape-, Size-, and Density-Tunable Synthesis and Optical Properties of Copper Nanoparticles. *CrystEngComm* **2017**, *19* (24), 3254–3262. <https://doi.org/10.1039/C7CE00750G>.
- (40) Liang, B.; Ma, J.; Su, X.; Yang, C.; Duan, H.; Zhou, H.; Deng, S.; Li, L.; Huang, Y. Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (21), 9030–9037. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01546>.
- (41) Biesinger, M. C. Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra: Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49* (13), 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>.
- (42) Yang, C.; Ko, B. H.; Hwang, S.; Liu, Z.; Yao, Y.; Luc, W.; Cui, M.; Malkani, A. S.; Li, T.; Wang, X.; Dai, J.; Xu, B.; Wang, G.; Su, D.; Jiao, F.; Hu, L. Overcoming Immiscibility toward Bimetallic Catalyst Library. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (17), eaaz6844. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz6844>.
- (43) Guo, H.; Chen, Y.; Cortie, M. B.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, X.; Peng, D.-L. Shape-Selective Formation of Monodisperse Copper Nanospheres and Nanocubes via Disproportionation Reaction Route and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (18), 9801–9808. <https://doi.org/10.1021/jp5014187>.
- (44) Yang, H.-J.; He, S.-Y.; Chen, H.-L.; Tuan, H.-Y. Monodisperse Copper Nanocubes: Synthesis, Self-Assembly, and Large-Area Dense-Packed Films. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1785–1793. <https://doi.org/10.1021/cm403098d>.
- (45) Zheng, P.; Tang, H.; Liu, B.; Kasani, S.; Huang, L.; Wu, N. Origin of Strong and Narrow Localized Surface Plasmon Resonance of Copper Nanocubes. *Nano Res.* **2019**, *12* (1), 63–68. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2178-6>.
- (46) Crane, C. C.; Wang, F.; Li, J.; Tao, J.; Zhu, Y.; Chen, J. Synthesis of Copper–Silica Core–Shell Nanostructures with Sharp and Stable Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (10), 5684–5692. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11891>.
- (47) Radi, A.; Pradhan, D.; Sohn, Y.; Leung, K. T. Nanoscale Shape and Size Control of Cubic, Cuboctahedral, and Octahedral Cu–Cu<sub>2</sub>O Core–Shell Nanoparticles on Si(100) by One-Step, Templateless, Capping-Agent-Free Electrodeposition. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1553–1560. <https://doi.org/10.1021/nn100023h>.
- (48) Xia, Y.; Halas, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **2005**, *30* (5), 338–348. <https://doi.org/10.1557/mrs2005.96>.
- (49) Amendola, V.; Meneghetti, M. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (11), 4277–4285. <https://doi.org/10.1021/jp8082425>.
- (50) Liao, J.; Zhang, Y.; Yu, W.; Xu, L.; Ge, C.; Liu, J.; Gu, N. Linear Aggregation of Gold Nanoparticles in Ethanol. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *223* (1–3), 177–183. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00156-0).
- (51) Vasudevan, J.; Johnson Jeyakumar, S.; Arunkumar, B.; Jothibas, M.; Muthuvel, A.; Vijayalakshmi, S. Optical and Magnetic Investigation of Cu Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Solid State Method. *Mater. Today Proc.* **2022**, *48*, 438–442. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.429>.
- (52) Harun, K.; Salleh, N. A.; Deghfel, B.; Yaakob, M. K.; Mohamad, A. A. DFT + U Calculations for Electronic, Structural, and Optical Properties of ZnO Wurtzite Structure: A Review. *Results Phys.* **2020**, *16*, 102829. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102829>.
- (53) Jiang, J.; Mu, Z.; Xing, H.; Wu, Q.; Yue, X.; Lin, Y. Insights into the Synergetic Effect for Enhanced UV/Visible-Light Activated Photodegradation Activity via Cu–ZnO Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *478*, 1037–1045. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.019>.
- (54) Rabbani, M.; Shokraiyani, J.; Rahimi, R.; Amrollahi, R. Comparison of Photocatalytic Activity of ZnO, Ag–ZnO, Cu–ZnO, Ag, Cu–ZnO and TPPS/ZnO for the Degradation of Methylene Blue under UV and Visible Light Irradiation. *Water Sci. Technol.* **2021**, *84* (7), 1813–1825. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.360>.
- (55) Jun, Y.; Choi, J.; Cheon, J. Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (21), 3414–3439. <https://doi.org/10.1002/anie.200503821>.
- (56) Garnweitner, G.; Niederberger, M. Organic Chemistry in Inorganic Nanomaterials Synthesis. *J Mater Chem* **2008**, *18* (11), 1171–1182. <https://doi.org/10.1039/B713775C>.

- (57) Frogneux, X.; Borondics, F.; Lefrançois, S.; D'Accriscio, F.; Sanchez, C.; Carencó, S. Surprisingly High Sensitivity of Copper Nanoparticles toward Coordinating Ligands: Consequences for the Hydride Reduction of Benzaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (19), 5073–5080. <https://doi.org/10.1039/C8CY01516C>.
- (58) Pesesse, A.; Carencó, S. Influence of the Copper Precursor on the Catalytic Transformation of Oleylamine during Cu Nanoparticle Synthesis. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (15), 5310–5320. <https://doi.org/10.1039/D1CY00639H>.

# Chapitre 4

---

## Réactivité des nanocatalyseurs : suivi *in situ* de la réaction d'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub>

---

*Dans ce chapitre, nous présentons une brève introduction concernant les composés d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> souvent retrouvés comme sous-produits lors de la synthèse du méthanol. Puis, nous présentons la préparation de nanocatalyseurs Cu@ZnONPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir de NPs de Cu de différentes cristallinités (SCPs et MTPs) et de différentes morphologies (cubiques et quasi-sphériques) dont les synthèses ont été développées dans ce travail de thèse (voir Chapitres II et III).*

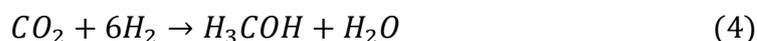
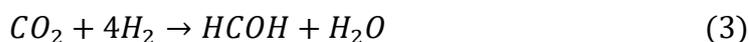
*L'activité catalytique des NPs Cu@ZnO est discutée en termes de sélectivité et de rendement mais également en fonction de la nature des surfaces cristallines des NPs de Cu et de l'abondance en sites interfaciaux Cu-ZnO. La stabilité thermique et le vieillissement de ces nanocatalyseurs sont étudiés, de même que leur évolution structurale après tests catalytiques.*



## 1. Hydrogénation du CO<sub>2</sub> et sélectivité

La capacité d'un catalyseur à favoriser, au cours d'une réaction, la production de certaines molécules au détriment d'autres définit sa sélectivité. L'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> peut aboutir à une large gamme de molécules. Ces molécules peuvent être divisées en deux catégories : i) les molécules comportant un seul atome de carbone (notées C<sub>1</sub>) et ii) les molécules comportant deux voire  $n$  atomes de carbone (C<sub>2</sub> ou C<sub>n</sub>,  $n > 2$ ).

Parmi les molécules C<sub>1</sub>, nous retrouvons le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (FA), le formaldéhyde (FAd), le méthanol (MeOH), et le méthane. Ces molécules sont obtenues via l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> selon les équations suivantes :<sup>1,2</sup>



La nature chimique du catalyseur, son caractère acide ou basique de Lewis, sa structure ou encore les paramètres physico-chimiques de la réaction tels que le rapport H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, influent grandement sur la sélectivité de la réaction.

Par exemple, l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en CO – la *reverse water gaz shift reaction*, r-WGSR en anglais, (*équation 1*) – est généralement réalisée avec des catalyseurs hétérogènes à base de cuivre, de nickel ou encore de rhodium.<sup>3-5</sup> L'obtention de rendements pouvant être qualifiés d'intéressants (limités d'un point de vue thermodynamique à ~ 15 % à 498 K),<sup>6</sup> reste difficile et nécessite des conditions de réaction coûteuses : des températures pouvant aller de 200 à 900 °C et des pressions jusqu'à 50 bar.<sup>3-5,7-9</sup> La sélectivité de la réaction reste donc difficile à contrôler dans ces conditions et le méthane constitue un sous-produit délicat à isoler du CO.<sup>1,10</sup> Pour la production de FA (*équation 2*), les catalyseurs de choix se composent généralement

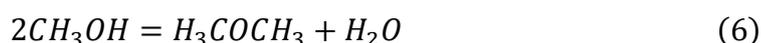
de nickel, de ruthénium, de palladium, d'or ou de cuivre.<sup>11-17</sup> L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en FA reste thermodynamiquement défavorable et l'utilisation de bases ou d'oxydes à caractère basique pour déprotoner l'acide formique comme moteur de la réaction, est nécessaire pour en améliorer les rendements et la sélectivité.<sup>18-20</sup> En ce qui concerne le procédé de méthanation du CO<sub>2</sub> (équation 5), il nécessite usuellement l'utilisation d'un catalyseur à base de nickel et des températures de l'ordre de 400 °C.<sup>1,21-26</sup> D'autres catalyseurs à base de cobalt, de cuivre de rhodium et de ruthénium sont aussi actifs pour la méthanation du CO<sub>2</sub>.<sup>27-33</sup>

En ce qui concerne la conversion du CO<sub>2</sub> en MeOH, elle s'appuie sur le catalyseur industriel de référence historiquement utilisé pour la fabrication du MeOH à partir de l'hydrogénation du CO : Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La réaction est par ailleurs réalisée avec des catalyseurs à base d'autres métaux de transition tels que l'or et le palladium notamment.<sup>4,34-49</sup>

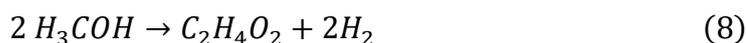
Ainsi, typiquement un même catalyseur peut amener la réaction à produire différents composés C<sub>1</sub>. Les pressions et températures de réaction vont permettre d'affiner la sélectivité des catalyseurs favorisant certains composés ou en empêchant la formation d'autres sous-produits, au même titre que l'ajout de composés promoteurs tels que les oxydes de Zn, Cr, Mg, Ca, Si, Zr et In.<sup>1,2,34</sup>

Par ailleurs, ces mêmes catalyseurs peuvent favoriser ou inhiber la production de composés C<sub>2</sub> ou C<sub>n</sub>. Parmi les composés C<sub>2</sub> généralement rapportés comme sous-produits d'hydrogénation, nous pouvons citer le diméthyléther (DME), le formiate de méthyle (MF) ou encore l'éthanol (EtOH).

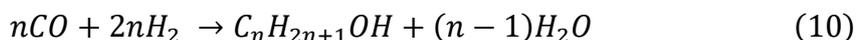
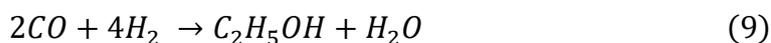
Le DME est produit par la déshydratation du MeOH selon l'équation 6, cette réaction est exothermique et réversible. Selon la nature du catalyseur, la réaction de déshydratation du MeOH en DME peut se produire entre 200 et 300 °C et à des pressions de l'ordre de 20 bar. Cette conversion est, par ailleurs, favorisée par des composés promoteurs à caractère acide tels que l'alumine.<sup>1,50,36</sup>



De la même manière, le MF est un composé C<sub>2</sub> dérivé du MeOH. Il est généralement produit soit i) par la réaction d'estérification du MeOH et du FA, (équation 7), réaction favorisée en présence d'acide ou de composé promoteur à caractère acide,<sup>51-54</sup> soit ii) par déshydrogénation du MeOH (équation 8).<sup>52-56</sup>



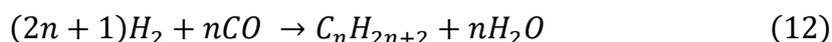
L'éthanol, pouvant être produit par l'hydratation de l'éthylène ou l'hydrogénation de CO (*équation 9*, et *équation 10* pour l'hydrogénation de CO et des alcools supérieurs), est favorisée par l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles supportés comme l'iridium, le rhodium, l'or, le palladium ou le platine en présence de composés promoteurs d'alcalins, de fer ou encore de vanadium.<sup>1,57-68</sup> Les catalyseurs à base de cuivre permettent aussi la conversion du CO et de MeOH en EtOH.<sup>1</sup>



En effet, la formation d'EtOH par hydrogénation se traduit dans les faits par des couplages C-C entre MeOH et CO (*équation 11*), ce qui fait de l'EtOH un sous-produit commun de la synthèse de MeOH.<sup>55,68-70</sup>



Enfin, les alcanes ou hydrocarbures supérieurs sont généralement produits à l'échelle industrielle par hydrogénation selon le procédé de Fischer-Tropsch à partir de CO et H<sub>2</sub> avec des catalyseurs de fer et de cobalt (*équation 12*).<sup>71,72</sup>



La synthèse d'hydrocarbures supérieurs est par ailleurs fortement favorisée par des catalyseurs à base de cuivre via leur formation à partir du MeOH à l'instar des alcools supérieurs.<sup>1,57,73</sup>

Ainsi, les composés évoqués ci-dessus constituent l'ensemble des composés pouvant être produits au cours de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en , ce qui nous permettra de discuter de la sélectivité de nos nanocatalyseurs (NCs).

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons la préparation des NCs Cu@ZnO NPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des NPs décrites dans les *Chapitres 2 et 3*, ainsi que la réalisation de premiers tests catalytiques.

## 2. Préparation des nanocatalyseurs Cu@ZnO NPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.1. Préparation du support alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Afin de préparer les NCs à base des NPs Cu@ZnO, ces dernières sont déposées sur un support d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'alumine utilisée, provenant du fournisseur Merck, est une nano-poudre de phase alumine- $\gamma$  avec une surface spécifique supérieure à 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La poudre d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est étuvée sous vide à 320 °C durant deux heures afin d'éliminer l'eau adsorbée et de déshydroxyler les hydroxydes de surface formés lors de l'exposition de l'oxyde à l'humidité ambiante. Cette étape d'étuvage permet également, comme le montre la *figure 4.1*, le reconditionnement de l'alumine et d'augmenter la surface d'alumine exposée et disponible pour la dispersion des NPs.

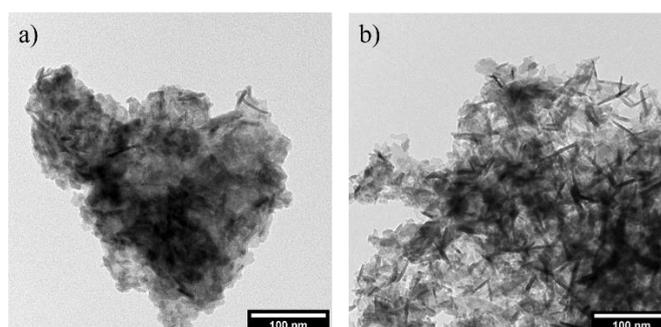


Figure 4. 1 : Images MET (a) avant et (b) après étuvage de l'alumine.

### 2.2. Élaboration des nanocatalyseurs

Les trois NCs étudiés par la suite sont préparés par ajout direct des NPs à l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les différentes NPs utilisées sont décrites dans le *tableau 4.1* suivant :

Tableau 4. 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques structurales des NPs utilisées pour l'élaboration des trois NCs étudiés.

NC	Morphologie des germes	Taille des germes	Nombre de NPs de ZnO par NPs de Cu
Cu <sub>Cb</sub> @ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cubique	41,1 ± 6,4 nm	multiples
Cu <sub>Sph</sub> @ZnO <sup>1</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	quasi-sphérique	38,1 ± 6,2 nm	1
Cu <sub>Sph</sub> @ZnO <sup>2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	quasi-sphérique	39,8 ± 5,6 nm	multiples

Afin d'obtenir une charge minimale en catalyseur de l'ordre de 10 % en masse, 20 mg de NPs dispersées dans le chloroforme sont ajoutés à 180 mg d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

solubilisés dans 2 ml d'EtOH.

Les solutions obtenues sont séchées sous vide primaire durant 48 heures au cours desquelles les solutions sont homogénéisées toutes les 12 heures à l'aide d'ultrasons pour pallier la décantation des NPs et assurer leur incorporation dans l'alumine. Les images MET des poudres obtenues sont présentées en *figure 4.2*.

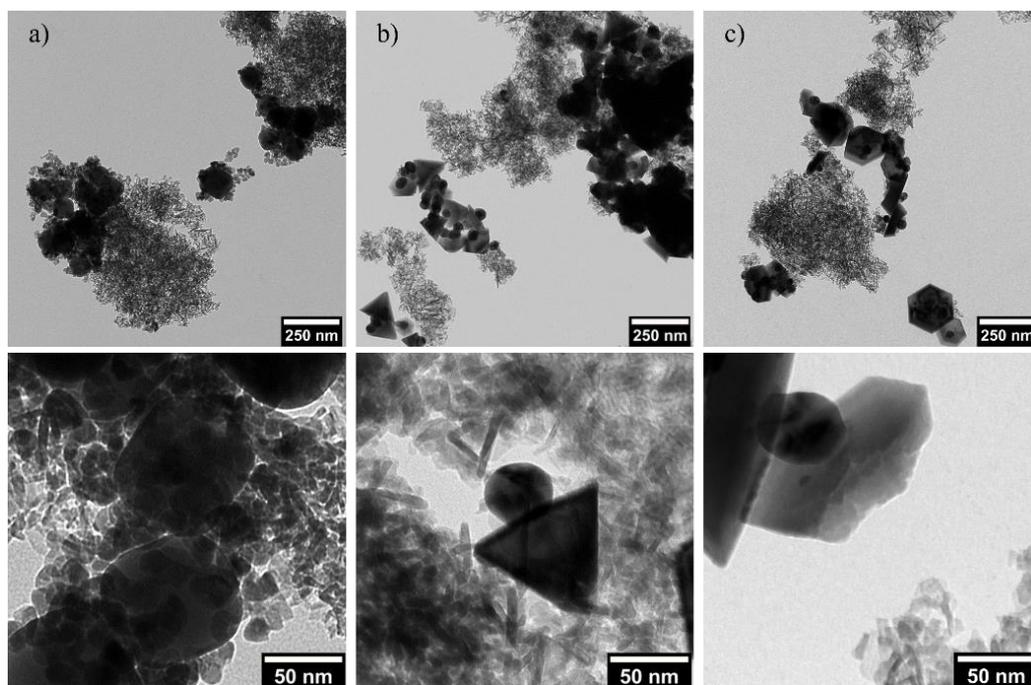


Figure 4. 2 : Images MET faible et fort grossissement des NCs élaborés à partir des NPs (a) CuCb@ZnO (b) CuSph@ZnO<sup>1</sup> et (c) CuSph@ZnO<sup>2</sup>

La charge en catalyseur pour l'ensemble des NCs étudiés est par la suite déterminée par la microanalyse X (EDX) associée au MEB (voir *tableau 4.2* ci-dessous). Les concentrations élémentaires sont moyennées sur quatre mesures pour chaque échantillon afin de s'assurer de leur homogénéité et la dispersions des NPs sur l'alumine.

Tableau 4. 2 : Compositions massiques élémentaires des NCs Cu@ZnONPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exprimées en pourcentages massiques(± 1 %).

Concentrations	Al	O	Cu	Zn
CuCb@ZnO	60	28	8	4
CuSph@ZnO <sup>1</sup>	58	26	11	4
CuSph@ZnO <sup>2</sup>	60	27	9	4

### 2.2.1. Caractérisation par XPS des ligands à la surface des nanoparticules Cu@ZnO

Les ligands utilisés lors de l'élaboration des NPs de Cu@ZnO afin de contrôler leur cristallinité, leur forme et leur taille, peuvent jouer un rôle critique et préjudiciable au cours des réactions catalytiques. Soit en occupant des sites actifs rendus indisponibles à la surface des NPs ou en inhibant la diffusion des réactifs à la surface des NPs par encombrement stérique. Inversement, ils peuvent aussi avoir un impact bénéfique en influençant, par exemple, la stéréosélectivité des réactions.<sup>74</sup> Ainsi, la caractérisation des ligands de surfaces est nécessaire pour la compréhension des propriétés catalytiques des NCs élaborés par voie colloïdale.

Nous avons caractérisé par spectroscopie XPS les NPs Cu@ZnO obtenues à partir de germes de Cu cubiques ou quasi-sphériques. La *figure 4.3* présente les spectres des niveaux de cœurs N 1s, P 2p et Br 3d obtenus pour ces NPs ainsi que ceux des germes de Cu correspondants. Nous constatons que l'OLA est conservée à la surface du cuivre sur les NPs Cu<sub>(Sph/Cb)</sub>@ZnO, avec la présence simultanée de différentes contributions de fonction amines libres, adsorbées et hydrogénées. Nous observons également la présence d'un pic au niveau de cœur P 2p, attribuable à la présence de phosphines dues aux ligands TOP à la surface des domaines de ZnO. Dans les cas des NPs Cu<sub>Cb</sub>@ZnO uniquement, nous notons aussi la présence de bromure à la surface issu du précurseur CuBr.

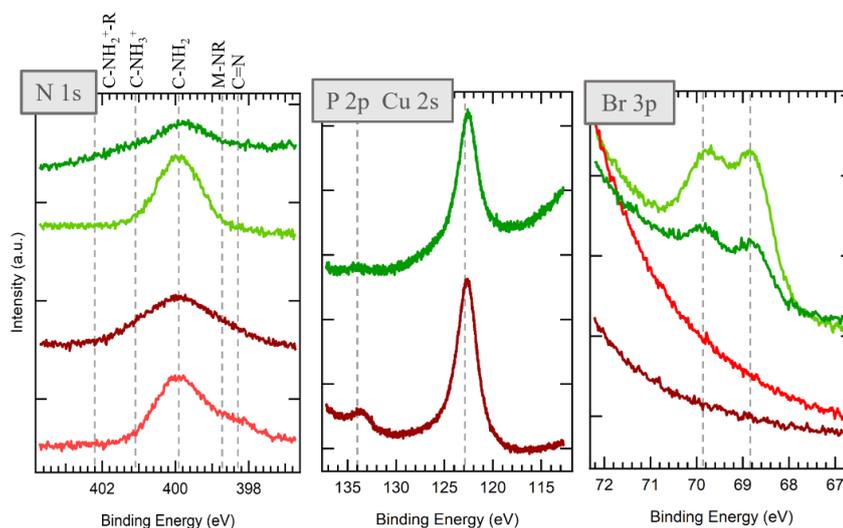


Figure 4. 3 : Spectres XPS des niveaux de cœur N 1s et P 2p des germes (cubiques : courbe verte ; quasi-sphériques : rouge) et des NPs de Cu@ZnO (cubiques : vert foncé ; quasi-sphérique : rouge foncé). Les  $E_L$  indiquées pour N 1s correspondent à 398,3 ; 398,7 ; 399,9 ; 401,1 et 402,1 eV et sont attribuées respectivement aux environnements C=N, <sup>75-78</sup> RN-M, C-NH<sub>2</sub>, <sup>79-82</sup> C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> <sup>83-94</sup> et C-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-R.<sup>95-97</sup> Les pics présents à  $E_L = 123$  eV et 134 eV correspondent aux niveaux de cœur de Cu 2s et P 2p, et sont attribuables au Cu métallique pour le premier et à la présence de TOP à la surface des NPs de ZnO pour le second.<sup>98</sup> Les pics présents aux  $E_L = 68,8$  eV et 69,9 eV correspondent au doublet du niveaux de cœur 3d<sub>5/2</sub> et 3d<sub>3/2</sub> et sont attribuables aux ions bromures Br<sup>-</sup>.<sup>99-105</sup>

### 2.2.2. Vieillessement des NPs en présence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La stabilité structurale des NPs supportées par l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours du temps est ici étudiée. La *figure 4.4* présente les images MET du NC Cu<sub>Cb</sub>@ZnO NPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fraîchement élaboré et 5 mois après sa préparation et conservation en solution dans l'EtOH et sous atmosphère inerte. Les NPs de Cu conservent leur morphologie cubique. Le contraste et la structure apparente de leur surface restent inchangés. Ceci montre la stabilité chimique des NPs de Cu. Elles ne s'oxydent pas malgré la présence des oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO et de l'EtOH.

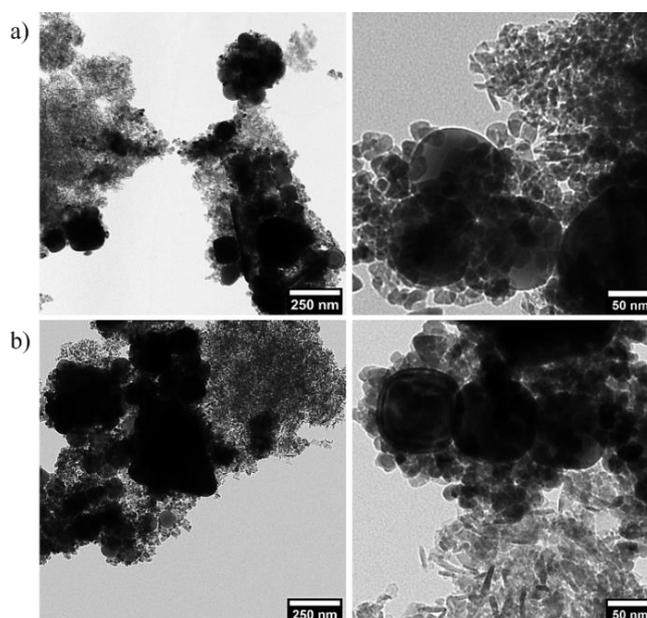


Figure 4. 4 : Images MET faible et fort grossissement du NC Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) fraîchement préparé et (b) après 5 mois conservé dans l'EtOH en atmosphère inerte.

### 2.2.3. Stabilité thermique des nanoparticules

Nous avons également étudié la stabilité thermique des NPs de Cu au sein du NC Cu<sub>Cb</sub>@ZnO NPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour ce faire, le NC dispersé dans l'EtOH est déposé sur une grille de microscopie couverte d'un film de carbone. Le dépôt est alors chauffé sous azote à une température variant entre 100 °C et 300 °C et est observé par MET (voir *figure 4.5*). Pour une température de chauffage variant entre 100 °C et 250 °C, nous observons de façon générale la conservation de la morphologie des NPs de Cu et de la structure des domaines de ZnO autour de ces dernières. Néanmoins, il est possible de noter également une très faible proportion de NPs de Cu en contact entre elles, tout en conservant leur morphologie individuelle ; mettant en évidence un début de coalescence qui prend place à plus haute température (*cf. figure 4.6*). A 300 °C, les

NPs de Cu cubiques sont complètement coalescées.

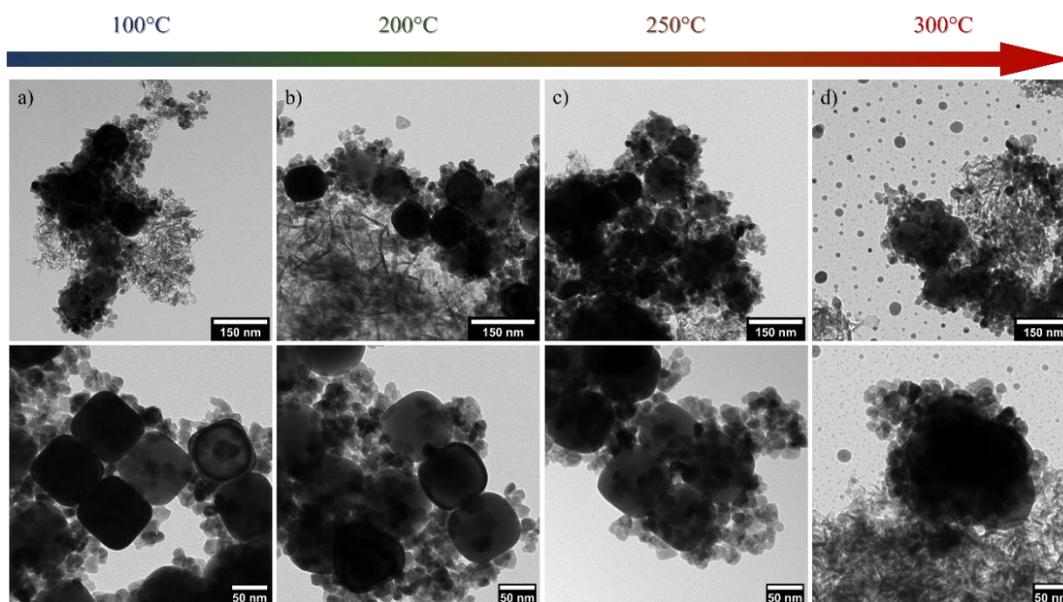


Figure 4. 5 : Images MET faible et fort grossissement du NC  $Cu_{Cb}@ZnO/Al_2O_3$  après chauffage sous  $N_2$  à (a) 100 °C, (b) 200 °C (c) 250 °C et (d) 300 °C.

En plus de la coalescence des NPs de Cu à 300 °C, nous observons la formation d'une population de petites NPs de Cu. Ce phénomène de redispersion de NPs a déjà été observé dans le cas de NPs d'or supportées sur alumine.<sup>106</sup> Goguet et al,<sup>107</sup> rapportent la redispersion de NPs d'or supportées sur carbone,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  dans les conditions de carbonylation du MeOH. La présence d'iodure est présentée comme jouant un rôle crucial dans l'oxydation de  $Au^0$  en  $Au^+$  et dans la stabilisation des clusters formés à partir des ions  $Au^+$ .<sup>106,108-110</sup>

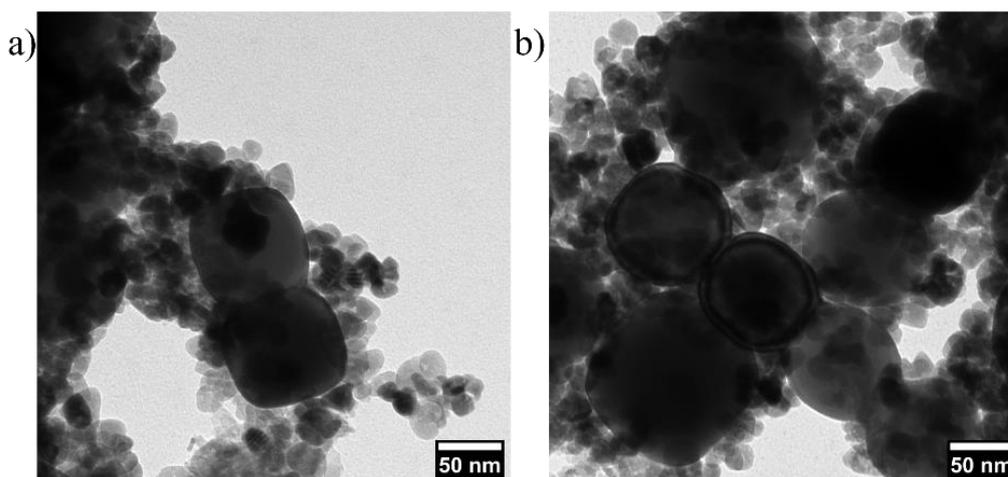


Figure 4. 6 : Clichés MET de NPs de  $Cu_{Cb}@ZnO$  en contact à (a) 200 °C et (b) 250 °C

Similairement, Romero-Sarria *et al*,<sup>111</sup> décrivent la formations d'espèces  $[Au(CO)_2]^+$  lors de la réaction d'oxydation du CO qui participent à la formation de

clusters et de petites NPs métalliques à la suite de leur réduction. Ce phénomène de redispersion, activé à haute température, a aussi été rapporté dans la littérature pour le platine, le rhodium le palladium ainsi que pour l'argent.<sup>112-115</sup>

Ainsi, les petites NPs de Cu observables à 300 °C (*figure 4.5-d*) sont probablement dues à un phénomène similaire d'oxydation des NPs de cuivre à haute température par les ligands présents autour de celles-ci. Les ions de cuivre peuvent ainsi former des clusters et des nuclei métalliques à la suite de leur réduction. Nous observons aussi l'apparition de cette population dans le cas des NCs Cu<sub>Sph</sub>@ZnO chauffés à 300 °C qui ne présentent pas d'halogénures à la surface des NPs (illustrés plus bas dans la *partie 3.4, figure 4.14*). Ceci semble indiquer que les halogénures ne sont pas nécessaires à l'oxydation de Cu<sup>0</sup>.

### **3. Tests catalytiques pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>**

Les tests catalytiques présentés ci-après sont réalisés en collaboration à l'IRCELYON avec Dr. Laurent Piccolo (équipe Catalyse Hétérogène pour la Transition Énergétique (CATREN)) et Dr. Franck Morfin (équipe Ingénierie, du matériau au réacteur (ING)).

#### **3.1. Présentation du montage expérimental**

Les tests catalytiques sont effectués sur un montage, dont le schéma est présenté en *figure 4.7*, équipé avec :

- un réacteur qui se compose d'un tube en acier inoxydable avec un diamètre interne de 7 mm au sein duquel sont placés les catalyseurs retenus grâce à un fritté placé au bout du tube ;
- un four tubulaire au sein duquel est placé le réacteur dans lequel un thermocouple est inséré au préalable. Le four peut être chauffé jusqu'à 700 °C ;
- un circuit de gaz constitué de différentes lignes (dont CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et Ar ; ces deux derniers permettant la purification des lignes ainsi que leur utilisation comme gaz neutre vecteur). Les flux de gaz réactifs sont contrôlés par des débitmètres massiques de chez Brooks Instrument. La pression de gaz au sein du réacteur est régulée avec un contrôleur PID ER5000 de chez Tescom et;

- un micro-chromatographe en phase gaz en sortie du réacteur  $\mu$ GC Fusion Inficon. Ce  $\mu$ GC est équipé de deux modules permettant l'analyse et la séparation des composés.

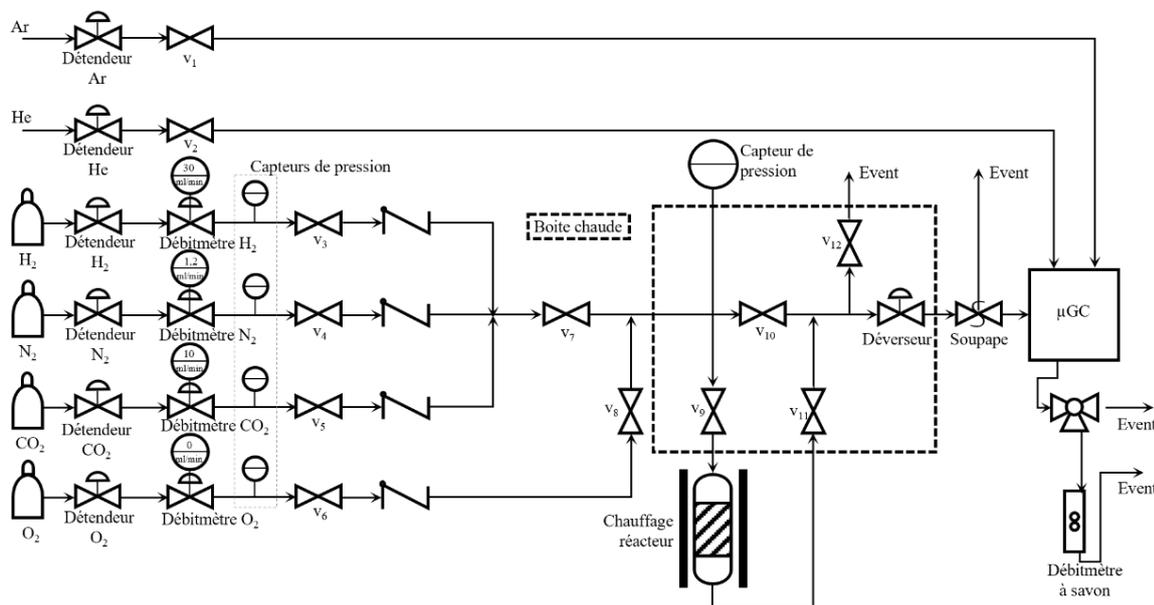


Figure 4. 7 : Schéma du montage expérimental utilisé lors des tests catalytiques comprenant le circuit de gaz, l'enceinte du réacteur équipée d'un chauffage tubulaire et une boîte chaude inhibant la condensation des gaz en sortie du réacteur jusqu'à leur détection par le  $\mu$ GC.

### 3.2. Description des tests catalytiques

#### 3.2.1. Méthode d'acquisition des données

Au cours d'un test typique, environ 200 mg de catalyseur sont introduits dans le réacteur et aucun prétraitement n'est effectué pour conserver l'intégrité structurale des NPs. Après la purge du réacteur sous  $N_2$  pour éliminer toute trace d'oxygène, les gaz réactionnels sont introduits avec des débits de  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pour  $H_2$ ,  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pour  $CO_2$  et  $1,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pour  $N_2$  et une pression totale de  $P_{\text{tot}} = 31 \text{ bar}$ .

Une fois la pression de réaction atteinte et stabilisée, la température du réacteur est augmentée jusqu'à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $1^\circ \text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Deux cycles de montée et descente en température sont effectués, comme décrit sur la figure 4.8, de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  avec des rampes de température de  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Une fois la température de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  atteinte à la suite du second cycle, la température est abaissée jusqu'à température ambiante avec de nouveau une rampe de

1°C.min<sup>-1</sup>. Un chromatogramme des gaz en sortie du réacteur est enregistré en moyenne toutes les 7 minutes.

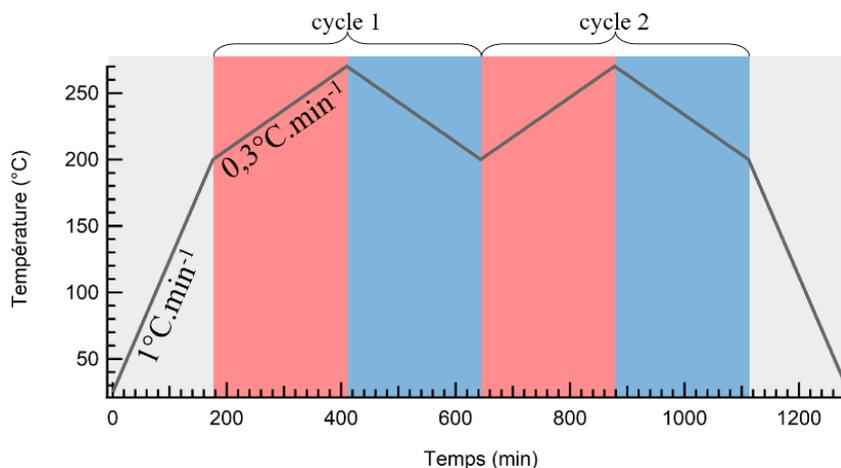


Figure 4. 8 : Schéma du profil de température suivi au cours des tests catalytiques, les zones grises correspondent à la montée et descente en température entre 0 et 200 °C avec une rampe de 1 °C.min<sup>-1</sup> ; les zones rouges et bleues correspondent respectivement aux montées et descentes en température dans la gamme de température de 200 à 270 °C avec des rampes de 0,3 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.2. Calcul de la conversion, de la sélectivité et du rendement

L'analyse des chromatogrammes permet l'identification des différents composés produits en fonction de leur temps de rétention et est basée sur une référence interne propre à la colonne du µGC. L'utilisation de courbes d'étalonnage réalisées au préalable pour chaque molécule – prenant en compte à la fois les concentrations et les facteurs de sensibilité – permet de calculer les concentrations et les débits sortant pour chaque molécule analysée. Une fois les débits sortants calculés, il est alors possible de calculer la conversion du CO<sub>2</sub> pouvant être exprimée comme suit :

$$\chi_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}^{in} - D_{CO_2}^{out}}{D_{CO_2}^{in}} \quad (13)$$

avec :

- $\chi_{CO_2}$  correspondant à la conversion du CO<sub>2</sub> ;
- $D_{CO_2}^{in}$  et  $D_{CO_2}^{out}$  correspondant respectivement aux débits entrants et sortants de CO<sub>2</sub> exprimés en Nml.min<sup>-1</sup>, ml normalisés aux conditions normales de température et pression (CNTP 0 °C, 1 bar).

Cette équation peut être réexprimée en fonction de la somme des débits sortants des différents produits carbonés d'hydrogénation  $i$  selon l'équation 14 :

$$\chi_{CO_2} = \frac{\sum n_i D_i^{out}}{D_{CO_2}^{in}} \quad (14)$$

avec :

- $D_i^{out}$  débit sortant du composé  $i$  ;
- $n_i$  nombre de molécules de  $CO_2$  consommées par la formation du composé  $i$ .

La sélectivité  $\sigma_i$  (en %) d'un composé  $i$  peut être exprimée quant à elle par le rapport de son débit sortant sur le débit sortant total comme exprimé par l'équation 15 :

$$\sigma_i = \frac{n_i D_i^{out}}{\sum n_i D_i^{out}} \quad (15)$$

Ainsi, le rendement  $\eta_i$  du composé  $i$  est défini par le produit de sa sélectivité  $\sigma_i$  par la conversion en  $\chi_{CO_2}$  comme suit :

$$\eta_i = \sigma_i \times \chi_{CO_2} \quad (16)$$

L'ensemble de ces trois grandeurs est exprimé par la suite en pourcentages.

### 3.3. Tests catalytiques

Les résultats des tests d'hydrogénation du  $CO_2$  réalisés sur les poudres de NCs – dans les conditions définies précédemment dans la *partie 3.2.1* – sont présentés dans la *figure 4.9*.

Les trois échantillons présentent des taux de conversion du  $CO_2$  très faibles – avec des maximums de (a) 0,5 % ; (b) 0,42 % ; (c) 1,0 %, *cf. figure 4.9* axes bleus – comparés aux catalyseurs industriels qui mènent à des taux de conversion de l'ordre de 25 à 35 %.<sup>1,2,34</sup> Ces derniers sont cependant plus concentrés en phase active avec 50 à 60 % en masse de Cu, 30 à 40 % de ZnO et généralement seulement 10 % d' $Al_2O_3$ .<sup>34,116,117</sup> La comparaison directe de l'activité de nos NCs et des catalyseurs rapportés dans la littérature,<sup>118-127</sup> nécessite la connaissance de grandeurs caractéristiques tels que leurs surfaces spécifiques et la concentration en centres actifs.

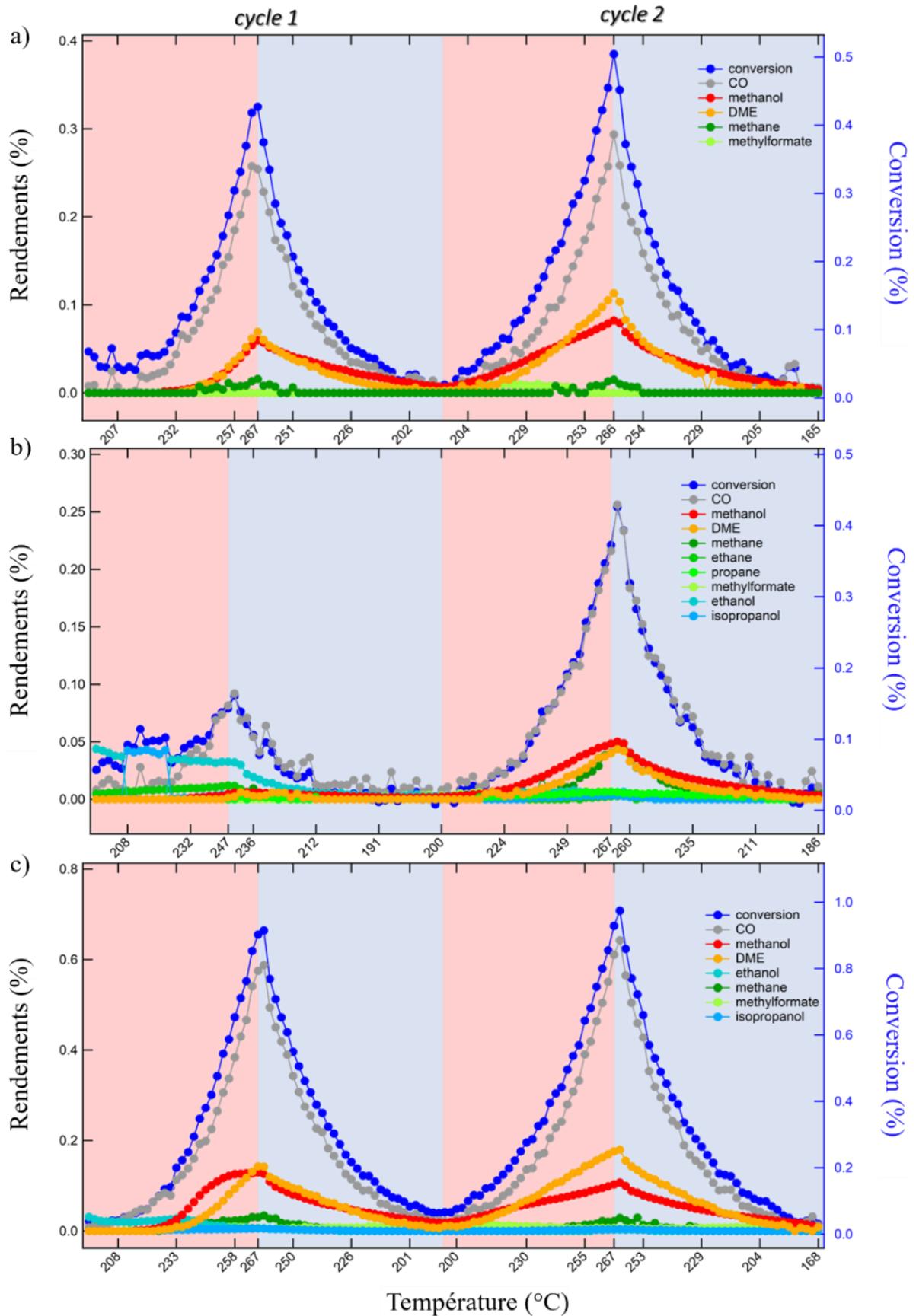


Figure 4. 9 : Graphiques présentant les taux de conversion du CO<sub>2</sub> (axe droit bleu, en %) et rendements (axe gauche noir, en %) des différents produits en fonction de la température pour les NCs : (a)  $Cu_{Cb}@ZnO/Al_2O_3$ , (b)  $Cu_{Sph}@ZnO^1/Al_2O_3$  et (c)  $Cu_{Sph}@ZnO^2/Al_2O_3$ .

Nous n'avons à ce jour pas accès à ces grandeurs. En effet, bien que les NPs de Cu soient suffisamment homogènes pour en calculer théoriquement leur surface spécifique, ce n'est pas le cas pour les domaines de ZnO. Ce qui rend d'autant plus difficile la détermination et quantification des sites de contact Cu–ZnO. De plus, les NPs étant préparées par voie colloïdale, les ligands (OLA, Br et TOP selon les NPs) présents à la surface peuvent occuper des sites de surface et les rendre inactifs pour la catalyse. Ainsi nous discutons par la suite de la réactivité des NPs d'un point de vue qualitatif principalement. Nous notons que lors du premier cycle les températures atteintes ne sont pas comparables pour les trois NCs, en particulier dans le cas du NC  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^1/\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 4.9-b). Par conséquent, nous nous intéressons ci-après aux résultats obtenus lors du second cycle dont la température est reproduite pour tous les NCs étudiés.

À ce titre, le tableau 4.3 présente l'ensemble des molécules formées lors de la réaction d'hydrogénation sur les trois NCs  $\text{Cu}@ZnO/\text{Al}_2\text{O}_3$  durant le second cycle.

Tableau 4.3 : Molécules produites lors du second cycle du test catalytique pour chaque NC

NCs	CO	MeOH	DME	CH <sub>4</sub>	Ethane	Propane	MF	EtOH	i-PrOH
$\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO$	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗
$\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^1$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2$	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓

Les molécules détectées sont les sous-produits attendus dans le cas de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, présentées en début du chapitre (CO, MeOH, CH<sub>4</sub>, MF, et EtOH), ainsi que parmi les hydrocarbures et alcools supérieurs : l'éthane, le propane et l'iso-propanol (i-PrOH). L'ensemble de ces molécules a été détecté pour  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^1/\text{Al}_2\text{O}_3$  tandis que pour  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'éthane et le propane ne sont pas détectés. Le NC  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO/\text{Al}_2\text{O}_3$  apparaît davantage sélectif car seuls CO, MeOH, DME, MF et le méthane sont produits.

La figure 4.10 renseigne les proportions des débits sortants de chaque molécule produite intégrées sur la durée totale du second cycle de température. Toujours dans le cas du NC  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO/\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 4.10-a), la sélectivité en MeOH et DME (ce dernier étant généralement comptabilisé avec MeOH étant donné qu'il est issu de sa déshydratation) atteint 38,3 % tandis qu'elle est respectivement de 22,4 % et 30,7 %

pour les NCs Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette sélectivité significativement plus élevée pour Cu<sub>Cb</sub>@ZnO peut être liée à la nature des faces cristallines (100) prédominantes dans les NPs de Cu de forme cubique alors que les faces cristallines (111) sont prédominantes dans le cas des NPs quasi-sphériques.

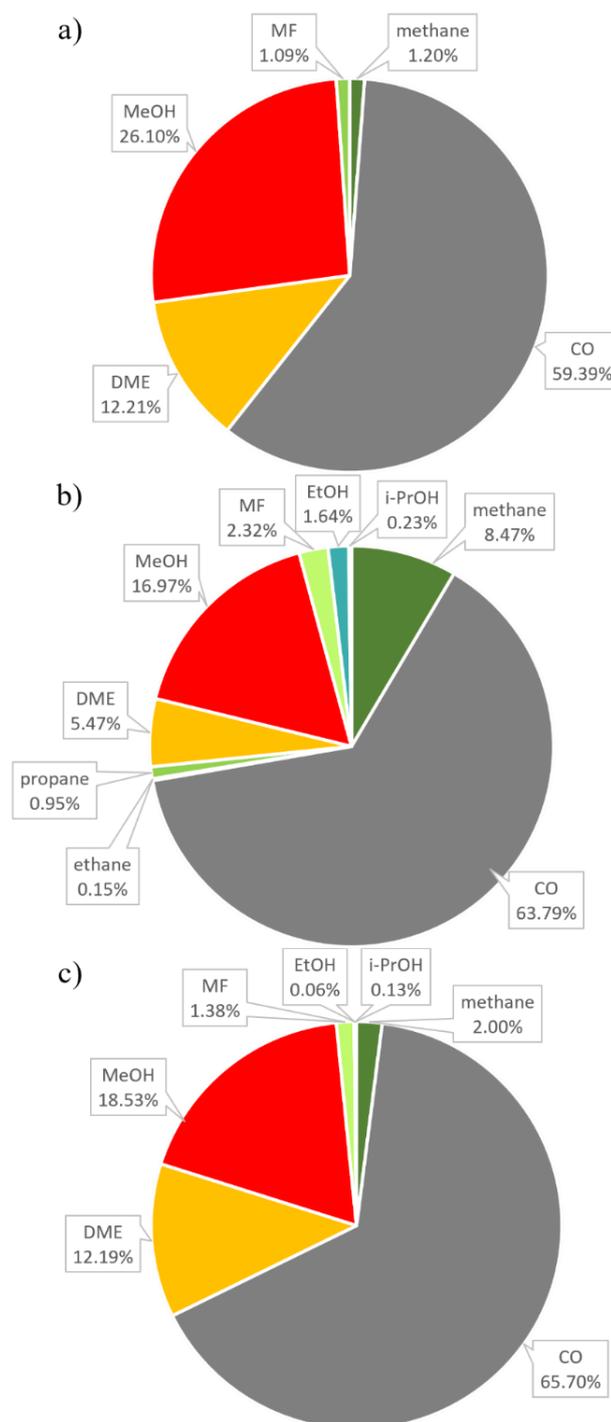


Figure 4. 10 : Diagrammes circulaires des proportions en différents produits d'hydrogénation exprimés en % produits au cours du second cycle sur les NCs (a) Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (c) Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En effet, le CO – intermédiaire réactionnel dans la formation de MeOH par la réaction de r-WGS – est plus faiblement stabilisé par les faces (100) comparé aux faces (111) qui offrent une densité d’atomes plus favorable à l’adsorption de CO. Ce dernier étant moins stabilisé sur les faces (100), sa transformation en un autre composé est facilitée par une barrière d’énergie moins élevée que sur les faces (111).<sup>128</sup>

Par ailleurs, la sélectivité du NC  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/Al_2O_3$  en MeOH+DME s’avère aussi plus importante qu’avec  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^1/Al_2O_3$ . Or, ces deux NCs présentent des caractéristiques structurales liées aux NPs de Cu similaires : même morphologie, même nature de faces cristallines exposées et tailles similaires. Leur différence réside dans le nombre d’interfaces Cu-ZnO plus important dans le cas de  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/Al_2O_3$ . Ces résultats mettent clairement en évidence le rôle synergique des sites interfaciaux Cu-ZnO dans le contrôle de la sélectivité de la réaction d’hydrogénation.<sup>118</sup>

Lorsque nous nous intéressons plus en détail à l’évolution de l’activité des NCs en fonction de la température – *figures 4.9 et 4.11* – nous observons une augmentation de la conversion en  $CO_2$  et autrement dit du rendement global de la réaction. Nous constatons des tendances communes aux trois NCs en ce qui concerne les rendements des cinq principales molécules produites, CO, MeOH, DME, MF et méthane présentées en *figure 4.11*. Ces tendances sont les suivantes :

- i) Forte augmentation des rendements en CO ;
- ii) Augmentation continue des rendements en DME ;
- iii) Augmentation régulière du rendement en MeOH entre 200 et 240 °C suivie d’une augmentation plus faible entre 240 et 270 °C, la différence de régime s’opérant davantage vers 250 °C pour  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^1/Al_2O_3$  ;
- iv) Augmentation des rendements en méthane à partir de 230 -240 °C.

Pour le MF, différents comportements selon les NCs sont observés : i) une diminution du rendement vers 220 °C et disparition de la contribution vers 250 °C pour  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO/Al_2O_3$  et  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/Al_2O_3$  ; ii) une diminution du rendement vers 240 °C mais conservation de faibles rendements encore jusqu’à 270 °C pour  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^1/Al_2O_3$ . La forte augmentation des rendements de CO concomitante au ralentissement de la production de MeOH entre 240 et 250 °C est liée au fait que l’énergie libre de la réaction de r-WGS devient inférieure à l’énergie libre de la réaction d’hydrogénation du  $CO_2$  en méthanol.<sup>34</sup> De plus, la sélectivité en CO dépasse

la sélectivité en MeOH à partir de 250 °C (pour une pression de réaction de 30 bar à un rapport molaire de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 3:1).<sup>10,34,129,130</sup>

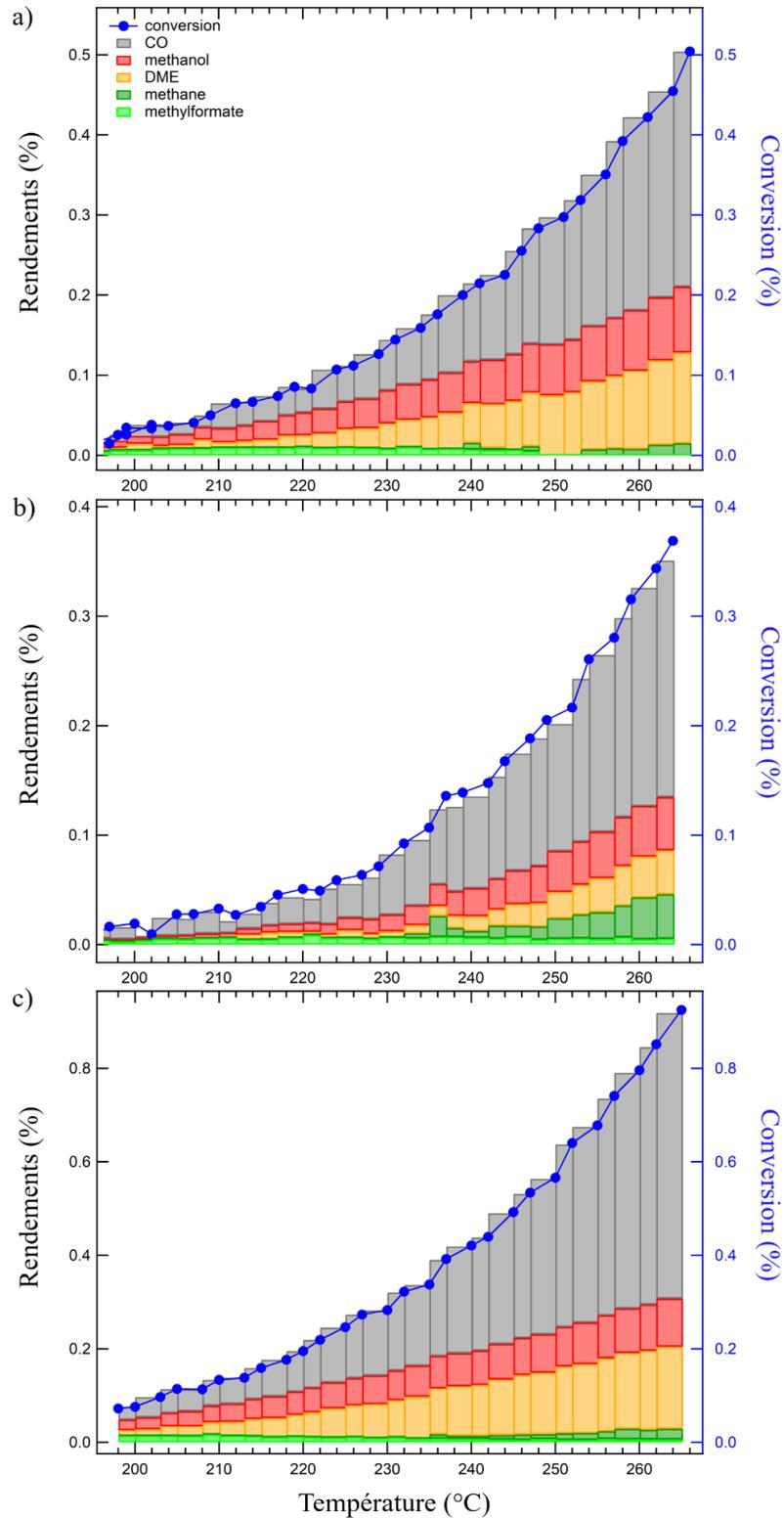


Figure 4. 11 : Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> et des rendements (en %) de CO, MeOH, DME, MF et méthane en fonction de la température, lors de la montée en température du second cycle catalytique pour les NCs (a) Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (c) Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, la favorisation du chemin de réaction r-WGSR à plus haute température permet aussi la méthanation du  $\text{CO}_2$  – comme l’illustre la *figure 4.12* – qui peut se produire par l’hydrogénation du  $\text{CO}$  à la surface du  $\text{Cu}$ , ce qui est en accord avec l’augmentation du rendement en  $\text{CH}_4$  observée pour les 3 NCs au-delà de  $240^\circ\text{C}$ . De plus, la production de  $\text{CH}_4$  est particulièrement plus élevée pour le NC  $\text{Cu}_{\text{Sph}}/\text{ZnO}^1/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (*figure 4.11-c*). Ce résultat peut être attribué à un nombre de sites de  $\text{Cu}$  disponibles plus élevés pour la méthanation du fait d’un nombre d’interfaces  $\text{Cu-ZnO}$  moins important que pour les deux autres NCs. <sup>118,131</sup>

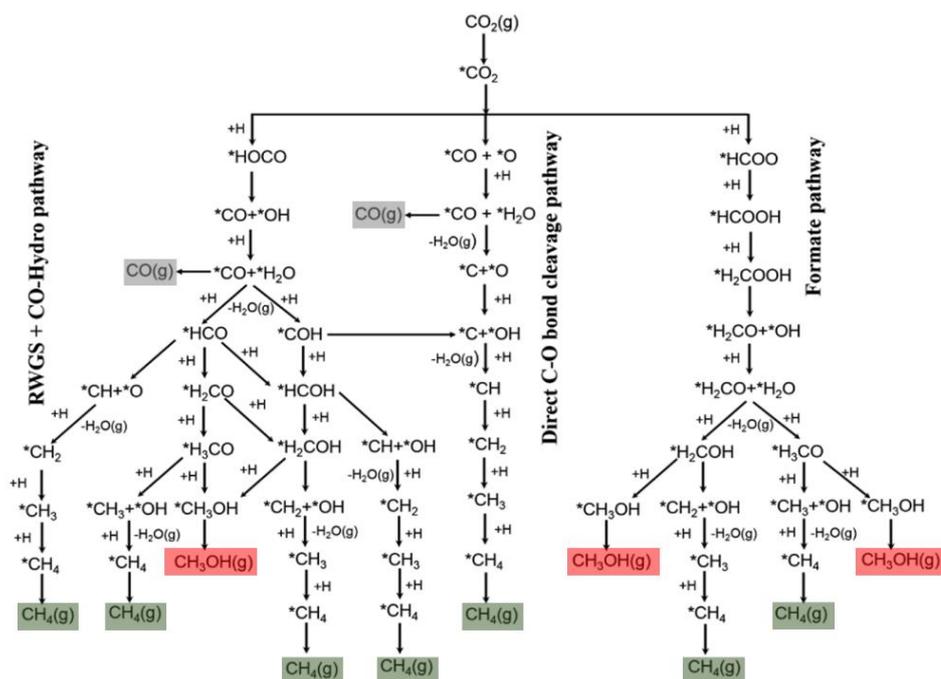


Figure 4. 12 : Schéma des mécanismes possibles pour la conversion de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ ,  $\text{MeOH}$  et  $\text{CH}_4$  par la réaction de r-WGS, la réaction de méthanation directe et le chemin formiate associé à la synthèse du  $\text{MeOH}$ . Les espèces annotées avec un astérisque correspondent aux espèces adsorbées. Figure issue de la référence.<sup>118</sup>

La plus faible augmentation de  $\text{MeOH}$  à partir de  $240\text{-}250^\circ\text{C}$  est également liée à sa conversion en DME, dont la formation sur les NCs supportés par l’ $\text{Al}_2\text{O}_3$  est rapportée comme étant favorisée à partir de  $240^\circ\text{C}$ .<sup>50,132,133</sup>

La comparaison des résultats obtenus pour les différents NCs en termes de rendement et de sélectivité en fonction de la température reste délicate étant donné leurs différences d’activités, donnant lieu à de nombreux et variables sous-produits de réaction. Pour faciliter la comparaison des activités, la *figure 4.13* présente les sélectivités des cinq principaux produits en fonction du taux de conversion de  $\text{CO}_2$  pour les trois NCs au cours du second cycle catalytique.

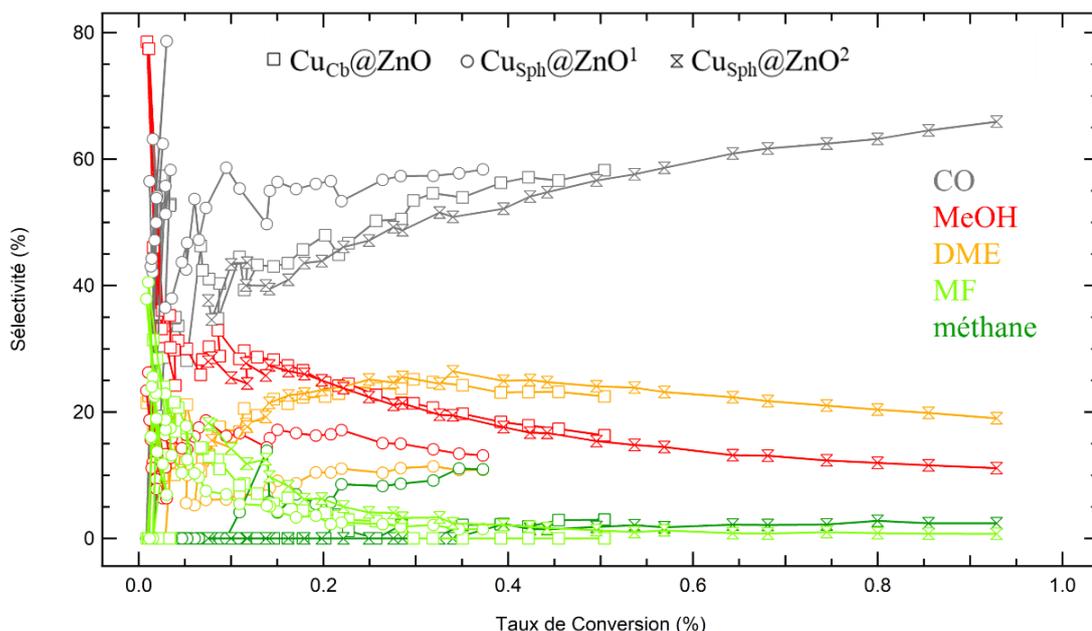


Figure 4. 13 : Évolution des sélectivités en CO (gris), MeOH (rouge), DME (orange), MF (vert clair) et méthane (vert foncé) pour les NCs (□) Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (×) Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du taux de conversion de CO<sub>2</sub> au cours du second cycle catalytique.

Sur cette *figure 4.13*, nous observons une tendance similaire pour les trois NCs en ce qui concerne la formation de MF. Celle-ci se produit principalement à des taux de conversion très faibles (jusqu'à 0,3 % ; au-delà elle ne représente qu'une très faible contribution) ; ce qui correspond à des températures inférieures à ~ 230 °C pour Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ~ 240 °C pour Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. *figures 4.9 et 4.11*). Ceci est indicatif du fait que le MF se forme préférentiellement dans cette gamme de température par le couplage du MeOH encore présent à la surface des NCs à la suite du premier cycle catalytique.<sup>53</sup>

Pour le restant des produits de réaction (CO, MeOH, DME et méthane), les NCs Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent des sélectivités similaires. Le NC Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre quant à lui un comportement drastiquement différent caractérisé par une faible sélectivité en MeOH, inférieure à 20 % quel que soit le taux de conversion ; là où elle est de plus de 30 % pour les deux autres NCs.

Les trois catalyseurs présentant des tailles de NPs de cuivre et des concentrations massiques similaires (cf. *partie 2.2 et tableau 4.2*), nous pouvons attribuer ces différences de sélectivités à l'abondance de sites interfaciaux Cu-ZnO, plus importante dans le cas de Cu<sub>Cb</sub>@ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que de Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ce, en accord avec la littérature.<sup>1,34,54,118,119,134-139</sup>

### 3.4. Caractérisation post-synthèse

À la suite des tests catalytiques, les NCs,  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été caractérisés par MET. Les images MET de ces derniers sont présentées en *figure 4.14*.

Nous observons que, dans le cas des deux catalyseurs, la morphologie des NPs  $\text{Cu}@ZnO$  est conservée. Nous constatons une corrugation de la surface des NPs de Cu, accompagnée d'un contraste plus clair sur leurs bords ; ce qui est indicatif de la croissance d'une couche d'oxyde de Cu au cours des test catalytiques.<sup>140</sup>

Nous remarquons également (en particulier pour le catalyseur  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/\text{Al}_2\text{O}_3$  post-synthèse) une population de petites NPs. Ces dernières sont similaires à celles observées précédemment dans l'étude de la stabilité thermique des NPs  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO$  (*cf. partie 2.2.2*). La formation de ces NPs peut être ainsi due à l'oxydation des atomes de Cu de surface suivie de leur migration et de la formation de clusters. Ces NPs pourraient correspondre à du cuivre métallique ou de l'oxyde de cuivre. Les NPs de Cu en présence de  $\text{H}_2$  et exposées à de hautes températures sont rapportées comme pouvant se réduire.<sup>141</sup> Il est donc plus probable qu'il s'agisse également de NPs de Cu métallique dans le cas présent.

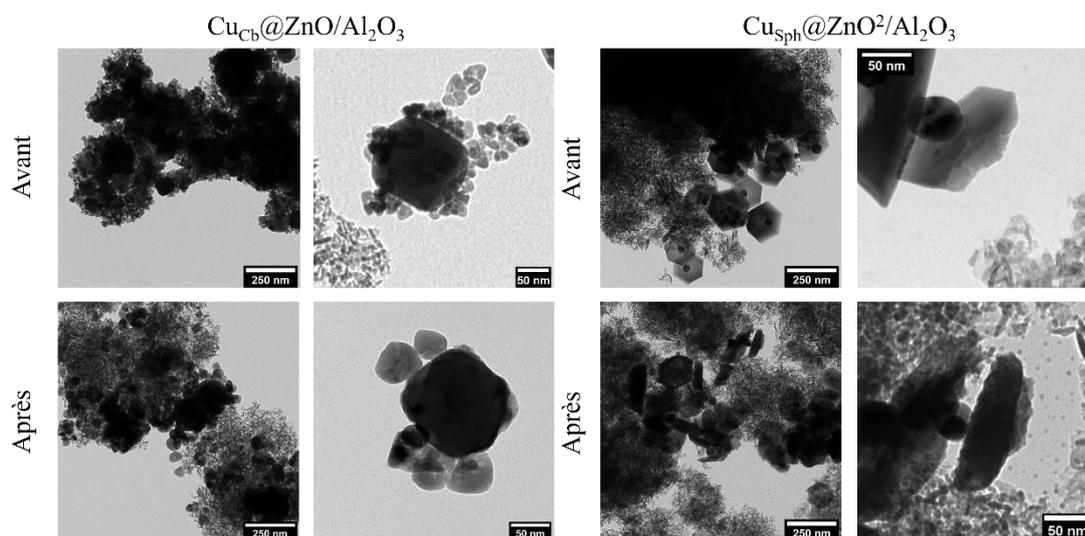


Figure 4. 14 : Images MET des NCs  $\text{Cu}_{\text{Cb}}@ZnO/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_{\text{Sph}}@ZnO^2/\text{Al}_2\text{O}_3$  à faible et fort grossissement avant et après les tests catalytiques.

Afin d'avoir une caractérisation à l'échelle plus globale de l'échantillon, nous avons caractérisé les NCs par diffraction des rayons X *in situ* dans les conditions ambiantes (sous air à RT) ainsi que sous une pression de  $\text{H}_2$  de 1 bar à température croissante de

l'ambiante à 300°C. La figure 4.15 présente les diffractogrammes enregistrés dans les conditions précédemment citées pour le Cu<sub>Sph</sub>@ZnO<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

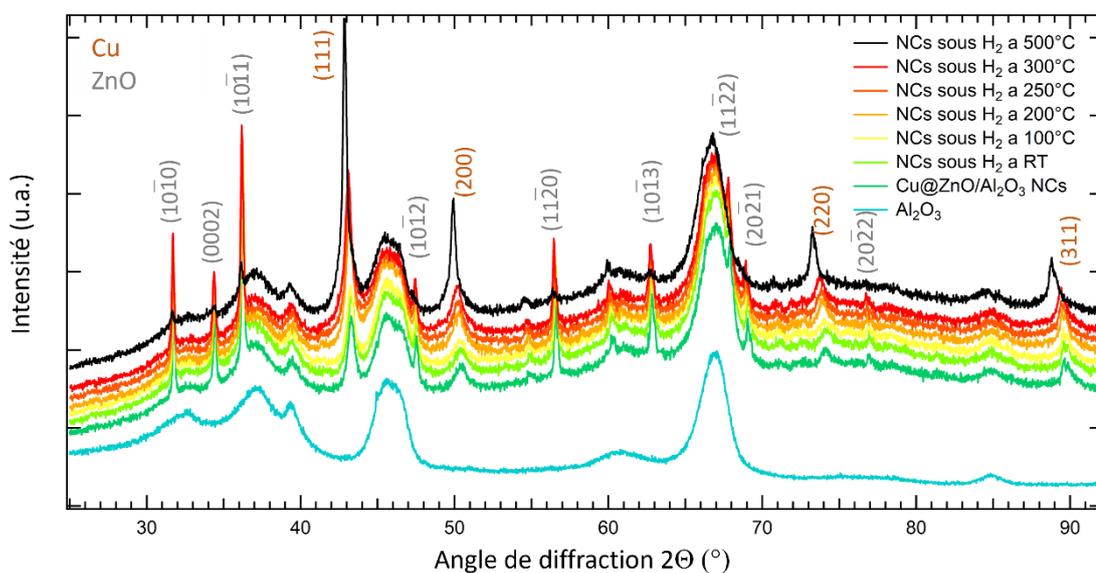


Figure 4. 15 : Spectre DRX sur poudre obtenus *in situ* sous exposition à 1 bar de H<sub>2</sub> à température croissante de l'ambiante à 300°C. Sont annotés au niveau des pics de diffraction les indices hkl des plans cristallins correspondant au Cu (rapporté en orange) et à ZnO (en gris). Le spectre de référence pour le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est représenté par la courbe bleue et n'évolue pas à sous H<sub>2</sub> ni sous chauffage. Mesures réalisées sur un diffractomètre D8 Advance de chez Bruker ( avec une source Cu K<sub>α</sub>, avec une géométrie de type Bragg–Brentano).

Nous observons dans un premier temps, l'absence globale d'évolution entre le diffractogramme de référence du NCs obtenu à l'ambiante et ceux enregistrés jusqu'à 300°C sous H<sub>2</sub>. Au-delà, à 500°C, deux observations ressortent : i) les pics de diffraction attribués initialement à l'oxyde de zinc diminuent drastiquement d'intensité jusqu'à leur quasi-disparition ; ii) une très forte augmentation de l'intensité accompagné de la diminution de la largeur des pics de diffractions attribués au cuivre. Ce qui est cohérent avec les tendances observées par microscopie à savoir l'augmentation de la taille des domaines cristallins de Cu par coalescence à partir de 300°C et l'absence de fragmentation du ZnO en plus petits domaines, ce qui aurait été mis en évidence par l'élargissements des pics de diffraction de ZnO, non observés ici. Par ailleurs, la question de la disparition drastique du signal de ZnO, qui ne s'accompagne pas de l'apparition de pics attribuables à une nouvelle phase cristalline composée de zinc, se maintient. Nous distinguons cependant un décalage de la position des pics de diffraction du cuivre vers des valeurs d'angles de diffractions 2θ plus faibles. Ce décalage peut en effet mettre en évidence la migration du zinc au sein des

particules de cuivre, phénomène rapporté au sein de la littérature dans les conditions de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>.<sup>142,143</sup>

Il ressort ainsi de cette étude, par microscopie et DRX durant et après exposition aux conditions réalistes de la réaction d'hydrogénation, une stabilité chimique et structurale des NCs durant et après leur exposition aux conditions drastiques de la réaction d'hydrogénation. Une étude complémentaire de microscopies HR-MET et EELS et de spectroscopie X serait nécessaire pour discuter plus finement de leurs évolutions notamment à l'échelle de la surface des NCs : évolution de la nature des faces cristallines exposées à la surface, diffusion de l'oxygène et du zinc au sein des NPs de Cu, formation d'une phase alliage ou encore l'évolution des ligands de surface.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une première étude de l'activité catalytique des NCs Cu@ZnO NPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour différentes morphologies des germes de Cu, dans les conditions réelles de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol c'est-à-dire à hautes températures (200 à 270 °C) et haute pression (P = 31 bar). Nous avons observé une influence claire des paramètres structuraux de ces NCs sur leurs activités catalytiques :

- i) La nature des faces cristallines exposées par les NPs de Cu : l'exposition préférentielle de faces de type (100) permet une sélectivité plus élevée de la réaction en limitant le nombre de sous-produits non désirés ;
- ii) Le nombre d'interfaces Cu-ZnO : l'augmentation de ce nombre permet d'aboutir à un rendement plus élevé en MeOH et produits dérivés (DME et MF).

Ces premiers tests catalytiques réalisés sur nos NCs montrent des tendances cohérentes avec les travaux rapportés dans la littérature sur des catalyseurs réels. Cela confirme la faisabilité de l'utilisation de NCs élaborés par voie colloïdale – caractérisés par des contrôles de composition et de structure des NPs plus poussés que les catalyseurs industriels – pour la compréhension des mécanismes réactionnels.

Enfin, la caractérisation des NPs par MET montre une préservation de la structure des NPs soumises aux conditions drastiques de la réaction, et ce, après deux cycles de réaction. Ces résultats sont prometteurs, car ces NCs apparaissent suffisamment stables pour pouvoir réaliser plusieurs cycles catalytiques et ainsi permettre de sonder les phénomènes de vieillissement et de désactivation des catalyseurs industriels dont la caractérisation est rendue difficile par la complexité de ces derniers.

Pour conclure notre étude, nous présentons dans le Chapitre 5, une étude sur la préparation de catalyseurs modèles ZnO/Cu(111) et l'étude, par STM et XPS, de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. et l'influence de l'épaisseur et de la morphologie des couches ultraminces de ZnO sur ces mécanismes réactionnels y est sondée.

## 5. Références

- (1) Burkart, M. D.; Hazari, N.; Tway, C. L.; Zeitler, E. L. Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 7937–7956. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02113>.
- (2) Sehested, J. Industrial and Scientific Directions of Methanol Catalyst Development. *J. Catal.* **2019**, *371*, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.002>.
- (3) Daza, Y. A.; Kuhn, J. N. CO<sub>2</sub> Conversion by Reverse Water Gas Shift Catalysis: Comparison of Catalysts, Mechanisms and Their Consequences for CO<sub>2</sub> Conversion to Liquid Fuels. *RSC Adv.* **2016**, *6* (55), 49675–49691. <https://doi.org/10.1039/C6RA05414E>.
- (4) Rodriguez, J. A.; Evans, J.; Feria, L.; Vidal, A. B.; Liu, P.; Nakamura, K.; Illas, F. CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC, and Ni/TiC Catalysts: Production of CO, Methanol, and Methane. *J. Catal.* **2013**, *307*, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.023>.
- (5) Kusama, H.; Bando, K. K.; Okabe, K.; Arakawa, H. CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactivity and Structure of Rh/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared from Acetate, Chloride and Nitrate Precursors. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *205* (1–2), 285–294. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00576-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00576-7).
- (6) Goguet, A.; Meunier, F. C.; Tibiletti, D.; Breen, J. P.; Burch, R. Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (52), 20240–20246. <https://doi.org/10.1021/jp047242w>.
- (7) Mahapatra, M.; Gutiérrez, R. A.; Kang, J.; Rui, N.; Hamlyn, R.; Liu, Z.; Orozco, I.; Ramírez, P. J.; Senanayake, S. D.; Rodriguez, J. A. The Behavior of Inverse Oxide/Metal Catalysts: CO Oxidation and Water-Gas Shift Reactions over ZnO/Cu(111) Surfaces. *Surf. Sci.* **2019**, *681*, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.09.008>.
- (8) Zhuang, Y.; Currie, R.; McAuley, K. B.; Simakov, D. S. A. Highly-Selective CO<sub>2</sub> Conversion via Reverse Water Gas Shift Reaction over the 0.5wt% Ru-Promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **2019**, *575*, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.016>.
- (9) Álvarez Galván, C.; Schumann, J.; Behrens, M.; Fierro, J. L. G.; Schlögl, R.; Frei, E. Reverse Water-Gas Shift Reaction at the Cu/ZnO Interface: Influence of the Cu/Zn Ratio on Structure-Activity Correlations. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *195*, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.007>.
- (10) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3703. <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>.
- (11) Pérez-Fortes, M.; Schöneberger, J. C.; Boulamanti, A.; Harrison, G.; Tzimas, E. Formic Acid Synthesis Using CO<sub>2</sub> as Raw Material: Techno-Economic and Environmental Evaluation and Market Potential. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (37), 16444–16462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.199>.
- (12) Ma, J.; Gong, H.; Zhang, T.; Yu, H.; Zhang, R.; Liu, Z.; Yang, G.; Sun, H.; Tang, S.; Qiu, Y. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid on the Single Atom Catalysis Cu/C<sub>2</sub>N: A First Principles Study. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *488*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.187>.
- (13) Zhang, Z.; Zhang, L.; Yao, S.; Song, X.; Huang, W.; Hülsey, M. J.; Yan, N. Support-Dependent Rate-Determining Step of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formic Acid on Metal Oxide Supported Pd Catalysts. *J. Catal.* **2019**, *376*, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.048>.
- (14) He, C.-S.; Gong, L.; Zhang, J.; He, P.-P.; Mu, Y. Highly Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into Formic Acid on a Nano-Ni Catalyst at Ambient Temperature: Process, Mechanisms and Catalyst Stability. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *19*, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.012>.
- (15) Maru, M. S.; Ram, S.; Shukla, R. S.; Khan, N. H. Ruthenium-Hydrotalcite (Ru-HT) as an Effective Heterogeneous Catalyst for the Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid. *Mol. Catal.* **2018**, *446*, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.005>.
- (16) Preti, D.; Resta, C.; Squarzialupi, S.; Fachinetti, G. Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid by Using a Heterogeneous Gold Catalyst. *Angew. Chem.* **2011**, *123* (52), 12759–12762. <https://doi.org/10.1002/ange.201105481>.
- (17) Gunasekar, G. H.; Park, K.; Jung, K.-D.; Yoon, S. Recent Developments in the Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid/Formate Using Heterogeneous Catalysts. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3* (7), 882–895. <https://doi.org/10.1039/C5QI00231A>.
- (18) Lv, X.; Lu, G.; Wang, Z.-Q.; Xu, Z.-N.; Guo, G.-C. Computational Evidence for Lewis Base-Promoted CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formic Acid on Gold Surfaces. *ACS Catal.* **2017**, *7* (7), 4519–4526. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00277>.

- (19) Zhang, J.; Fan, L.; Zhao, F.; Fu, Y.; Lu, J.; Zhang, Z.; Teng, B.; Huang, W. Zinc Oxide Morphology-Dependent Pd/ZnO Catalysis in Base-Free CO<sub>2</sub> Hydrogenation into Formic Acid. *ChemCatChem* **2020**, *12* (21), 5540–5547. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000934>.
- (20) Kim, J.; Sarma, B. B.; Andrés, E.; Pfänder, N.; Concepción, P.; Prieto, G. Surface Lewis Acidity of Periphery Oxide Species as a General Kinetic Descriptor for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Supported Copper Nanoparticles. *ACS Catal.* **2019**, 10409–10417. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02412>.
- (21) Shen, L.; Xu, J.; Zhu, M.; Han, Y.-F. Essential Role of the Support for Nickel-Based CO<sub>2</sub> Methanation Catalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10* (24), 14581–14591. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03471>.
- (22) Ye, R.-P.; Gong, W.; Sun, Z.; Sheng, Q.; Shi, X.; Wang, T.; Yao, Y.; Razink, J. J.; Lin, L.; Zhou, Z.; Adidharma, H.; Tang, J.; Fan, M.; Yao, Y.-G. Enhanced Stability of Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Methanation: Derived from Nickel Phyllosilicate with Strong Metal-Support Interactions. *Energy* **2019**, *188*, 116059. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116059>.
- (23) Zhu, M.; Tian, P.; Cao, X.; Chen, J.; Pu, T.; Shi, B.; Xu, J.; Moon, J.; Wu, Z.; Han, Y.-F. Vacancy Engineering of the Nickel-Based Catalysts for Enhanced CO<sub>2</sub> Methanation. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *282*, 119561. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119561>.
- (24) Chen, Y.; Qiu, B.; Liu, Y.; Zhang, Y. An Active and Stable Nickel-Based Catalyst with Embedment Structure for CO<sub>2</sub> Methanation. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *269*, 118801. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118801>.
- (25) Wei, W.; Jinlong, G. Methanation of Carbon Dioxide: An Overview. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2011**, *5* (1), 2–10. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>.
- (26) Ulmer, U.; Dingle, T.; Duchesne, P. N.; Morris, R. H.; Tavasoli, A.; Wood, T.; Ozin, G. A. Fundamentals and Applications of Photocatalytic CO<sub>2</sub> Methanation. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 3169. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10996-2>.
- (27) Chen, S.; Wang, B.; Zhu, J.; Wang, L.; Ou, H.; Zhang, Z.; Liang, X.; Zheng, L.; Zhou, L.; Su, Y.-Q.; Wang, D.; Li, Y. Lewis Acid Site-Promoted Single-Atomic Cu Catalyzes Electrochemical CO<sub>2</sub> Methanation. *Nano Lett.* **2021**, *21* (17), 7325–7331. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02502>.
- (28) Halder, A.; Lenardi, C.; Timoshenko, J.; Mravak, A.; Yang, B.; Kolipaka, L. K.; Piazzoni, C.; Seifert, S.; Bonačić-Koutecký, V.; Frenkel, A. I.; Milani, P.; Vajda, S. CO<sub>2</sub> Methanation on Cu-Cluster Decorated Zirconia Supports with Different Morphology: A Combined Experimental In Situ GIXANES/GISAXS, Ex Situ XPS and Theoretical DFT Study. *ACS Catal.* **2021**, *11* (10), 6210–6224. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05029>.
- (29) Sharma, S.; Hu, Z.; Zhang, P.; McFarland, E. W.; Metiu, H. CO<sub>2</sub> Methanation on Ru-Doped Ceria. *J. Catal.* **2011**, *278* (2), 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.015>.
- (30) Botzoulaki, G.; Goula, G.; Rontogianni, A.; Nikolaraki, E.; Chalmpes, N.; Zygouri, P.; Karakassides, M.; Gournis, D.; Charisiou, N.; Goula, M.; Papadopoulos, S.; Yentekakis, I. CO<sub>2</sub> Methanation on Supported Rh Nanoparticles: The Combined Effect of Support Oxygen Storage Capacity and Rh Particle Size. *Catalysts* **2020**, *10* (8), 944. <https://doi.org/10.3390/catal10080944>.
- (31) Yu, Y.; Mottaghi-Tabar, S.; Iqbal, M. W.; Yu, A.; Simakov, D. S. A. CO<sub>2</sub> Methanation over Alumina-Supported Cobalt Oxide and Carbide Synthesized by Reverse Microemulsion Method. *Catal. Today* **2021**, *379*, 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.017>.
- (32) Tu, J.; Wu, H.; Qian, Q.; Han, S.; Chu, M.; Jia, S.; Feng, R.; Zhai, J.; He, M.; Han, B. Low Temperature Methanation of CO<sub>2</sub> over an Amorphous Cobalt-Based Catalyst. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (11), 3937–3943. <https://doi.org/10.1039/D0SC06414A>.
- (33) Karelovic, A.; Ruiz, P. Mechanistic Study of Low Temperature CO<sub>2</sub> Methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *J. Catal.* **2013**, *301*, 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>.
- (34) Zhong, J.; Yang, X.; Wu, Z.; Liang, B.; Huang, Y.; Zhang, T. State of the Art and Perspectives in Heterogeneous Catalysis of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (5), 1385–1413. <https://doi.org/10.1039/C9CS00614A>.
- (35) Wang, L.; Wang, L.; Zhang, J.; Liu, X.; Wang, H.; Zhang, W.; Yang, Q.; Ma, J.; Dong, X.; Yoo, S. J.; Kim, J.; Meng, X.; Xiao, F. Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol over Cobalt Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6104–6108. <https://doi.org/10.1002/anie.201800729>.
- (36) Zhang, Y.; Jacobs, G.; Sparks, D. E.; Dry, M. E.; Davis, B. H. CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation Study on Supported Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Catal. Today* **2002**, *71* (3–4), 411–418. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00468-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00468-0).

- (37) Jia, X.; Sun, K.; Wang, J.; Shen, C.; Liu, C. Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol over Ni/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *J. Energy Chem.* **2020**, *50*, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.083>.
- (38) Jiang, X.; Koizumi, N.; Guo, X.; Song, C. Bimetallic Pd–Cu Catalysts for Selective CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *170–171*, 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.010>.
- (39) Hartadi, Y.; Widmann, D.; Behm, R. J. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Supported Au Catalysts under Moderate Reaction Conditions: Support and Particle Size Effects. *ChemSusChem* **2015**, *8* (3), 456–465. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402645>.
- (40) Studt, F.; Sharafutdinov, I.; Abild-Pedersen, F.; Elkjær, C. F.; Hummelshøj, J. S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Discovery of a Ni–Ga Catalyst for Carbon Dioxide Reduction to Methanol. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (4), 320–324. <https://doi.org/10.1038/nchem.1873>.
- (41) Fan, T.; Liu, H.; Shao, S.; Gong, Y.; Li, G.; Tang, Z. Cobalt Catalysts Enable Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> toward Diverse Products: Recent Progress and Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (43), 10486–10496. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03043>.
- (42) Zhu, J.; Cannizzaro, F.; Liu, L.; Zhang, H.; Kosinov, N.; Filot, Ivo. A. W.; Rabeah, J.; Brückner, A.; Hensen, E. J. M. Ni–In Synergy in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal.* **2021**, *11* (18), 11371–11384. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03170>.
- (43) Tan, Q.; Shi, Z.; Wu, D. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over a Highly Active Cu–Ni/CeO<sub>2</sub>–Nanotube Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (31), 10148–10158. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01246>.
- (44) Nie, X.; Jiang, X.; Wang, H.; Luo, W.; Janik, M. J.; Chen, Y.; Guo, X.; Song, C. Mechanistic Understanding of Alloy Effect and Water Promotion for Pd–Cu Bimetallic Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal.* **2018**, *8* (6), 4873–4892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04150>.
- (45) Gao, P.; Zhang, L.; Li, S.; Zhou, Z.; Sun, Y. Novel Heterogeneous Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Liquid Fuels. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (10), 1657–1670. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00976>.
- (46) Yang, Y.; Mims, C. A.; Mei, D. H.; Peden, C. H. F.; Campbell, C. T. Mechanistic Studies of Methanol Synthesis over Cu from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Mixtures: The Source of C in Methanol and the Role of Water. *J. Catal.* **2013**, *298*, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.028>.
- (47) Wang, J.; Li, G.; Li, Z.; Tang, C.; Feng, Z.; An, H.; Liu, H.; Liu, T.; Li, C. A Highly Selective and Stable ZnO–ZrO<sub>2</sub> Solid Solution Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (10), e1701290. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701290>.
- (48) Tisseraud, C.; Comminges, C.; Habrioux, A.; Pronier, S.; Pouilloux, Y.; Le Valant, A. Cu–ZnO Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol: Morphology Change Induced by ZnO Lixiviation and Its Impact on the Active Phase Formation. *Mol. Catal.* **2018**, *446*, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.036>.
- (49) Tursunov, O.; Kustov, L.; Kustov, A. A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Over Copper and Iron Based Catalysts. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* **2017**, *72* (5), 30. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017027>.
- (50) Catizzone, E.; Bonura, G.; Migliori, M.; Frusteri, F.; Giordano, G. CO<sub>2</sub> Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives. *Molecules* **2017**, *23* (1), 31. <https://doi.org/10.3390/molecules23010031>.
- (51) Indu, B.; Ernst, W. R.; Gelbaum, L. T. Methanol–Formic Acid Esterification Equilibrium in Sulfuric Acid Solutions: Influence of Sodium Salts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32* (5), 981–985. <https://doi.org/10.1021/ie00017a031>.
- (52) Chen, Y.; Choi, S.; Thompson, L. T. Ethyl Formate Hydrogenolysis over Mo<sub>2</sub>C–Based Catalysts: Towards Low Temperature CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Catal. Today* **2016**, *259*, 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.021>.
- (53) Ayodele, O. B.; Tasfy, S. F. H.; Zabidi, N. A. M.; Uemura, Y. Co-Synthesis of Methanol and Methyl Formate from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Oxalate Ligand Functionalized ZSM-5 Supported Cu/ZnO Catalyst. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *17*, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.016>.
- (54) Lam, E.; Corral-Pérez, J. J.; Larmier, K.; Noh, G.; Wolf, P.; Comas-Vives, A.; Urakawa, A.; Copéret, C. CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity of a Bifunctional Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (39), 13989–13996. <https://doi.org/10.1002/anie.201908060>.

- (55) Nunan, J. Methanol and C<sub>2</sub> Oxygenate Synthesis over Cesium Doped Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: A Study of Selectivity and <sup>13</sup>C Incorporation Patterns. *J. Catal.* **1988**, *113* (2), 410–433. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90268-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90268-0).
- (56) Fujita, S.; Moribe, S.; Kanamori, Y.; Kakudate, M.; Takezawa, N. Preparation of a Coprecipitated Cu/ZnO Catalyst for the Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> — Effects of the Calcination and Reduction Conditions on the Catalytic Performance. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *207* (1–2), 121–128. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00616-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00616-5).
- (57) Yuan, Z.; Eden, M. R.; Gani, R. Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (12), 3383–3419. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03277>.
- (58) Sun, J.; Wan, S.; Wang, F.; Lin, J.; Wang, Y. Selective Synthesis of Methanol and Higher Alcohols over Cs/Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (32), 7841–7851. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01927>.
- (59) Gupta, M.; Smith, M. L.; Spivey, J. J. Heterogeneous Catalytic Conversion of Dry Syngas to Ethanol and Higher Alcohols on Cu-Based Catalysts. *ACS Catal.* **2011**, *1* (6), 641–656. <https://doi.org/10.1021/cs2001048>.
- (60) Subramani, V.; Gangwal, S. K. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. *Energy Fuels* **2008**, *22* (2), 814–839. <https://doi.org/10.1021/ef700411x>.
- (61) Liu, Y.; Murata, K.; Inaba, M.; Takahara, I.; Okabe, K. Mixed Alcohols Synthesis from Syngas over Cs- and Ni-Modified Cu/CeO<sub>2</sub> Catalysts. *Fuel* **2013**, *104*, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.08.014>.
- (62) Fang, K.; Li, D.; Lin, M.; Xiang, M.; Wei, W.; Sun, Y. A Short Review of Heterogeneous Catalytic Process for Mixed Alcohols Synthesis via Syngas. *Catal. Today* **2009**, *147* (2), 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.038>.
- (63) Kitamura Bando, K.; Soga, K.; Kunimori, K.; Arakawa, H. Effect of Li Additive on CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactivity of Zeolite Supported Rh Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **1998**, *175* (1–2), 67–81. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00202-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00202-6).
- (64) Atsonios, K.; Panopoulos, K. D.; Kakaras, E. Thermocatalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation for Methanol and Ethanol Production: Process Improvements. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (2), 792–806. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.001>.
- (65) Gnanamani, M. K.; Jacobs, G.; Keogh, R. A.; Shafer, W. D.; Sparks, D. E.; Hopps, S. D.; Thomas, G. A.; Davis, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Pretreatment Conditions of Cobalt on Activity and Selectivity for Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Appl. Catal. Gen.* **2015**, *499*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.046>.
- (66) Kusama, H.; Okabe, K.; Sayama, K.; Arakawa, H. Ethanol Synthesis by Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Rh□FeSiO<sub>2</sub> Catalysts. *Energy* **1997**, *22* (2–3), 343–348. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(96\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(96)00095-3).
- (67) Wang, G.; Luo, R.; Yang, C.; Song, J.; Xiong, C.; Tian, H.; Zhao, Z.-J.; Mu, R.; Gong, J. Active Sites in CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Confined VO<sub>x</sub>-Rh Catalysts. *Sci. China Chem.* **2019**, *62* (12), 1710–1719. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9590-6>.
- (68) Medford, A. J.; Lausche, A. C.; Abild-Pedersen, F.; Temel, B.; Schjødt, N. C.; Nørskov, J. K.; Studt, F. Activity and Selectivity Trends in Synthesis Gas Conversion to Higher Alcohols. *Top. Catal.* **2014**, *57* (1–4), 135–142. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0169-0>.
- (69) Takeuchi, A. Mechanism of Ethanol Formation: The Role of Methanol. *J. Catal.* **1983**, *82* (2), 474–476. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90213-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90213-0).
- (70) Gnanamani, M. K.; Shafer, W. D.; Sparks, D. E.; Davis, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of CO<sub>2</sub> Containing Syngas over Pt Promoted Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K-Promoted Fe Catalysts. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (11), 936–939. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.002>.
- (71) Ahouari, H.; Soualah, A.; Le Valant, A.; Pinard, L.; Pouilloux, Y. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into Hydrocarbons over Bifunctional System Cu–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM-5: Effect of Proximity between the Acidic and Methanol Synthesis Sites. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, *18* (12), 1264–1269. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.005>.
- (72) Bansode, A.; Urakawa, A. Towards Full One-Pass Conversion of Carbon Dioxide to Methanol and Methanol-Derived Products. *J. Catal.* **2014**, *309*, 66–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.005>.
- (73) Yang, H.; Zhang, C.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Zhong, L.; Wei, W.; Sun, Y. A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (20), 4580–4598. <https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>.

- (74) 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>.
- (75) Wang, P.; Kang, M.; Sun, S.; Liu, Q.; Zhang, Z.; Fang, S. Imine-Linked Covalent Organic Framework on Surface for Biosensor. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32* (9), 838–843. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400260>.
- (76) Graf, N.; Yegen, E.; Gross, T.; Lippitz, A.; Weigel, W.; Krakert, S.; Terfort, A.; Unger, W. E. S. XPS and NEXAFS Studies of Aliphatic and Aromatic Amine Species on Functionalized Surfaces. *Surf. Sci.* **2009**, *603* (18), 2849–2860. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.07.029>.
- (77) Subodh; Mogha, N. K.; Chaudhary, K.; Kumar, G.; Masram, D. T. Fur-Imine-Functionalized Graphene Oxide-Immobilized Copper Oxide Nanoparticle Catalyst for the Synthesis of Xanthene Derivatives. *ACS Omega* **2018**, *3* (11), 16377–16385. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01781>.
- (78) Hu, Y.; Goodeal, N.; Chen, Y.; Ganose, A. M.; Palgrave, R. G.; Bronstein, H.; Blunt, M. O. Probing the Chemical Structure of Monolayer Covalent-Organic Frameworks Grown via Schiff-Base Condensation Reactions. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (64), 9941–9944. <https://doi.org/10.1039/C6CC03895F>.
- (79) Aslam, M.; Schultz, E. A.; Sun, T.; Meade, T.; Dravid, V. P. Synthesis of Amine-Stabilized Aqueous Colloidal Iron Oxide Nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (3), 471–475. <https://doi.org/10.1021/cg060656p>.
- (80) Wilson, D.; Langell, M. A. XPS Analysis of Oleylamine/Oleic Acid Capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as a Function of Temperature. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *303*, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.006>.
- (81) Zhao, Q.; Li, H.; Zhang, X.; Yu, S.; Wang, S.; Sun, G. Platinum In-Situ Catalytic Oleylamine Combustion Removal Process for Carbon Supported Platinum Nanoparticles. *J. Energy Chem.* **2020**, *41*, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.006>.
- (82) Ansari, S. M.; Sinha, B. B.; Sen, D.; Sastry, P. U.; Kolekar, Y. D.; Ramana, C. V. Effect of Oleylamine on the Surface Chemistry, Morphology, Electronic Structure, and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Nanomaterials* **2022**, *12* (17), 3015. <https://doi.org/10.3390/nano12173015>.
- (83) Zhang, F.; Srinivasan, M. P. Layer-by-Layer Assembled Gold Nanoparticle Films on Amine-Terminated Substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *319* (2), 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.008>.
- (84) Schick, G. A.; Sun, Z. Spectroscopic Characterization of Sulfonyl Chloride Immobilization on Silica. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3105–3110. <https://doi.org/10.1021/la00021a038>.
- (85) Ederer, J.; Janoš, P.; Ecorchard, P.; Tolasz, J.; Štengl, V.; Beneš, H.; Perchacz, M.; Pop-Georgievski, O. Determination of Amino Groups on Functionalized Graphene Oxide for Polyurethane Nanomaterials: XPS Quantitation vs. Functional Speciation. *RSC Adv.* **2017**, *7* (21), 12464–12473. <https://doi.org/10.1039/C6RA28745J>.
- (86) de la Llave, E.; Clarenc, R.; Schiffrin, D. J.; Williams, F. J. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole, and Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (1), 468–475. <https://doi.org/10.1021/jp410086b>.
- (87) Humblot, V.; Tielens, F.; Luque, N. B.; Hampartsoumian, H.; Méthivier, C.; Pradier, C.-M. Characterization of Two-Dimensional Chiral Self-Assemblies L- and D-Methionine on Au(111). *Langmuir* **2014**, *30* (1), 203–212. <https://doi.org/10.1021/la404262m>.
- (88) Dilshad, N.; Ansari, M. S.; Beamson, G.; Schiffrin, D. J. Amines as Dual Function Ligands in the Two-Phase Synthesis of Stable AuxCu(1-x) Binary Nanoalloys. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (21), 10514. <https://doi.org/10.1039/c2jm31709e>.
- (89) Kumar, A.; Mandal, S.; Selvakannan, P. R.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M. Investigation into the Interaction between Surface-Bound Alkylamines and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2003**, *19* (15), 6277–6282. <https://doi.org/10.1021/la034209c>.
- (90) Zakhtser, A.; Naitabdi, A.; Benbalagh, R.; Rochet, F.; Salzemann, C.; Petit, C.; Giorgio, S. Chemical Evolution of Pt–Zn Nanoalloys Dressed in Oleylamine. *ACS Nano* **2021**, *15* (3), 4018–4033. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03366>.
- (91) Garcia-Gil, S.; Arnau, A.; Garcia-Lekue, A. Exploring Large O 1s and N 1s Core Level Shifts Due to Intermolecular Hydrogen Bond Formation in Organic Molecules. *Surf. Sci.* **2013**, *613*, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.03.017>.
- (92) Tu, G.; Tu, Y.; Vahtras, O.; Ågren, H. Core Electron Chemical Shifts of Hydrogen-Bonded Structures. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468* (4–6), 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.023>.
- (93) O’Shea, J. N.; Luo, Y.; Schnadt, J.; Patthey, L.; Hillesheimer, H.; Krempasky, J.; Nordlund, D.; Nagasono, M.; Brühwiler, P. A.; Mårtensson, N. Hydrogen-Bond Induced Surface Core-Level

- Shift in Pyridine Carboxylic Acids. *Surf. Sci.* **2001**, *486* (3), 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01058-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01058-5).
- (94) Carniato, S.; Gallet, J.-J.; Rochet, F.; Dufour, G.; Bournel, F.; Rangan, S.; Verdini, A.; Floreano, L. Characterization of Hydroxyl Groups on Water-Reacted Si (001) – 2 × 1 Using Synchrotron Radiation O 1 s Core-Level Spectroscopies and Core-Excited State Density-Functional Calculations. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (8), 085321. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.085321>.
- (95) Sheals, J.; Sjöberg, S.; Persson, P. Adsorption of Glyphosate on Goethite: Molecular Characterization of Surface Complexes. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (14), 3090–3095. <https://doi.org/10.1021/es010295w>.
- (96) Khoury, G. A.; Gehris, T. C.; Tribe, L.; Torres Sánchez, R. M.; dos Santos Afonso, M. Glyphosate Adsorption on Montmorillonite: An Experimental and Theoretical Study of Surface Complexes. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50* (2), 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.018>.
- (97) Ruano, G.; Pedano, M. L.; Albornoz, M.; Fuhr, J. D.; Martiarena, M. L.; Zampieri, G. Deprotonation of the Amine Group of Glyphosate Studied by XPS and DFT. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *567*, 150753. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150753>.
- (98) Pankhurst, J. R.; Iyengar, P.; Loiudice, A.; Mensi, M.; Buonsanti, R. Metal–Ligand Bond Strength Determines the Fate of Organic Ligands on the Catalyst Surface during the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reaction. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (34), 9296–9302. <https://doi.org/10.1039/D0SC03061A>.
- (99) Berlanga, I. Synthesis of Non-Uniform Functionalized Amphiphilic Block Copolymers and Giant Vesicles in the Presence of the Belousov–Zhabotinsky Reaction. *Biomolecules* **2019**, *9* (8), 352. <https://doi.org/10.3390/biom9080352>.
- (100) Mohrhusen, L.; Osmić, M. Sterical Ligand Stabilization of Nanocrystals versus Electrostatic Shielding by Ionic Compounds: A Principle Model Study with TEM and XPS. *RSC Adv.* **2017**, *7* (21), 12897–12907. <https://doi.org/10.1039/C6RA27454D>.
- (101) Cardenas, L.; Gutzler, R.; Lipton-Duffin, J.; Fu, C.; Brusso, J. L.; Dinca, L. E.; Vondráček, M.; Fagot-Revurat, Y.; Malterre, D.; Rosei, F.; Perepichka, D. F. Synthesis and Electronic Structure of a Two Dimensional  $\pi$ -Conjugated Polythiophene. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3263. <https://doi.org/10.1039/c3sc50800e>.
- (102) Smykalla, L.; Shukryna, P.; Korb, M.; Lang, H.; Hietschold, M. Surface-Confined 2D Polymerization of a Brominated Copper-Tetraphenylporphyrin on Au(111). *Nanoscale* **2015**, *7* (9), 4234–4241. <https://doi.org/10.1039/C4NR06371F>.
- (103) Gutzler, R.; Cardenas, L.; Lipton-Duffin, J.; El Garah, M.; Dinca, L. E.; Szakacs, C. E.; Fu, C.; Gallagher, M.; Vondráček, M.; Rybachuk, M.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. Ullmann-Type Coupling of Brominated Tetrathienoanthracene on Copper and Silver. *Nanoscale* **2014**, *6* (5), 2660–2668. <https://doi.org/10.1039/C3NR05710K>.
- (104) Oliveira, C.; Chaves, C. R.; Bargiela, P.; da Rocha, M. da G. C.; da Silva, A. F.; Chubaci, J. F. D.; Boström, M.; Persson, C.; Malta, M. Surface Studies of the Chemical Environment in Gold Nanorods Supported by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Ab Initio Calculations. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *15*, 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.059>.
- (105) Eichhorn, J.; Strunskus, T.; Rastgoo-Lahrood, A.; Samanta, D.; Schmittel, M.; Lackinger, M. On-Surface Ullmann Polymerization via Intermediate Organometallic Networks on Ag(111). *Chem Commun* **2014**, *50* (57), 7680–7682. <https://doi.org/10.1039/C4CC02757D>.
- (106) Sá, J.; Taylor, S. F. R.; Daly, H.; Goguet, A.; Tiruvalam, R.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Hardacre, C. Redispersed Gold Supported on Oxides. *ACS Catal.* **2012**, *2* (4), 552–560. <https://doi.org/10.1021/cs300074g>.
- (107) Goguet, A.; Hardacre, C.; Harvey, I.; Narasimharao, K.; Saih, Y.; Sa, J. Increased Dispersion of Supported Gold during Methanol Carbonylation Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6973–6975. <https://doi.org/10.1021/ja9021705>.
- (108) Duan, X.; Tian, X.; Ke, J.; Yin, Y.; Zheng, J.; Chen, J.; Cao, Z.; Xie, Z.; Yuan, Y. Size Controllable Redispersed of Sintered Au Nanoparticles by Using Iodoalkane and Its Implications. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (5), 3181–3187. <https://doi.org/10.1039/C5SC04283F>.
- (109) Choi, H. C.; Shim, M.; Bangsaruntip, S.; Dai, H. Spontaneous Reduction of Metal Ions on the Sidewalls of Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (31), 9058–9059. <https://doi.org/10.1021/ja026824t>.
- (110) Sá, J.; Goguet, A.; Taylor, S. F. R.; Tiruvalam, R.; Kiely, C. J.; Nachttegaal, M.; Hutchings, G. J.; Hardacre, C. Influence of Methyl Halide Treatment on Gold Nanoparticles Supported on Activated Carbon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (38), 8912–8916. <https://doi.org/10.1002/anie.201102066>.

- (111) Romero-Sarria, F.; Martínez T, L. M.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Surface Dynamics of Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts during CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (39), 14469–14475. <https://doi.org/10.1021/jp073541k>.
- (112) Lieske, H.; Voelter, J. Palladium Redispersion by Spreading of Palladium(II) Oxide in Oxygen Treated Palladium/Alumina. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (10), 1841–1842. <https://doi.org/10.1021/j100256a001>.
- (113) Birgersson, H.; Eriksson, L.; Boutonnet, M.; Järås, S. G. Thermal Gas Treatment to Regenerate Spent Automotive Three-Way Exhaust Gas Catalysts (TWC). *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *54* (3), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.09.001>.
- (114) Breen, J. P.; Burch, R.; Hardacre, C.; Hill, C. J.; Krutzsch, B.; Bandl-Konrad, B.; Jobson, E.; Cider, L.; Blakeman, P. G.; Peace, L. J.; Twigg, M. V.; Preis, M.; Gottschling, M. An Investigation of the Thermal Stability and Sulphur Tolerance of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the SCR of NO<sub>x</sub> with Hydrocarbons and Hydrogen. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *70* (1–4), 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.005>.
- (115) Galisteo, F. C.; Mariscal, R.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Daley, R. A.; Anderson, J. A. Reactivation of Sintered Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxidation Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *59* (3–4), 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.004>.
- (116) Behrens, M. Meso- and Nano-Structuring of Industrial Cu/ZnO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *267* (1), 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.009>.
- (117) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girsig, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts. *Science* **2012**, *336* (6083), 893–897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>.
- (118) Kattel, S.; Liu, P.; Chen, J. G. Tuning Selectivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (29), 9739–9754. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>.
- (119) Liao, F.; Huang, Y.; Ge, J.; Zheng, W.; Tedsree, K.; Collier, P.; Hong, X.; Tsang, S. C. Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials' Interface in Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2162–2165. <https://doi.org/10.1002/anie.201007108>.
- (120) Liu, Y.; Zhang, Y.; Wang, T.; Tsubaki, N. Efficient Conversion of Carbon Dioxide to Methanol Using Copper Catalyst by a New Low-Temperature Hydrogenation Process. *Chem. Lett.* **2007**, *36* (9), 1182–1183. <https://doi.org/10.1246/cl.2007.1182>.
- (121) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Stoch, J.; Skrzypek, J.; Lachowska, M. Catalytic Activity of the M/(3ZnO·ZrO<sub>2</sub>) System (M=Cu, Ag, Au) in the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *278* (1), 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.014>.
- (122) Li, C.; Yuan, X.; Fujimoto, K. Development of Highly Stable Catalyst for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide. *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *469*, 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.010>.
- (123) Lei, H.; Nie, R.; Wu, G.; Hou, Z. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over Cu/ZnO Catalysts with Different ZnO Morphology. *Fuel* **2015**, *154*, 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.052>.
- (124) Kilo, M. Effect of the Addition of Chromium- and Manganese Oxides on Structural and Catalytic Properties of Copper/Zirconia Catalysts for the Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide. *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, *126* (2–3), 169–184. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00109-X).
- (125) Koepfel, R. A.; Baiker, A.; Wokaun, A. Copper/Zirconia Catalysts for the Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide. *Appl. Catal. Gen.* **1992**, *84* (1), 77–102. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80340-I](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80340-I).
- (126) Kattel, S.; Yan, B.; Yang, Y.; Chen, J. G.; Liu, P. Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12440–12450. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05791>.
- (127) Li, C.; Yuan, X.; Fujimoto, K. Development of Highly Stable Catalyst for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide. *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *469*, 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.010>.
- (128) Martins, J.; Batail, N.; Silva, S.; Rafik-Clement, S.; Karelavic, A.; Debecker, D. P.; Chaumonnot, A.; Uzio, D. CO<sub>2</sub> Hydrogenation with Shape-Controlled Pd Nanoparticles Embedded in Mesoporous Silica: Elucidating Stability and Selectivity Issues. *Catal. Commun.* **2015**, *58*, 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.027>.

- (129) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. State of the Art and Perspectives in Catalytic Processes for CO<sub>2</sub> Conversion into Chemicals and Fuels: The Distinctive Contribution of Chemical Catalysis and Biotechnology. *J. Catal.* **2016**, *343*, 2–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.003>.
- (130) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. A Short Review of Catalysis for CO<sub>2</sub> Conversion. *Catal. Today* **2009**, *148* (3–4), 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.015>.
- (131) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* **2011**, *1* (4), 365–384. <https://doi.org/10.1021/cs200055d>.
- (132) Azizi, Z.; Rezaeimanesh, M.; Tohidian, T.; Rahimpour, M. R. Dimethyl Ether: A Review of Technologies and Production Challenges. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2014**, *82*, 150–172. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.06.007>.
- (133) Tavan, Y.; Hosseini, S. H.; Ghavipour, M.; Khosravi Nikou, M. R.; Shariati, A. From Laboratory Experiments to Simulation Studies of Methanol Dehydration to Produce Dimethyl Ether—Part I: Reaction Kinetic Study. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *73*, 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.006>.
- (134) Heenemann, M.; Millet, M.-M.; Girgsdies, F.; Eichelbaum, M.; Risse, T.; Schlögl, R.; Jones, T.; Frei, E. The Mechanism of Interfacial CO<sub>2</sub> Activation on Al Doped Cu/ZnO. *ACS Catal.* **2020**, *10* (10), 5672–5680. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00574>.
- (135) Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P. Active Sites for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Cu/ZnO Catalysts. *Science* **2017**, *355* (6331), 1296–1299. <https://doi.org/10.1126/science.aal3573>.
- (136) Sun, Y.; Huang, C.; Chen, L.; Zhang, Y.; Fu, M.; Wu, J.; Ye, D. Active Site Structure Study of Cu/Plate ZnO Model Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol under the Real Reaction Conditions. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2020**, *37*, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.029>.
- (137) Yan, B.; Zhao, B.; Kattel, S.; Wu, Q.; Yao, S.; Su, D.; Chen, J. G. Tuning CO<sub>2</sub> Hydrogenation Selectivity via Metal-Oxide Interfacial Sites. *J. Catal.* **2019**, *374*, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.036>.
- (138) Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Stacchiola, D. J.; Senanayake, S. D.; White, M. G.; Chen, J. G. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol: Importance of Metal–Oxide and Metal–Carbide Interfaces in the Activation of CO<sub>2</sub>. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6696–6706. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01755>.
- (139) Tarasov, A. V.; Seitz, F.; Schlögl, R.; Frei, E. In Situ Quantification of Reaction Adsorbates in Low-Temperature Methanol Synthesis on a High-Performance Cu/ZnO:Al Catalyst. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5537–5544. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01241>.
- (140) Zhang, Z.; Chen, X.; Kang, J.; Yu, Z.; Tian, J.; Gong, Z.; Jia, A.; You, R.; Qian, K.; He, S.; Teng, B.; Cui, Y.; Wang, Y.; Zhang, W.; Huang, W. The Active Sites of Cu–ZnO Catalysts for Water Gas Shift and CO Hydrogenation Reactions. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 4331. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24621-8>.
- (141) Kim, J. Y.; Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Frenkel, A. I.; Lee, P. L. Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (35), 10684–10692. <https://doi.org/10.1021/ja0301673>.
- (142) Rasmussen, D. B.; Janssens, T. V. W.; Temel, B.; Bligaard, T.; Hinnemann, B.; Helveg, S.; Sehested, J. The Energies of Formation and Mobilities of Cu Surface Species on Cu and ZnO in Methanol and Water Gas Shift Atmospheres Studied by DFT. *J. Catal.* **2012**, *293*, 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.001>.
- (143) Halim, H. H.; Morikawa, Y. Elucidation of Cu–Zn Surface Alloying on Cu(997) by Machine-Learning Molecular Dynamics. *ACS Phys. Chem. Au* **2022**, *2* (5), 430–447. <https://doi.org/10.1021/acspchemau.2c00017>.



# Chapitre 5

---

## Elaboration et caractérisation du catalyseur modèle ZnO/Cu(111) : réactivité et dynamisme structural

---

*Dans ce chapitre nous présentons dans un premier temps une méthode d'élaboration de couches ultraminces de ZnO/Cu(111), et la caractérisation par microscopie à effet tunnel de leurs propriétés morphologiques en fonction de l'épaisseur de ZnO.*

*Nous présentons ensuite le résultat de l'étude la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> sur ces films ultraminces qui sont considérés comme des nanocatalyseurs modèles. Par ailleurs, ces catalyseurs modèles sont les analogues des NPs Cu@ZnO (synthétisées au cours du Chapitre 3), ils s'en rapprochent par leur similitude vis-à-vis de la simplicité de leur composition et cristallinité. Cette approche nous permet de sonder la relation entre la morphologie et la réactivité, en utilisant les techniques de caractérisation des surfaces à l'échelle nanométrique, tout en s'affranchissant de la complexité liée à la présence des ligands dans les NPs.*

*. L'étude de la réactivité est réalisée à l'aide de l'analyse des spectres XPS en fonction de l'épaisseur des films de ZnO, de la température et de la nature des gaz réactifs (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>). L'influence des réactifs sur le phénomène de démouillages des films à haute température est discutée. Enfin, un modèle réactionnel, présentant les différents intermédiaires réactionnels, et prenant en compte l'épaisseur des films est proposé.*



## 1. Introduction et considérations générales

### 1.1. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : le catalyseur industriel état de l'art

La synthèse du méthanol à partir de la réaction d'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> suscite un regain d'intérêt en tant qu'approche intéressante pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, via son recyclage en matières premières chimiques à forte valeur ajoutée.<sup>1-3</sup> Cependant, les catalyseurs utilisés aujourd'hui pour la conversion du CO<sub>2</sub> en méthanol restent encore inadéquats en raison de leur faible activité et sélectivité.

Comme introduit précédemment (*cf. Chapitre 1, partie 4*), le catalyseur industriel *état de l'art* pour la synthèse de MeOH à partir de la conversion de gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) est constitué de composites Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce catalyseur est donc constitué de NPs de Cu dispersées dans un support pulvérulent du ZnO et stabilisés par une matrice d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La réaction généralement réalisée dans une gamme de pression de l'ordre de 50 à 100 bar et des températures pouvant aller de 250 °C à 300 °C. Ces conditions thermodynamiques sévères requises pour atteindre des rendements acceptables de MeOH font de cette réaction un processus coûteux et exigeant en énergie, comme représenté en *figure 5.1*.<sup>3,4</sup>

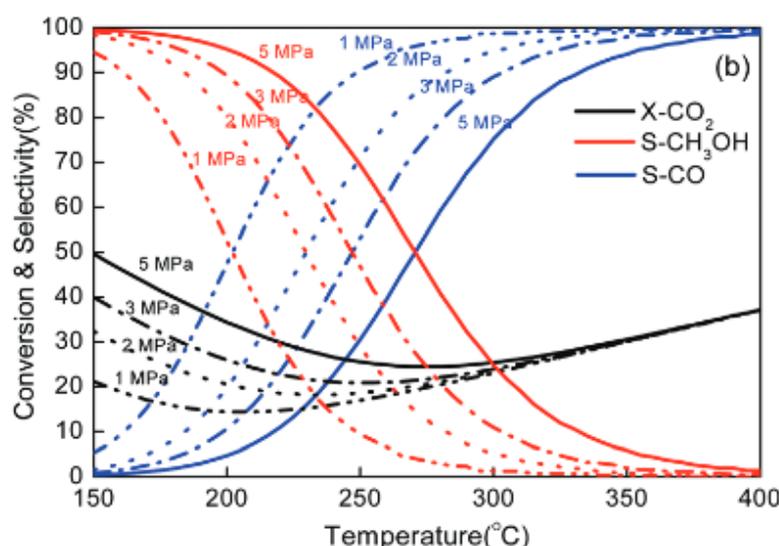


Figure 5.1 : Graphique montrant le taux de conversion du CO<sub>2</sub> (courbes noires), la sélectivité en CO (courbes bleues) et en MeOH (courbes en rouges) en fonction de la température à des pressions de 10, 20, 30 et 50 bar. Figure empruntée de la référence<sup>5</sup>

Par ailleurs, l'évolution structurale des catalyseurs dans ces conditions de réaction drastiques complexifie la compréhension du fonctionnement de ce catalyseur dont notamment la relation complexe et pas toujours évidente entre la structure de surface et la nature des sites actifs.<sup>6-9</sup>

Par exemple Liang *et al.*,<sup>6</sup> décrivent dans leurs travaux l'évolution structurale du catalyseur industriel Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des conditions de réaction réelles (200 °C, P = 30 bar, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 3:1). Ils constatent au cours du temps une désactivation du catalyseur due à la restructuration de l'oxyde de zinc – transition de l'amorphe au cristallin accompagnée d'une augmentation de la taille des NPs – et une oxydation des NPs de cuivre due principalement à la présence d'eau dans le système. Selon le chemin réactionnel mis en œuvre, l'eau peut être produite par la réaction selon le processus r-WGSR ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ). Cette désactivation due au dynamisme structural du catalyseur s'amorce dès 10h TOS (*time on stream*) et induit une diminution du rendement en méthanol (MeOH) de l'ordre de 35 % après 720 heures TOS.

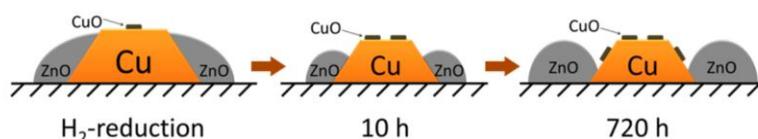


Figure 5.2 : Schéma de l'évolution structurale menant à la désactivation du catalyseur Cu/ZnO proposé par Liang *et al.*, mettant en avant le rôle de l'agrégation des NPs de zinc dans la désactivation du catalyseur via la diminution d'interfaces Cu-Zn, ainsi que l'oxydation de la surface des NPs de cuivre.

Bien que cette étude ne discute pas du phénomène de frittages des NPs de cuivre, d'autres travaux rapportés dans la littérature démontrent l'inhibition de la conversion du CO<sub>2</sub> en MeOH par l'augmentation de la tailles des NPs de cuivre due à leur coalescence à hautes températures (250 à 300 °C).<sup>9-12</sup> D'autres phénomènes, tels que l'encapsulation des NPs de cuivre par l'oxyde de zinc,<sup>7,8</sup> ou encore l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur,<sup>13,14</sup> concourent aussi à sa désactivation.

C'est pourquoi une intense activité de recherche se déploie aujourd'hui afin d'établir les conditions permettant le déroulement optimal de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Ces efforts comprennent la conception et la synthèse de catalyseurs à base de nanomatériaux visant à améliorer l'activité, la sélectivité et la durabilité dans des conditions de réaction réalistes ;<sup>15,16</sup> l'identification des sites actifs et le rôle des interfaces lorsqu'elles sont présentes ;<sup>15,17-23</sup> et une meilleure compréhension des mécanismes et des voies de réaction.<sup>15,16,24,25</sup>

Néanmoins, malgré tous les travaux rapportés dans la littérature, menés sur la réaction de conversion du CO<sub>2</sub> en méthanol, ses performances restent insuffisantes et ses mécanismes demeurent encore peu clairs, voire méconnus. Les limitations et l'absence de consensus dont il est question ici peuvent être attribuées aux facteurs suivants : (i) l'utilisation de méthodes de conception et de synthèse de nanomatériaux inadéquates qui ne permettent pas d'accéder aux interactions au niveau atomique entre les composants du catalyseur ; (ii) l'identification difficile des espèces intermédiaires de la réaction, principalement due à la non-utilisation d'outils d'investigation *operando* – ou dans les conditions réelles de réactions – appropriés ; (iii) les divergences entre les catalyseurs modèles et les catalyseurs pratiques et la complexité des interfaces, encore aggravée dans les conditions de réaction.

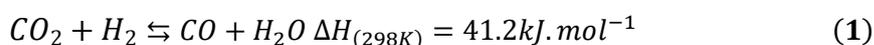
Le rôle précis de chaque composant est aussi encore largement discuté malgré l'utilisation répandue de ces catalyseurs. Néanmoins, le rôle du cuivre – connu depuis longtemps pour être très actif dans la dissociation de H<sub>2</sub> –<sup>26,27</sup> est essentiellement de fournir des atomes d'hydrogène activés, cruciaux pour les processus d'hydrogénation successifs tout au long de la réaction globale vers le méthanol, tels que la formation de formate (HCOO), de carboxyle (COOH), de formyle (HCO), de formaldéhyde (H<sub>2</sub>CO) et de méthoxy (H<sub>3</sub>CO) qui se transforment finalement en MeOH.

En ce qui concerne le CO<sub>2</sub>, des études théoriques ont démontré que le Cu(111) en particulier était inactif vis-à-vis de la dissociation du CO<sub>2</sub>, en raison d'une barrière d'adsorption élevée, tandis que le Cu(110) et le Cu(100) étaient capables d'adsorber et d'activer cette molécule.<sup>26</sup> De plus, le ZnO joue, d'une part, le rôle de support, car il assure la dispersion des NPs de Cu et contribue à leur stabilisation en empêchant leur frittages durant la réaction. D'autre part, le ZnO permet l'adsorption du CO<sub>2</sub> et son activation sous forme de carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou de formates HCOO.<sup>5,24</sup> Le ZnO joue également un rôle majeur dans la stabilisation des intermédiaires qui jouent un rôle clé dans la réaction d'hydrogénation.<sup>4</sup>

D'un point de vue mécanistique, bien que de nombreux chemins réactionnels soient proposés – essentiellement par études théoriques – deux principales voies ressortent et sont présentées en *figure 5.3*. La *voie formate* est associée au processus selon lequel la molécule CO<sub>2</sub> est adsorbée et hydrogénée en formate HCOO.<sup>15,25,28,29</sup> Parmi les étapes élémentaires proposées dans ces études, en fonction des conditions

expérimentales ou de la nature de l'oxyde métallique, le mécanisme se déroule via des hydrogénations successives jusqu'au méthanol selon la séquence suivante :  $^*CO_2 \rightarrow ^*HCOO \rightarrow ^*H_3CO \rightarrow CH_3OH$ .<sup>28,29</sup> Wang et al.,<sup>30</sup> ont récemment démontré que la dernière étape de cette séquence, la conversion de  $H_3CO^-$  en MeOH, se fait par hydrolyse, soulignant à cet égard le rôle de  $H_2O$  dans la réaction d'hydrogénation du  $CO_2$  ; tandis que les autres étapes se déroulent via des processus d'hydrogénation en capturant les atomes H adsorbés à la surface.

La seconde voie proposée passe par la réaction de *reverse water gas shift* (r-WGSR), *équation 1*, qui consiste en la formation du monoxyde de carbone à partir de  $CO_2$  en présence de dihydrogène.



Dans ce second chemin réactionnel, l'interaction du  $CO_2$  avec un groupement hydroxyl de surface -OH conduit à la formation de OCOH, un autre intermédiaire clé, qui est ensuite transformé en CO par dissociation. L'une des séquences proposées ici est  $^*CO_2 \rightarrow ^*OCOH \rightarrow ^*CO \rightarrow ^*HCO \rightarrow ^*H_2CO \rightarrow ^*H_3CO \rightarrow CH_3OH$ .<sup>5,28</sup>

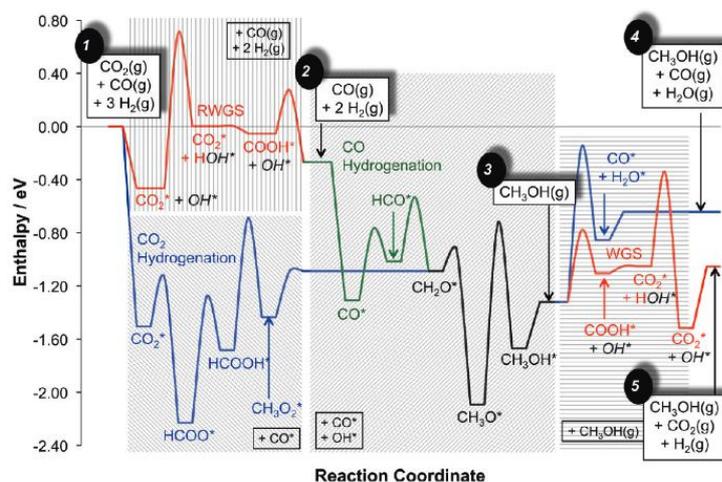


Figure 5. 3 : Schéma modélisant les différents chemins réactionnels pouvant prendre place à la surface du catalyseur de cuivre lors de l'hydrogénation de la synthèse du MeOH à partir de gaz de synthèse, proposé par Grabow et al. Les différentes réactions d'hydrogénation du  $CO_2$ , d'hydrogénation du CO de r-WGSR et de WGSR sont représentées respectivement par les courbes bleue, verte et rouge. Les espèces spectatrices pour chacune de ces réactions sont représentées dans les encadrés noirs. La courbe noire, représentant l'hydrogénation de  $CH_2O$  en  $MeOH(g)$  et est commune aux réactions d'hydrogénation de CO et  $CO_2$ . L'hydrogénation du  $CO_2$  est donnée par le chemin : état 1 → ligne bleue → ligne noire → état 3 → ligne bleue → état 4. L'hydrogénation du  $CO_2$  peut être suivie, en présence de CO par la réaction de WGSR de l'état 3 → ligne rouge → état 5. L'hydrogénation du CO a lieu de l'état 2 → ligne verte → ligne noire → état 3. Le chemin inverse de la réaction WGSR partant du  $CO_2$  et suivie de l'hydrogénation du CO va de l'état 1 → ligne rouge → état 2 → ligne verte → ligne noire → état 3 → ligne bleue → à l'état 4. Le chemin noir de  $CH_2O^*$  à  $CH_3OH(g)$  est commun à toutes les voies d'hydrogénation du CO et du  $CO_2$ . Figure empruntée de la référence<sup>28</sup>

Malgré ces progrès, la corrélation entre la morphologie de la structure des catalyseurs et le déroulement des réactions n'est pas encore bien établie. En particulier, le rôle des interactions de l'interface cuivre-zinc et les effets synergiques aux frontières de Cu-ZnO dans la formation d'intermédiaires clés dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sont encore débattus. Ici, l'une des principales limitations réside dans l'accès difficile à la composition de la surface et aux interfaces Cu-ZnO à l'échelle nanométrique.

Parmi les nombreuses études menées sur le sujet pour tenter d'élucider les mécanismes de la réaction, deux catégories principales se dégagent. L'étude de catalyseurs dit réels – proches des systèmes industriels – dans des conditions réelles ainsi que l'étude de systèmes simplifiés de type catalyseurs modèles permettant de décomplexifier le système étudié. Dans ce second cas, les études se concentrent sur les films de ZnO ultraminces supportés sur des monocristaux de Cu comme système catalytique modèle. Ces systèmes modèles ont l'avantage de permettre une étude simplifiée jusqu'à l'échelle atomique à l'aide des outils classiques de la science des surfaces.

Le groupe de Freund en Allemagne a travaillé sur les méthodes de croissance de films de ZnO ultraminces sur diverses surfaces métalliques cristallines.<sup>31,32</sup> Bien que ce groupe ait obtenu des films de ZnO ultraminces bien ordonnés et cristallins d'une grande qualité, et ait fourni une description claire de leurs structures atomiques, il n'a pas étudié directement l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub>.<sup>31</sup>

Le groupe de Pacchioni en Italie se concentre sur les propriétés électroniques des films ultraminces de ZnO déposés sur des surfaces métalliques, notamment Cu(111) et ce essentiellement au moyen de calculs DFT.<sup>33-36</sup> Ils ont notamment mis en évidence le rôle du transfert de charge du substrat de cuivre vers les adsorbats tels que le CO<sub>2</sub>, qui se produit spontanément par effet tunnel, à travers une bicouche de ZnO lorsque ceux-ci sont présents à la surface.<sup>33</sup> Deux autres groupes ont récemment tenté d'étudier expérimentalement la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en MeOH sur des systèmes modèles Cu-ZnO, au moyen de NAP-XPS in situ.<sup>37,38</sup>

Le groupe de Rodriguez aux Etats-Unis a souligné le rôle de l'interface ZnO-Cu qui favorise l'adsorption et la transformation du CO<sub>2</sub> en un intermédiaire HCOO\*.<sup>37</sup> Parallèlement, le groupe de Yoshinobu au Japon, bien qu'il n'ait pas pu

mettre en évidence la réaction d'hydrogénation vers le méthanol, a illustré le rôle particulier que joue l'oxyde de zinc en tant que site actif pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> en carbonates [CO<sub>3</sub>\*].<sup>38</sup> Ils ont cependant démontré que l'ajout de H<sub>2</sub>O au système réactif, qui conduit à l'oxydation du Zn et à la formation d'îlots de ZnO, fournit des groupements OH comme source d'hydrogène pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>.

Cependant, toutes ces études ont été menées dans des conditions éloignées des conditions réelles, proches du mbar. De plus, la nature et la structure exacte des interfaces Cu-ZnO restent élusives et l'influence de leur évolution sur les mécanismes réactionnels est rarement voire jamais discutée dans la littérature.

Dans ce chapitre nous chercherons à établir la corrélation entre la morphologie et le mécanisme de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en MeOH sur des catalyseurs modèles ZnO/Cu. En particulier, nous examinerons le rôle de l'interface ZnO—Cu en tant que site actif d'une part, et nous déterminerons son effet sur le chemin réactionnel d'autre part. Ainsi, dans un premier temps, nous présenterons la méthode utilisée pour élaborer ces catalyseurs modèles sous forme de films ultraminces de ZnO supportés par Cu(111). Par la suite nous discuterons de l'effet des différents réactifs (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et le mélange réactionnel d'hydrogénation CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) aussi bien sur la structure des films minces de ZnO et des interfaces Cu-Zn que sur les mécanismes réactionnels et la nature des espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Nous dresserons pour conclure un modèle liant la réaction, et ses mécanismes sous-jacent, à la morphologie des films et de leurs évolutions.

## **2. Elaboration des catalyseurs modèles ZnO/Cu(111)**

### **2.1. ZnO : structures cristallines et couches minces**

#### **2.1.1. Structures cristallines de ZnO**

La structure cristalline thermodynamiquement stable de ZnO est la structure wurtzite (notée wtz par la suite). Cette structure hexagonale peut être décrite par un empilement successif de plan d'atomes de zinc et d'oxygène formant des plans à arrangement hexagonal compact. Comme nous pouvons le voir en *figure 5.4-a* cet

empilement atomique abouti à des polyèdres Zn-O de type tétraédrique. Cet empilement atomique successif donne naissance à une structure polaire le long de l'axe c ou [0001]. Cette polarité donne lieu entre autres à des propriétés telles que la piézoélectricité et la polarisation du cristal selon l'axe c. Ainsi, suivant cette structure wtz, les cristaux de ZnO peuvent exposer des faces cristallines de type (cf. figure 5.5) :

- (i) Polaires selon l'axe [0001] terminant par des atomes de zinc [0001] ou d'oxygène O [000 $\bar{1}$ ] ;
- (ii) Non polaires selon la direction [10 $\bar{1}0$ ] (axe a et b) et [11 $\bar{2}0$ ] (diagonale de maille).<sup>39,40</sup>

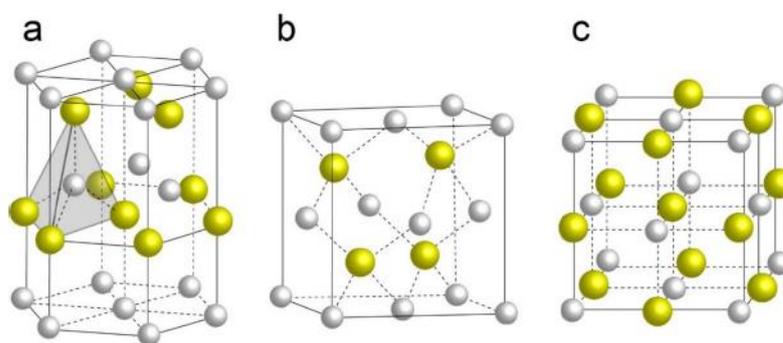


Figure 5. 4 : Représentation schématique des structures de ZnO (a) wurtzite, (b) blende structure type ZnS) et (c) structure type NaCl. Les atomes de zinc et d'oxygènes sont ici représentés en jaune et blanc respectivement. Figure emprunté de la référence <sup>41</sup>

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le ZnO massif – ainsi qu'à l'échelle nanométrique – à plusieurs polymorphes. Nous pouvons notamment citer la structure type blende, Fig.5.4-b, favorisée dans le cas de la croissance du ZnO sur des substrats de structure cubique, ainsi que la structure type NaCl, Fig.5.4-c, favorisée à des pressions élevées (~ 10 GPa).<sup>42,43</sup> Ces structures présentent aussi des plans polaires selon certaines directions cristallines, notamment [001] et [111] pour les structures blende et NaCl respectivement. Ces plans polaires donnent lieu à des restructurations de surfaces.<sup>39,40,44,45</sup>

#### 2.1.1.1. Plans polaires et reconstructions de surfaces

L'exposition de faces polaires à la surface induit une instabilité qui peut être compensée suivant trois voies : (i) un transfert de charge d'un plan polaire vers un autre plan de charge opposée, (ii) des reconstructions de surfaces permettant, en changeant la géométrie de cette dernière, de compenser les excédents de charges et (iii) l'adsorption d'espèces à la surface.

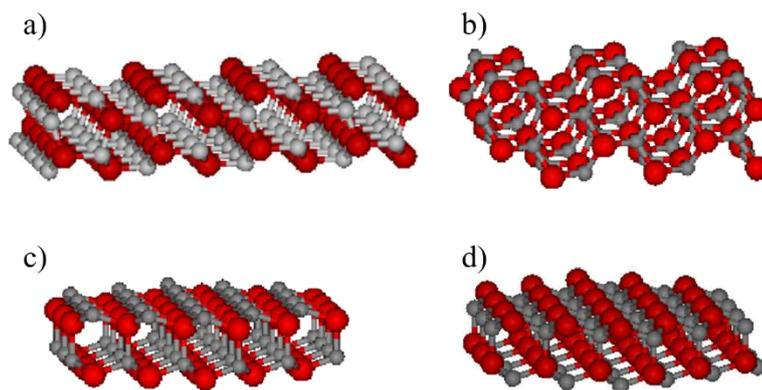


Figure 5. 5 : Modèles représentant les structures des plans a)  $(10 \bar{1}0)$ , b)  $(11 \bar{2}0)$ , c)  $(0001)$  et d)  $(000 \bar{1})$  idéales et non reconstruites. Avec les atomes de zinc représentés en gris et l'oxygène en rouge. Figure adaptée de la référence <sup>45</sup>

a. Le cas du plan polaire Zn-(0001)

Dulub *et al.*,<sup>39,40</sup> ont pu observer dans le cas de la restructuration du plan Zn-(0001), la formation de structure de surface de morphologie triangulaire, dont les images STM sont présentées dans la *figure 5.6-a*. La formation de ces îlots creux triangulaires permet de compenser les charges du plan Zn-(0001) polarisé positif du fait des atomes de zinc à la surface. En effet, ces images STM accompagnées des calculs DFT effectués dans cette étude ont permis d'identifier la structure et la composition atomique de ces structures triangulaires dont la surface et les bords se constituent d'atomes d'oxygène. La présence de ces atomes d'oxygène à la surface permet alors de compenser l'excédent de charges positives causé par Zn.

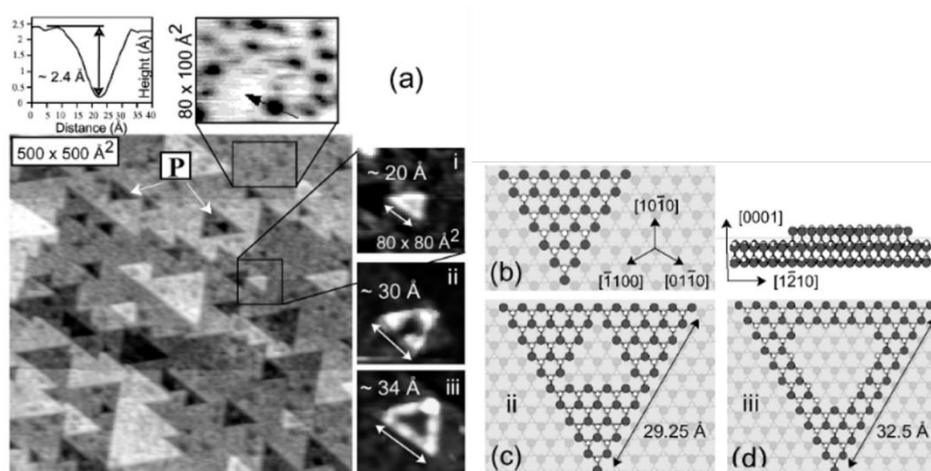


Figure 5.6 : (a) images STM d'une surface de zinc massif Zn-(0001) en UHV montrant la présence de structures de morphologie triangulaires d'une hauteur caractéristique de 2,4 Å. Les images (i), (ii), (iii) correspondent à des structures triangulaires avec présence ou non d'un creux central en fonction de la taille du triangle. (b) Schéma vue de haut et latérale de la structure triangulaire d'une vingtaine d'angström, (c) et (d) Vue de haut des îlots de 29 et 32 Å. Les atomes de zinc sont représentés en blanc et les atomes d'oxygène en noir. Figure extraite de la référence.<sup>39</sup>

### 2.1.2. Couches ultraminces de ZnO

Dans le cas de couches ultra minces de ZnO, une considération supplémentaire doit être prise en considération lors de la compensation des charges de surfaces : l'effet du support. Plusieurs études théoriques,<sup>35,42,46-49</sup> et expérimentales<sup>8,31,50,51</sup> ont montré une stabilisation des films minces supportés sur des surfaces métalliques qui s'opère par une restructuration cristalline. Cette phase cristalline, non présente pour le ZnO massif, est caractérisée par une structure en plan avec un empilement atomique hexagonal de Zn et O coplanaires, schématisée en *figure 5.7*.

Cette phase peut être décrite comme la structure type de référence h-BN, similaire à la structure graphite. Les paramètres structuraux de cette phase d'oxyde de zinc graphitique (noté g-ZnO par la suite) sont dépendant de la nature du substrat métallique sur lequel est déposé le film. Par exemple, la distance inter planaire  $d'_{\text{ZnO}}$  (cf. *Fig.5.7*) peut varier de 2,1 à 2,4 Å en fonction de la nature chimique du support.<sup>46,50</sup>

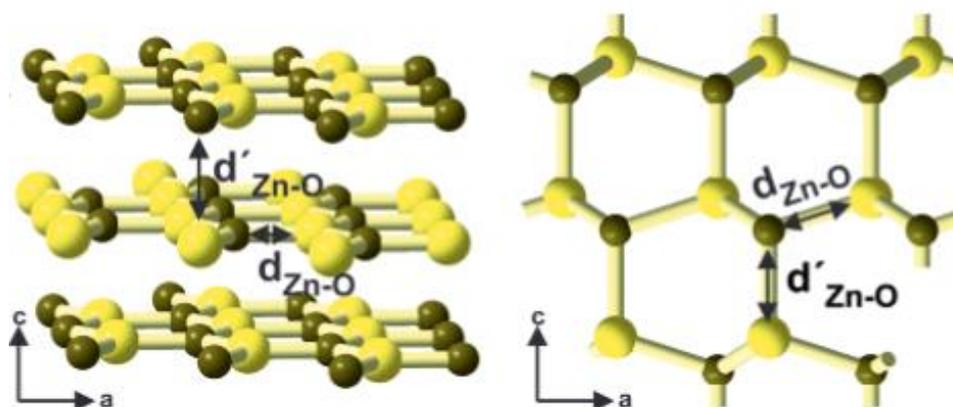


Figure 5. 7: Modèle des structures g-ZnO (gauche) et wurtzite (droite). Les atomes de zinc et d'oxygène sont respectivement représentés en vert et jaune. Les distances  $d_{\text{Zn-O}}$  et  $d'_{\text{Zn-O}}$  correspondent respectivement aux distances Zn-O au sein d'un même plan et entre deux plans d'empilement selon l'axe c.

Parallèlement, la distance inter planaire varie aussi en fonction de l'épaisseur du film. Thang *et al.*,<sup>35</sup> ont pu démontrer dans leur étude théorique par DFT, l'évolution de la distance inter planaire de films de ZnO sur Cu(111) avec une augmentation de 2,33 à 2,56 Å en augmentant l'épaisseur de 2 à 12 monocouches (*monolayers* noté par la suite ML). Plus l'épaisseur du film augmente, plus  $d'_{\text{ZnO}}$  tend vers la valeur de distance inter planaire de la structure wtz (2.60 Å). Cette augmentation de  $d'_{\text{ZnO}}$  s'accompagne, dans les faits, d'une corrugation de ces plans. Cela traduit une transition de la structure cristalline de g-ZnO à la structure wtz. Cette

transition est généralement rapportée comme prenant place aux alentours de 4 ML.<sup>31,35,42,50</sup>

## 2.2. Préparation des couches ultraminces de ZnO sur Cu (111)

L'élaboration des catalyseurs modèles sous forme de couches ultraminces de ZnO déposées sur une surface monocristalline de cuivre, ZnO/Cu(111), se déroule en deux étapes toutes deux réalisées dans un système sous vide poussé (ou *ultra high vacuum*, UHV) : i) la préparation d'une surface propre de cuivre (111) ; ii) le dépôt de zinc par évaporation sous oxygène.

### *2.2.1. Préparation de la surface de Cu(111)*

La surface de Cu(111) est nettoyée par des cycles de bombardement ionique (ou *ion sputtering*) suivi d'un recuit. Le bombardement ionique est réalisé sous une atmosphère d'argon à une pression de  $8,10^{-5}$  mbar d'Ar (Energie = 2,5 keV,  $I_{\text{échantillon}} = 6 \mu\text{A}$ ) pour une durée moyenne de 20 min.

Cette étape de bombardement ionique permet d'éliminer l'oxyde natif du cuivre et les espèces (contaminations) présentes à la surface, telles que des molécules adsorbées à la surface du cristal. La seconde étape de recuit est réalisée à 700 °C en également UHV avec une durée moyenne de chauffage de 30 min.

Le recuit permet d'homogénéiser la surface du cristal en assurant le réarrangement des atomes de cuivre. Ces cycles de nettoyage sont reproduits jusqu'à l'obtention d'une surface de cuivre propre.

L'obtention de la surface propre de Cu(111) est contrôlée, sur le plan morphologique, par STM et diffraction d'électrons lents (ou *low energy electron diffraction*, LEED), comme illustré en *figure 5.8*.

Par ailleurs, l'analyse par XPS dans la composition de la surface permet de contrôler la qualité de la surface sur le plan chimique. L'absence de la contribution associée à l'oxygène (O 1s) et l'analyse des spectres niveau de cœur du Cu 2p, de l'Auger associé Cu LMM et de la bande de valence permet de valider ce processus de nettoyage.

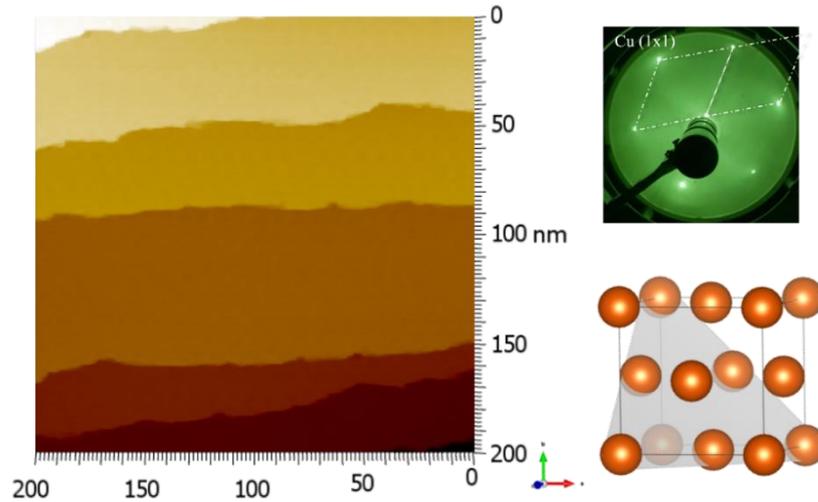


Figure 5.8 : Image STM à grande échelle de la surface Cu(111) propre (200×200nm, 0.2 V, 0.2 nA) ; figure de diffraction LEED obtenue à 50 eV, modèle de la structure cristalline cubique face centrée (cfc) du cuivre, le plan (111) est représenté en gris clair (modèle réalisé sur Vesta<sup>52</sup>).

L'arrangement atomique compact des faces (111) du cuivre *cfc* est confirmé par le motif de diffraction LEED de forme hexagonal,<sup>31,53,54</sup> et illustré en *figure 5.9-a* avec une image STM de la surface avec une résolution atomique. La distance moyenne entre deux atomes,  $d_{\text{exp}}(\text{Cu-Cu})$ , est de l'ordre de 2,5 Å en accord avec la valeur théorique attendue pour le cuivre  $d_{\text{theo}}(\text{Cu-Cu}) = a_{\text{Cu}} \times \sqrt{2}/2 = 2,56 \text{ \AA}$ , avec  $a_{\text{Cu}} = 3,628 \text{ \AA}$  le paramètre de maille du cuivre cristallisant selon un arrangement *cfc*. La hauteur moyenne  $h_{\text{expCu}}$ , mesurée ici entre deux plans (111) adjacents est de l'ordre de 1,97 Å, soit une différence de hauteur de 5 % par rapport à la distance inter réticulaire théorique (2,08 Å correspondant à  $a_{\text{Cu}} \times \sqrt{3}/2$ ).<sup>31,53</sup>

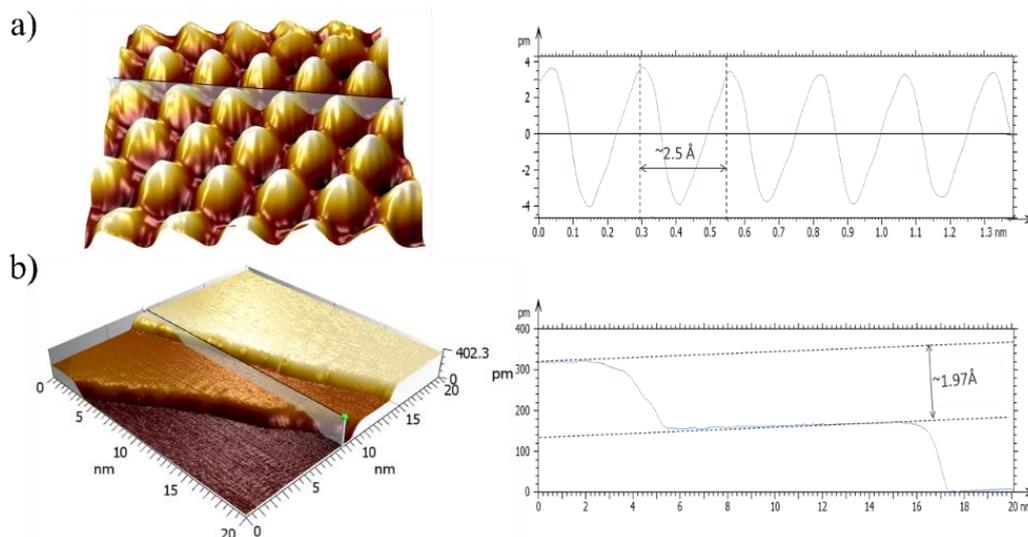


Figure 5.9 : Projection 3D d'images STM (a) de la surface Cu(111) avec une résolution atomique (1,2×1,2 nm, 0,5 V, 2 nA) montrant une distance inter atomique de 2,5 Å (b) de terrasses atomiques avec une hauteur de marche de l'ordre de 2 Å, (20×20 nm, 0,2 V, 0,2 nA) et profils correspondants.

### 2.2.2. Dépôt des couches ultraminces de ZnO

Le zinc est déposé sur la surface propre de Cu(111) par évaporation – avec un évaporateur équipé d'une cellule de type Knudsen – sous une pression de  $10^{-7}$  mbar d'O<sub>2</sub> à température ambiante. Le dépôt en atmosphère réactive est suivi d'une étape de recuit à sous oxygène. Le recuit s'effectue à 230 °C sous  $9,10^{-5}$  mbar d'O<sub>2</sub> durant 1 heure et 30 minutes.

Une balance à quartz est utilisée pendant le dépôt pour suivre la croissance de ZnO sur la surface. Ainsi, l'épaisseur des films, exprimée en termes de monocouche (ML) est évaluée en fonction du temps de dépôt en utilisant les paramètres donnés par la balance à quartz.

### 2.3. Caractérisation des catalyseurs modèles de différentes épaisseurs

Dans la suite de cette partie nous présentons la caractérisation structurale des films de ZnO déposés sur Cu(111) avec deux épaisseurs de couches minces : inférieur à une monocouche et supérieur à 4 ML qui seront par la suite étudié dans le cadre de leur réactivité pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>

#### 2.3.1. Structure typique de couche d'épaisseur de ZnO inférieure à 4 ML

Le premier catalyseur modèle est caractérisé par une épaisseur inférieure à 4 ML. La croissance du film est discontinue et se fait par croissance en îlot de plusieurs couches (*figure 5.10*). Il est possible de distinguer une structure de surface hexagonale sur les images STM à plus petite échelles (*cf. figure 5.10-b,c*)

Cette structure hexagonale à une périodicité de l'ordre de 7 Å pouvant correspondre à une structure de surface de type ZnO c-(2x2), comme illustré sur le modèle ci-dessus (*5.10-d*).<sup>55</sup>

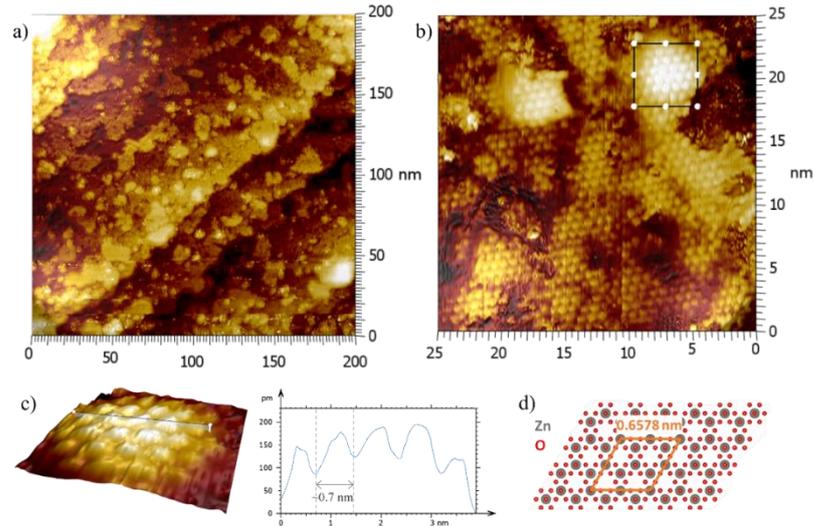


Figure 5. 10 : (a) et (b) images STM typiques d'un film d'épaisseur inférieure à 4 ML obtenues respectivement dans les conditions (200×200 nm, 2,3 V, 0,12) et (50x50 nm, 2,3 V, 0,2 nA) ; (c) représentation topographique de l'insert indiqué dans l'image (b) et profil topographique correspondant ; (d) modèle de la structure ZnO c(2x2), avec les atomes de Zn et O respectivement représentés en gris et rouge. Modèle réalisé avec Vesta.<sup>52</sup>

### 2.3.2. Structure typique de couche d'épaisseur de ZnO supérieure à 4 ML

Le film d'épaisseur plus élevée, supérieure à 4 ML présente des caractéristiques structurales proches de l'oxyde de zinc massif de structure wtz. Nous pouvons voir sur l'image STM à grande échelle, *figure 5.11-a*, la formation de structures triangulaires creuses similaires à celles décrites précédemment par les travaux de Dulub *et al*,<sup>39</sup> (cf. *figure 5.6*). Ces structures sont bien plus grandes, pouvant aller de 50 à 150 nanomètres de côté, ont aussi été rapportées dans la littérature à cette échelle.<sup>56,57</sup>

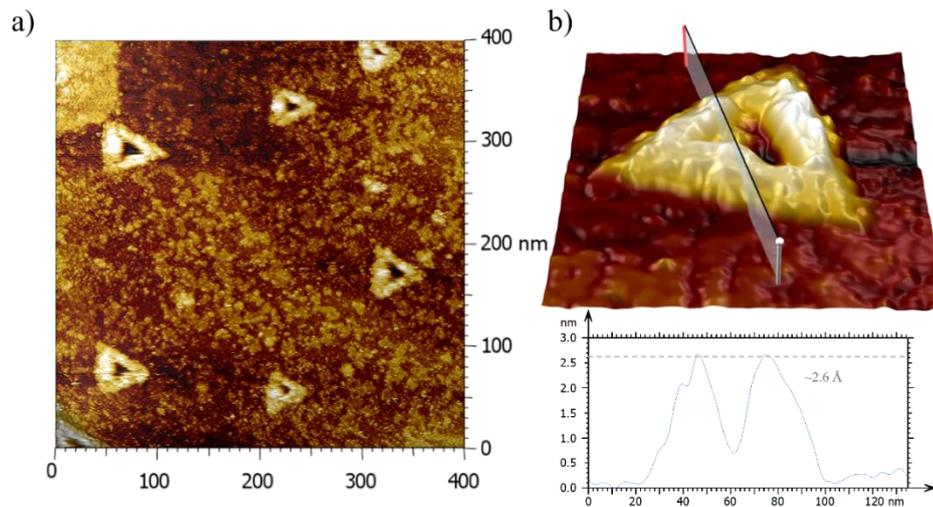


Figure 5.11 : (a) image STM à grande échelle du film d'épaisseur 6,8 ML (400×400 nm, 1,4 V, 0,5 nA), (b) représentation 3D d'un triangle unique (150×150 nm, 2,2 V, 0,48 nA).

Ces formations triangulaires creuses présentent une hauteur moyenne de  $\sim 2,6$  Å cohérente avec la hauteur d'une monocouche de ZnO de structure wtz.<sup>35,40</sup> En effet, cette hauteur correspond à la moitié du paramètre du c de la structure wurtzite, c'est-à-dire la hauteur entre deux plan ( $\sim 5,3$  Å).

Dans ce cas-ci du film d'épaisseur supérieure à 4 ML, Nous constatons encore une croissance du film de ZnO par îlots. Le film expose par endroit jusqu'à 4 couches de ZnO comme le montre la *figure 5.12* avec des hauteurs moyennes inter couches de l'ordre de 2.3 Å

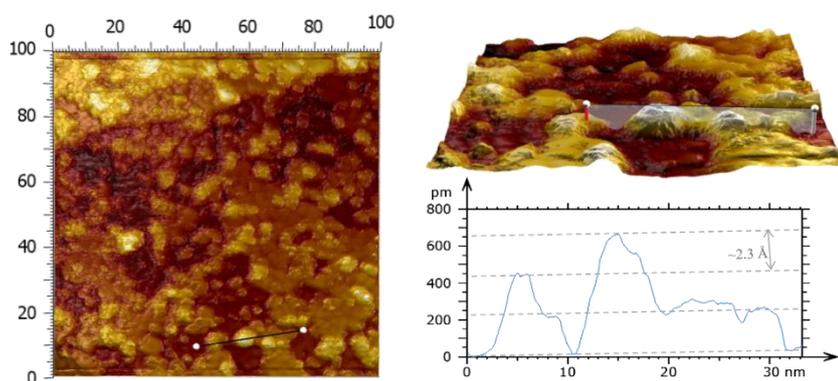


Figure 5. 12 : Image STM à plus faible échelle de la surface du film de ZnO d'épaisseur 6,8 (100×100 nm, 2.2 V, 0.6 nA), et profil correspondant.

### 2.3.3. Etat d'oxydation du zinc dans les films ultraminces et nature de l'interface Cu-ZnO en fonction de l'épaisseur.

La détermination de l'état d'oxydation de Zn dans ces films ultraminces est obtenue à partir des résultats XPS. L'analyse du spectre Zn 2p ne permet pas de différencier d'une façon satisfaisante les états  $Zn^0$  et  $Zn^{2+}$  à cause de la faible différence d'énergies de liaison ( $\sim 0,2$  eV) entre les pics 2p associés à ces deux états. Cependant, la distinction se fait à travers l'analyse des spectres Auger Zn LMM ( $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ) qui apparaissent à des énergies cinétiques ( $E_C$ ) suffisamment espacées en fonction de l'état d'oxydation du Zn.

Ainsi, le spectre Auger associé au Zn métallique est caractérisé par un pic à 992,0 eV (*figure 5.13*) en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.<sup>58-60</sup> Le spectre Auger correspondant à  $Zn^{2+}$  dans le ZnO massif est dominé par un large pic à  $E_C = 988,2$  eV associé à un épaulement à  $E_C = 991,7$  eV (*figure 5.13*). En effet, le Zn dans le film épais (6,8 ML) correspond bien à un état d'oxydation  $Zn^{2+}$  associé à ZnO. En revanche, dans le cas du film mince (0,9 ML), le spectre Zn LMM est caractérisé

par trois pics : un premier (large) à  $E_C = 988,2$  eV associé à  $Zn^{2+}$  (ZnO) et les deux suivants à  $E_C = 992,0$  eV et  $E_C = 995,5$  eV correspondant à un caractère métallique de Zn.

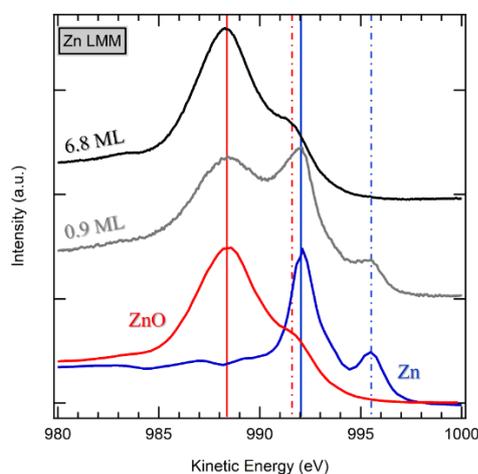


Figure 5. 13 : Spectres XPS des électrons Auger de la transition LMM du Zn pour une référence Zn métallique (courbe bleue), ZnO (courbe rouge), des films minces de ZnO sur Cu(111) d'épaisseur de film de 0.9 ML (courbe grise) et 6.8 ML (courbe noire).

La présence de ce deuxième pic malgré les conditions de préparation des films ultraminces de ZnO sous oxygène, est intéressante car elle pointe la présence d'une autre structure de Zn. En effet, pour ces films ultraminces, la présence des lacunes d'oxygène induit une stœchiométrie différente de celle du massif. Il s'agit ici d'une structure de type  $ZnO_x$  ( $x < 1$ ).

Ainsi, l'état d'oxydation de Zn devient plus faible ( $\delta^+$  avec  $\delta < 2$ ). La contribution associée à cet état devrait apparaître à une énergie cinétique supérieure à celle de  $Zn^{2+}$ . Néanmoins, l'énergie cinétique de cette composante peut également coïncider avec celle de  $Zn^0$  ou de Zn dans l'alliage Zn—Cu.

La nature chimique de l'interface de Cu-ZnO peut être examinée à partir du spectre Auger du zinc. Compte tenu de l'atténuation du libre parcours moyen des électrons avec la profondeur sondée et donc avec l'épaisseur du film ZnO, l'accès à l'interface Cu—ZnO peut se faire en examinant l'Auger associé au film mince (0,9 ML).

Comme indiqué ci-dessus, le spectre Zn LMM associé à cette épaisseur présente un pic à  $E_C = 991,7$  eV en plus de celui caractéristique de  $Zn^{2+}$  (ZnO). Le pic à  $E_C = 991,7$  eV peut être attribué aux atomes de Zn d'interface en interaction avec Cu. Cette interface est constituée d'un alliage Zn—Cu. Elle est formée par l'interdiffusion de Zn

dans la surface du cuivre ou suite à la reconstruction de la surface Cu(111) lors du dépôt de Zn fait en présence de l'oxygène.

La coexistence des deux contributions de Zn ( $Zn^0$ , associée à l'alliage Zn—Cu, et  $Zn^{2+}$  liée à ZnO) a également été observée pour par Fantauzzi *et al* des films d'alliages Cu—Zn.<sup>61</sup>

Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur ces deux catalyseurs modèles ZnO/Cu(111) d'épaisseurs 0,9 et 6,8 ML par XPS.

### **3. Etude de la réactivité et de la structure des catalyseurs ZnO/Cu(111)**

#### **3.1. Suivi de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> par XPS : influence de l'épaisseur**

Nous avons étudié la composition chimique de la surface en fonction de l'épaisseur du film ultramince de ZnO déposé sur Cu(111) et de la température d'exposition, de la température ambiante (RT) jusqu'à 650 K. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de chaque gaz pur (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) sur la surface du catalyseur ZnO/Cu(111) et sur la stabilité du film. Ensuite, nous avons examiné l'exposition au mélange de gaz (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, 1:3) afin de comprendre le mécanisme de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur cette surface ainsi que la stabilité des films de ZnO par spectroscopie de photoémission X.

Comme mentionné précédemment, (*Chapitre 2, partie 2.2*) les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre SPECS utilisant une source monochromatisée de rayons X Al  $K\alpha$  (d'énergie 1486,71 eV) et équipé d'un analyseur PHOIBOS et d'un détecteur à ligne à retard (*delay line*). La mesure XPS *ex situ* des échantillons de ZnO/Cu(111) est réalisée dans un système UHV équipé d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse (XPS). Les échantillons sont analysés par XPS après exposition et évacuation des gaz réactifs (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et mélange). Les échantillons ont été exposés aux gaz à différentes températures : RT, 450 K, 550 K et 650 K pour des durées d'exposition d'une heure à une pression totale de 5 mbar.

### *3.1.1. Formation d'espèces chimiques de surface sur le film épais de ZnO (6,8 ML) à différentes expositions*

Les espèces chimiques formées sur la surface à la suite de l'exposition aux différents gaz réactifs ont été déterminées à partir de la déconvolution des spectres XPS du niveau de cœur C 1s. Ces déconvolutions sont présentées en *figure 5.14*. Lors de l'exposition à RT, quel que soit le gaz réactif utilisé, les spectres C 1s présentent un pic à une énergie de liaison ( $E_L$ ) proche de 284,4 eV (284,6 eV dans le cas de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, 284,4 eV dans le cas du mélange réactif). Cette première contribution est attribuable au carbone graphitique adsorbé sur la surface,<sup>37,62-65</sup> sp<sub>2</sub> (C=C), généralement issue d'une contamination de fond de la chambre UHV. Cette espèce, communément rapportée, provient de la décomposition de composés carbonés à la suite de traitements à haute température.<sup>65</sup>

La seconde contribution apparaît à une énergie de liaison de 285,4 eV,  $\pm 0,2$  eV en fonction de la température d'exposition et de la nature du gaz réactif. C'est la contribution principale dans le cas de l'exposition sous CO<sub>2</sub> à toutes les températures, de RT à 650 K. Dans le cas des expositions à CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub> pur, il s'agit de la contribution principale jusqu'à 550 K. Au-delà, à 650 K, cette contribution est encore présente mais son intensité est inférieure au carbone graphitique. Cette contribution regroupe deux composantes :

- (i) -C-O\*, avec une liaison C-O simple, autrement dit le groupement méthoxy (H<sub>3</sub>-CO\*, noté CH<sub>3</sub>O\* par la suite) à une énergie de liaison de 285,2 eV;<sup>62,66</sup>
- (ii) H<sub>x</sub>-CO\* et H<sub>x</sub>-C=O\*, notés H<sub>x</sub>CO\* et assignée à une énergie de liaison de 285,6 eV.<sup>62</sup> Ces espèces H<sub>x</sub>CO\* comprennent notamment H<sub>2</sub>CO (formaldéhyde), un intermédiaire clé dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol.

L'espèce méthoxyl – qui apparaît à 285,2 eV – n'a été observée que pour l'exposition sous (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) à 550 K. Les groupes méthoxyl sont une espèce intermédiaire dont l'hydrogénation mène au MeOH.<sup>15,67</sup> Cependant MeOH n'est pas rapporté dans la littérature dans les études consacrées aux catalyseurs modèles où les conditions d'expériences sont réalisées à des pression trop basses (~1 mbar) pour permettre cette étape d'hydrogénation finale. En effet, des études théoriques ont pu

démontrer que cette dernière étape est inhibée par une barrière d'énergie importante de l'ordre 1,49 eV.<sup>67</sup> Kattel *et al.*,<sup>67</sup> et Wang *et al.*,<sup>15</sup> ont proposé par études DFT des chemins réactionnels où CH<sub>3</sub>OH est produit à partir de l'hydrogénation de \*H<sub>2</sub>CO en passant par deux composés intermédiaires dont CH<sub>3</sub>O\* sur un catalyseur ZnO/Cu(111).

En dessous de cette température de 550 K et pour d'autres expositions (CO<sub>2</sub> pur et H<sub>2</sub> pur), c'est davantage la composante H<sub>x</sub>CO\* qui prédomine la seconde contribution. Dans le cas du CO<sub>2</sub> pur, cette composant présente même un décalage chimique supplémentaire de + 0,2 eV (285,8 eV) de RT à 450 K.

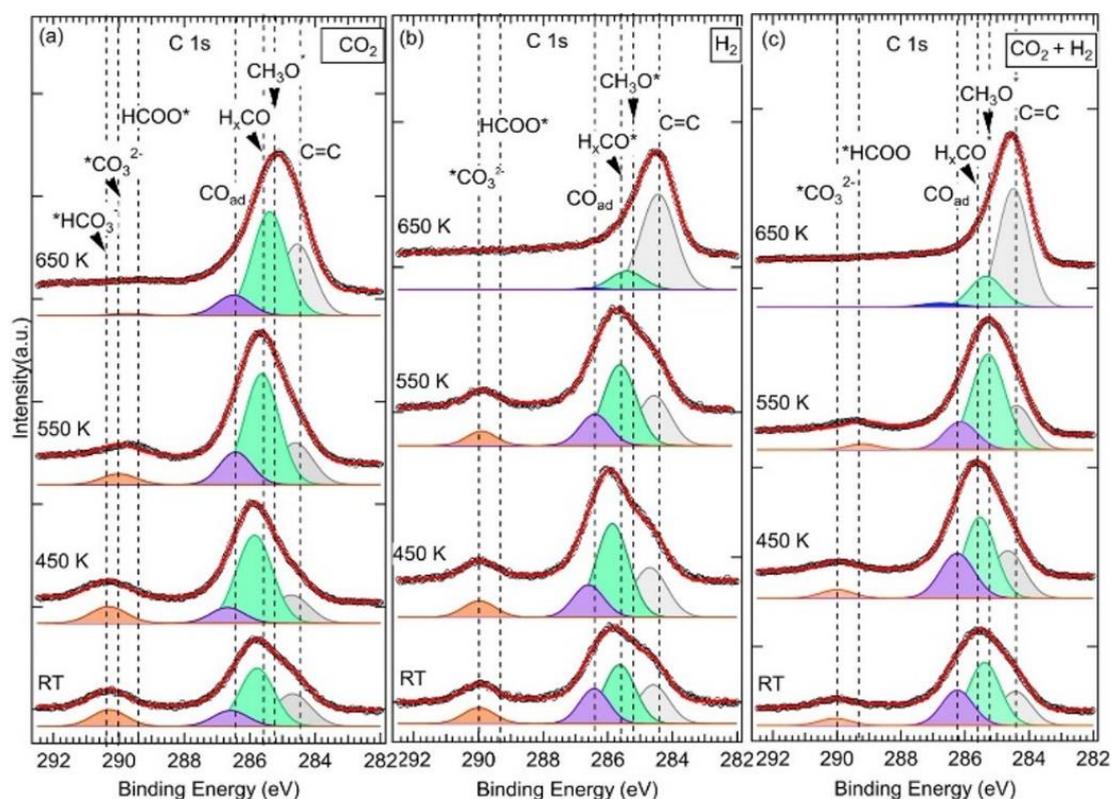


Figure 5.14 : Spectres XPS du niveau du cœur C 1s du catalyseur modèle ZnO/Cu(111) avec une épaisseur de film de ZnO de 6,8 ML, en fonction de la température et de la nature des gaz d'exposition. (a) exposition au CO<sub>2</sub> pur à une pression de 5 mbar ; (b) exposition au H<sub>2</sub> pur à une pression de 5 mbar. (c) exposition au mélange de gaz réactif (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>) à une pression 5 mbar à un rapport molaire de (1:3). Le spectre étiqueté UHV a été acquis sur l'échantillon tel que préparé avant l'exposition aux gaz réactifs.

La troisième contribution est présente à une énergie de liaison de 286,4 eV pour les trois expositions de RT à 550 K. Dans le cas de l'échantillon exposé au CO<sub>2</sub> pur, nous pouvons constater que cette contribution est présente, à RT, à une E<sub>L</sub> légèrement plus élevée (286,6 eV) et est toujours présente à 650 K. Ce qui n'est pas le cas pour les expositions sous H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> qui ne présentent pas cette contribution à 650 K.

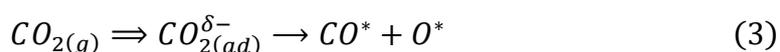
Elle est attribuée aux espèces adsorbées de C=O ou C-O(H), (notée CO<sub>ad</sub>), résultant de la dissociation du CO<sub>2</sub>.<sup>37,38,63,68,69</sup> Le CO est par ailleurs, comme discuté précédemment, considéré comme un intermédiaire majeur de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en MeOH sur les catalyseurs ZnO/Cu. Il est en effet le produit principal issue du mécanisme d'hydrogénation passant par la réaction de r-WGSR.<sup>4,5,28,29,67</sup> D'après des études théoriques par DFT,<sup>5,15,29,67</sup> il a été proposé que le CO agisse comme un intermédiaire puisqu'il évolue à travers de multiples étapes d'hydrogénation vers H<sub>2</sub>CO en réagissant avec les espèces \*H ou \*OH de surface. Et quel que soit le chemin réactionnel emprunté – voie des formates ou voie de la réaction de r-WGSR – H<sub>2</sub>CO est un intermédiaire commun qui se transforme finalement en méthoxy

Le groupement CO participant par la suite au chemin de la r-WGSR connaît deux voies de formation possibles :

- (i) Le CO<sub>2</sub> est d'abord activé sur le ZnO ou à l'interface ZnO/Cu et converti en espèces intermédiaires hydrocarboxyles (OCOH\*) par une hydrogénation. Ensuite, le CO est formé par dissociation de ce groupement :



- (ii) Dissociation directe du CO<sub>2</sub> stabilisé à la surface – principalement du cuivre – sous forme de CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> portant une charge partielle négative se dissocie en espèces superficielles CO\* et O\*, via la réaction suivante:  
<sup>37,68,70</sup>



Cependant, dans les deux voies proposées ci-dessus, le CO étant produit dès RT quel que soit l'exposition, les sites d'adsorption du CO<sub>2</sub> et son évolution en CO sont favorisés par i) la composition chimique,<sup>29,45,71</sup> ii) la morphologie,<sup>29,38,72,73</sup> et iii) les effets électroniques<sup>70,74</sup> de la surface ZnO/Cu(111) ce qui ne se produit pas sur les surface de cuivre seule dans les condition ambiantes (basse température et basse pression).

La composition chimique, et la morphologie – c'est-à-dire la nature des espèces exposées à la surface et leur coordination – influent sur l'adsorption et la dissociation de la molécule de CO<sub>2</sub> : l'adsorption bidentate de CO<sub>2</sub> sur Cu-Zn (Cu-OCO-Zn) permet son activation pour l'hydrogénation en HCOO ainsi que sa dissociation en CO

+ OH.<sup>29</sup> Wang *et al.*,<sup>75</sup> proposent par leur étude DFT, une configuration plus stable correspondant à une géométrie tridentée où, dans ce cas, le second atome O de CO<sub>2</sub> était également lié de manière covalente à la surface du ZnO.

Il est intéressant de noter que dans ces études théoriques proposant ces deux géométries d'adsorption de CO<sub>2</sub>, la structure du ZnO est considérée uniforme, sans défaut et similaire au ZnO massif (avec Zn et O non coplanaires). Et les barrières d'énergies proposées sont élevées et ne permettent pas ni l'activation ni la dissociation de CO<sub>2</sub> dans les conditions ambiantes.<sup>29</sup>

De plus, ces dernières sont aussi facilitées par les effets électroniques associés aux défauts de la structure ZnO et en particulier aux lacunes d'oxygène présentes sur la surface du film mais aussi aux interfaces. Etant donné la nature ultra-mince du film de ZnO et les fortes interactions ZnO-Cu à l'interface, ces effets sont plus importants. En effet, du point de vue de l'état d'oxydation du zinc dont les résultats de spectroscopie Auger ont été présentés en *figure 5.13* et discutés dans la section précédente, le ZnO à l'interface correspond plutôt à un Zn<sup>δ+</sup>O<sub>x</sub> (avec x<1) réduit, comme le montre l'importante composante métallique des Auger LMM du zinc.

Ainsi, le film fournit des cations Zn<sup>δ+</sup> et des sites de lacunes d'oxygène oxophiles intéressants pour l'adsorption de CO<sub>2</sub>. En effet, les cations Zn<sup>δ+</sup> sont considérés comme des sites d'adsorption importants pour l'activation du CO<sub>2</sub>.<sup>12,70</sup> Par conséquent, le transfert de la densité électronique des électrons confinés dans les lacunes d'oxygène du film de ZnO vers le CO<sub>2</sub> adsorbé, qui conduit à l'activation de CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>, se produit via transfert de charge vers les orbitales moléculaires anti liantes de type π\*, 2b<sub>u</sub> (2b<sub>2u</sub> et 2b<sub>3u</sub>), les plus basses et inoccupées du CO<sub>2</sub>.<sup>70,76-78</sup> Ce processus entraîne l'affaiblissement de la liaison C=O, son activation en CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> dont la dissociation peut aboutir à CO.

En effet, des espèces carbonées à fort degré d'oxydation correspondant aux premières espèces intermédiaires et résultant de CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> peuvent être observées dans les spectres C 1s à des énergies de liaison plus élevées autour de 290 eV, comme nous pouvons le voir en *figure 5.14*. Selon la température et les différentes expositions, nous avons identifié trois contributions à des E<sub>L</sub> de 289,4 eV ; 290,0 eV et 290,4 eV que nous attribuons respectivement à \*HCOO<sup>-</sup> et \*OCOH\*,<sup>25,38,79,72,65</sup> \*CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,<sup>38,62,72</sup> et aux bicarbonates \*HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>80,81</sup>

La formation du groupement \*OCOH, qui est considéré comme l'étape cinétiquement limitante de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> vers le méthanol sur les systèmes Cu-ZnO,<sup>4,5,67</sup> est généralement décrite par l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> générée directement sur la surface de ZnO/Cu(111) via le processus d'hydrogénation suivant :



Cependant, à partir des spectres XPS de la *figure 5.14*, nous avons constaté la contribution \*HCOO<sup>-</sup> principalement à partir de 450 K, ce qui indique l'existence d'une barrière d'activation pour ce processus d'hydrogénation et d'une autre voie de réaction. En effet, d'après le calcul DFT de Kattel *et al.*,<sup>67</sup> HCOO<sup>-</sup> est formé à partir de groupements CO et H adsorbés via un état transitoire et une barrière d'activation de E<sub>a</sub> ~1,1 eV.

De plus, HCOO<sup>-</sup> peut être produit à partir de l'hydrogénation de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> puisque nous avons observé au-dessus de 450 K une perte nette de cette contribution en faveur du formate dans le cas d'une exposition à (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) (*figure 5.14-c*). Dans le cas d'une exposition au CO<sub>2</sub> pur, une barrière supplémentaire peut s'appliquer puisque cette transition a été vue partiellement à 550 K et que la proportion de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> reste importante à cette température (*figure 5.14-a*). Ici, la transformation de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en HCOO<sup>-</sup> est également une réaction d'hydrogénation qui peut avoir lieu via le processus suivant :



Cette réaction reflète le rôle du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en tant qu'intermédiaire clé dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur la surface ZnO/Cu(111). La présence de OH<sup>-</sup> sur la surface a en effet été mise en évidence par les spectres du niveau de cœur de O 1s où sa contribution est observée à E<sub>L</sub> = 531,8 eV (*figure 5.15*).<sup>38,57</sup> Il est intéressant de noter que lors de l'exposition au H<sub>2</sub> pur (*figure 5.14-b*), le CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ne s'est pas hydrogéné en HCOO<sup>-</sup> et reste la principale contribution à 550 K et 650 K.

Ainsi, l'apparition d'une réaction compétitive et plus favorable à la transformation de H<sub>2</sub> doit être envisagée. Dans ce cas, le processus envisagé est la réaction menant à la formation de OH<sup>-</sup> (H<sub>2</sub> + \*O—Zn + \*O--Zn → 2 OH<sup>-</sup> + 2 Zn<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>). Cette séquence est le mécanisme favorisé lors de l'exposition au H<sub>2</sub> pur. En conséquence, elle génère l'accumulation de fragments OH<sup>-</sup> sur la surface du ZnO qui bloque les sites actifs pour

la formation de  $\text{HCOO}^-$  par la réaction d'hydrogénation de  $^*\text{CO}_3^{2-}$ . Ce processus sera discuté par la suite en relation avec l'évolution de la morphologie en fonction de la température, de l'exposition et de l'épaisseur du ZnO.

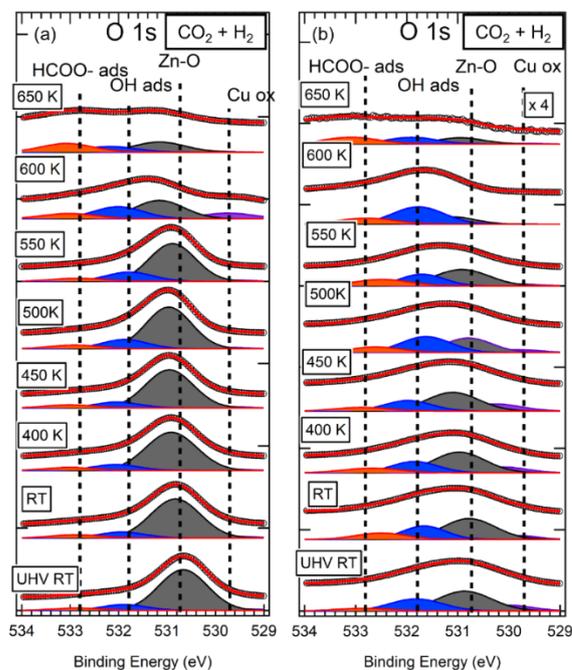
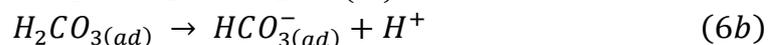
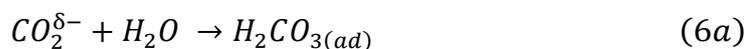


Figure 5. 15 : Spectres XPS du niveau de cœur O 1s des systèmes modèle ZnO/Cu(111) avec des films d'épaisseur de ZnO de (a) 6.8 ML et (b) 0.9 ML en fonction des températures d'exposition de RT à 650 K sous le mélange de gaz ( $\text{CO}_2:\text{H}_2$ ) à une pression de 5 mbar à un rapport (1:3).

En ce qui concerne les carbonates eux-mêmes, ici l'adsorption de  $\text{CO}_3^{2-}$  sur ZnO conduit à la formation de  $\text{CO}_3^{2-}$  spontanément dès RT. Cette contribution a effectivement été trouvée à partir de RT après exposition à divers gaz à  $E_L = 290,0$  eV. Les carbonates sont connus pour se former facilement à la température ambiante, même dans l'UHV, à partir de l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur les surfaces d'oxydes métalliques comme le ZnO.<sup>38,75</sup> La formation de  $\text{CO}_3^{2-}$  selon la réaction (6) dépend de la disponibilité de  $\text{CO}_2^{\delta-}$  sur la surface. Par exemple, Deng a trouvé une croissance substantielle de  $\text{CO}_3^{2-}$  concomitante avec l'épuisement du CO adsorbé lorsque Zn était déposé sur la surface de Cu.<sup>66</sup>

La contribution de  $\text{HCO}_3^-$ , située à  $E_L = 290,4$  eV, n'est observée que pour le film épais de ZnO et seulement pour l'exposition au  $\text{CO}_2$  pur. La quatrième contribution des spectres C 1s – correspondant aux composés carbonés à fort degrés d'oxydation – est dominée par  $\text{HCO}_3^-$  pour l'exposition au  $\text{CO}_2$  pur jusqu'à 450 K. Pour les expositions au  $\text{H}_2$  pur et au mélange ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ) elle est dominée par  $\text{CO}_3^{2-}$  de la température ambiante à 450 K. La présence d'espèces de bicarbonates uniquement

pour l'exposition au CO<sub>2</sub> est inattendue. Cela peut être dû à un mécanisme d'hydrolyse en deux étapes via la formation de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en présence de fort taux de CO<sub>2</sub> adsorbés en présence de H<sub>2</sub>O.<sup>80</sup> ce mécanisme se déroule en deux étapes :



L'apparition de ce processus peut être un effet dépendant de la morphologie, et peut être spécifiquement attribué à la stabilisation de H<sub>2</sub>O sur la surface sous CO<sub>2</sub>. En présence de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> pur et CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>), un processus compétitif tel que la formation de groupements Zn-OH peut être en jeu, ce qui modifie la morphologie du film ultrafin de ZnO sur Cu(111). Dans la littérature, un grand nombre d'études ont montré que l'hydrophilie et la stabilité du ZnO dépendent de la morphologie.<sup>82,83</sup>

Le changement de morphologie dû à la reconstruction en fonction de l'exposition aux réactifs sera par ailleurs discuté plus en détail ci-après dans la discussion concernant l'évolution des intensités XPS et des résultats STM. Une nette évolution de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vers CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a été observée avec le traitement par recuit sous CO<sub>2</sub>. En effet, la forte diminution de la composante HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> à 550K au profit des espèces CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peut avoir lieu par déshydrogénation de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Nous avons ainsi discuté l'ensemble des contributions déterminées à la surface du film de 6,8 ML en fonction des différentes expositions, et émis de premières hypothèses concernant leurs mécanismes de formation. Nous allons dans la partie suivante discuter la nature des espèces présentes à la surface du film de 0,9 ML et la relation entre la présence ou l'absence d'espèces en regard de l'épaisseur du film et de la nature des sites de surface.

### 3.2. Exposition au mélange réactionnel (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) : influence de l'épaisseur du film mince de ZnO sur la nature des espèces adsorbées

Afin de sonder la relation structure-réactivité et l'influence de l'épaisseur des films sur la nature des intermédiaires réactionnels, nous comparons la nature des espèces de surfaces lors d'exposition à (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) sur le film épais, précédemment étudié, et un film d'épaisseur inférieure de 0,9 ML à différentes températures de RT à

650 K. La *figure 5.16* présente les spectres C 1s enregistrés sur des films épais de ZnO de (a) 6,8 ML et (b) 0,9 ML sur Cu(111).

Concernant les espèces carbonées discutées en détail dans la section précédente, plusieurs différences ont été trouvées en comparant les deux échantillons. Les deux composants  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  observés dans l'échantillon de 6,8 ML, respectivement à 290,4 eV et 290,0 eV, ne sont plus visibles dans l'échantillon de 0,9 ML. La disparition des espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  lors de la diminution de l'épaisseur de ZnO est une forte indication que ces deux espèces se lient préférentiellement à ZnO. En fait, à de faibles épaisseurs de ZnO, et comme nous pouvons le voir en *figure 5.10*, la surface de ZnO est réduite d'autant plus que le mode de croissance par îlot diminue davantage la surface de ZnO exposée. Ainsi la disparition de ces deux espèces avec la diminution de la surface disponible de ZnO, indique un lien direct entre leur formation et la nature de la structure de ZnO et ses propriétés électroniques. De plus, comme la surface Cu(111) de l'échantillon de 0,9 ML n'est pas entièrement recouverte de ZnO, la formation de ces espèces sur l'interface ZnO-Cu et la surface  $\text{CuO}_x$  peut être exclue.

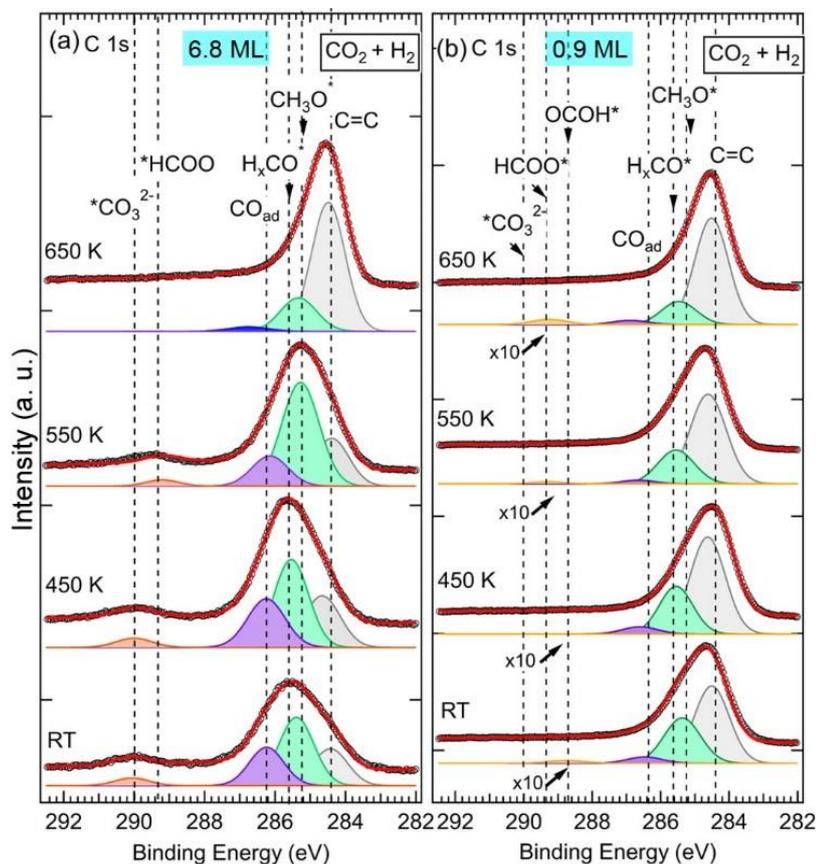


Figure 5. 16 : Spectres XPS du niveau de cœur C 1s des systèmes modèle ZnO/Cu(111) avec des films d'épaisseur de ZnO de (a) 6.8 ML et (b) 0.9 ML en fonction des températures d'exposition de RT à 650 K sous le mélange de gaz ( $\text{CO}_2:\text{H}_2$ ) à une pression de 5 mbar à un rapport (1:3).

Comme nous pouvons le voir dans les spectres C 1s de la *figure 5.16*, une autre différence majeure entre les deux échantillons concerne l'apparition d'une nouvelle composante dès RT à une énergie de liaison de 288,7 eV pour le film de 0,9 ML. Ce composant, qui n'a pas été vu dans l'échantillon de 6,8 ML, est attribué à l'espèce chimique carboxyle (OCOH). Certaines études ont suggéré que cette composante pouvait se superposer à HCOO<sup>-</sup>, notamment pour les catalyseurs modèles avec ZrO<sub>2</sub> où la contribution est alors rapportée à E<sub>L</sub> = 287,7 eV.<sup>62</sup>

Cependant, sur les surfaces de ZnO, il y a un net décalage chimique au niveau de cœur C 1s d'environ 0,6 eV entre les deux espèces (OCOH et HCOO), le formate étant à une énergie de liaison plus élevée.<sup>65</sup> Ainsi, la formation d'OCOH, qui a été proposée comme un intermédiaire clé dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> via la voie r-WGSR,<sup>5,24,25</sup> uniquement sur l'échantillon de 0,9 ML est une indication qu'elle dépend de l'épaisseur de ZnO. Plus précisément, les interfaces Cu-ZnO et Cu-Zn, qui sont exposées pour cette épaisseur, doivent être considérées. Par conséquent, la formation de OCOH liée à l'interface Zn-Cu est réalisée comme suit :



Ici, les atomes H activés sont issus de la dissociation de H<sub>2</sub> sur la surface du cuivre avant de migrer jusqu'aux atomes Cu au bord de l'interface (\*H-Cu-Zn).<sup>23,84-86</sup> Par conséquent, la stabilisation de OCOH a lieu par la formation de deux liaisons, une C-Zn, sur le ZnO, et une O-H sur un atome de Cu, au bord de l'interface. Les espèces OCOH évoluent éventuellement vers des espèces CO et OH par dissociation. Le CO sera ensuite hydrogéné en d'autres intermédiaires de réaction, comme nous le verrons plus loin. Au-dessus de 550 K, l'énergie de liaison de OCOH se décale de + 0,5 eV à 289,2 eV. Ce décalage peut être attribué à un changement de l'environnement de liaison chimique et à une évolution électronique due à un changement de la morphologie du film de ZnO à cette température. Il est également possible d'envisager qu'une partie de l'OCOH puisse se transformer en formate à haute température puisque cette énergie de liaison est proche de celle de l'HCOO<sup>-</sup>, avec E<sub>L</sub> = 289,4 eV.

Les espèces communes aux deux échantillons (6,8 ML et 0,9 ML) sont situées à énergies de liaisons de 285,2 eV ; 285,6 eV et 286,6 eV. Comme discuté en détail dans la partie précédente, elles sont attribuées à H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> et CO, respectivement. La présence de ces composants dans les deux surfaces indique que, bien que deux

chemins différents pour la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> puissent être envisagés ici en fonction des deux épaisseurs de ZnO, il s'agit d'espèces intermédiaires qui sont communes aux deux voies de réaction, voie formate et r-WGSR.

Nous avons suivi l'évolution de tous les intermédiaires observés dans les deux épaisseurs de ZnO (6,8 ML et 0,9 ML) en fonction de la température et des expositions au gaz, comme le montre la *figure 5.17*. L'évolution de la somme de toutes les contributions apparaissant à haute énergie de liaison (288,7-290,4 eV) du C 1s pour diverses expositions et en fonction de l'épaisseur est rapportée dans la *Fig. 5.17-a*. Cette somme, notée  $\Sigma C_{Ox}$ , correspond aux contributions des espèces de carbone fortement oxydées qui incluent OCOH, HCOO<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La somme ne contient pas nécessairement toutes les contributions à chaque température, puisque certains composants peuvent apparaître ou disparaître en faveur d'un autre en fonction de la température. L'évolution en fonction de la température du CO adsorbé, CO<sub>ad</sub>, pour différentes expositions et pour les épaisseurs de ZnO de 6,8 ML et 0,9 ML est quant à elle présentée dans la *figure 5.17-b*.

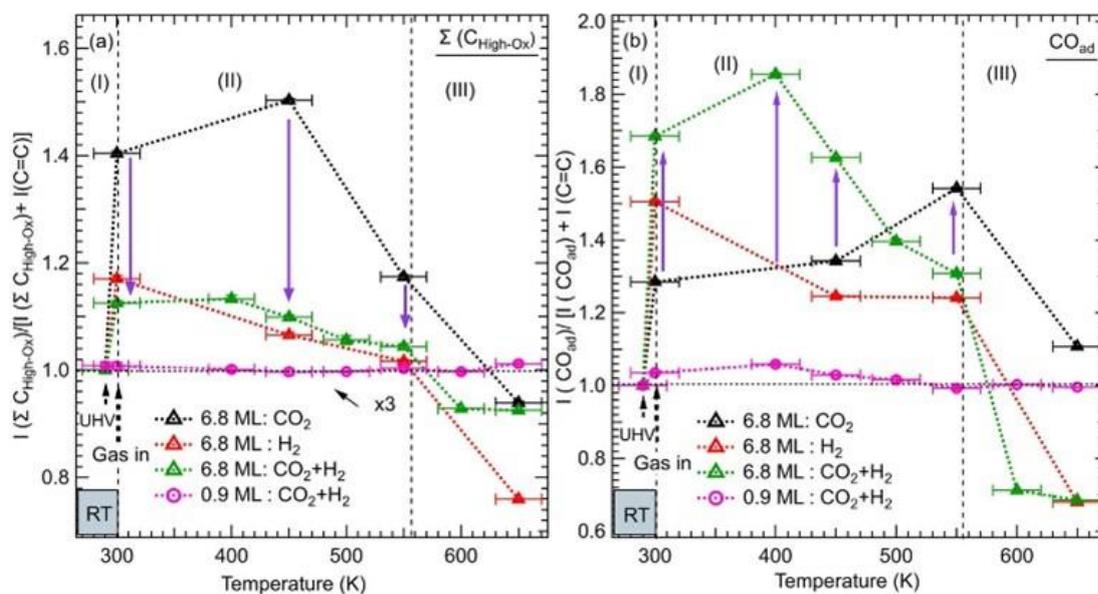


Figure 5. 17 : Évolution des rapports d'intensité XPS normalisés en fonction des expositions au gaz, de la température et de l'épaisseur de ZnO sur Cu(111) de : (a) le pic XPS correspondant à la somme des contribution des composés à carbone à fort degré d'oxydation  $\Sigma(HCOO^-, OCOH, CO_3^{2-}, HCO_3^-)$  et (b) le pic de CO<sub>ad</sub>. Les intensités intégrées des pics XPS ont été obtenues à partir de l'ajustement des spectres C 1s, comme le montrent les figures 5.14 et 5.15. Les rapports ont été calculés par rapport au pic de référence du carbone graphitique (C=C). Les rapports ont été normalisés à 1 à la température ambiante avant l'exposition au gaz afin de compenser les espèces adsorbées initiales dues aux espèces de carbone résiduel.

Deux points de comparaison sont dressés par la suite avec la variation de ces deux groupes de contributions en fonction de la température par rapport à : i) la nature

des gaz exposés pour le film d'épaisseur 6,8 ML ; ii) l'épaisseur de film de ZnO pour une exposition donnée, ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ).

Cette procédure permet de distinguer les intermédiaires qui se forment en raison d'un gaz spécifique ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$ ) et de mettre en évidence l'effet de l'hydrogénation lorsque le mélange ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ) est présent.

L'évolution des intensités relatives peut être décomposée en trois régions :

- (i) Région I : correspond à l'étape initiale à RT avant chauffage. Elle illustre la formation de divers intermédiaires réactionnels se formant spontanément à la surface à RT juste après les expositions aux gaz ;
- (ii) Région II : montre les variations dans la gamme de température de RT à 550 K. Cette région correspond à l'évolution des intermédiaires sur une morphologie plutôt stable du film ultraminesces de ZnO ;
- (iii) Région III : couvre la plage de température de 550 K à 650 K où la stabilité du film de ZnO n'est plus assurée.

Dans la *Fig.5.17-a*, l'exposition au  $\text{CO}_2$  induit une forte augmentation de la contribution  $\sum \text{C}_{\text{Ox}}$  à RT dans le cas du film de 6,8 ML. Cette augmentation est due à la formation d'espèces  $\text{HCO}_3^-$ . La formation de cet intermédiaire indique que l'adsorption et l'activation initiale du  $\text{CO}_2$  se produisent facilement à RT sous la forme de carbonates et bi carbonates  $\text{HCO}_3^-$ . Pour la même épaisseur et en présence de  $\text{H}_2$ , (pur et mélange), le  $\sum \text{C}_{\text{Ox}}$ , qui ne contient que le composant  $\text{CO}_3^{2-}$ , par rapport à celui de l'exposition au  $\text{CO}_2$  seul. En effet, la contribution  $\sum \text{C}_{\text{Ox}}$  sous ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ) ne représente que 30% de celle sous  $\text{CO}_2$ . Cette évolution souligne un processus d'hydrogénation qui génère des espèces  $\text{CO}_3^{2-}$ , à partir de  $\text{HCO}_3^-$  via la réaction (9).

Par ailleurs, nous observons une tendance opposée concernant l'évolution de la composante  $\text{CO}_{\text{ad}}$  comme le montre la *Fig.5.17-b*. A RT la contribution du  $\text{CO}_{\text{ad}}$  est 59 % plus élevée sous ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ) que sous  $\text{CO}_2$  seul. Ainsi, l'hydrogénation sous ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ) génère non seulement du  $\text{CO}_3^{2-}$  mais aussi du  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Il est intéressant de noter que le  $\text{CO}_{\text{ad}}$  diminue continuellement sous ( $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ) à partir de 400 K, il ne diminue en présence de  $\text{CO}_2$  seul qu'à partir de 500 K. Donc, le CO peut être considéré comme un intermédiaire qui : i) en présence de  $\text{H}_2$  continue d'évoluer vers d'autres intermédiaires réactionnels hydrogénés ; ii) en l'absence de  $\text{H}_2$ , est alors un sous-produit qui à la surface lorsque le  $\text{H}_2$ .

Dans la région (II), le  $\sum C_{Ox}$ , qui était dominé par le  $CO_3^{2-}$ , a initié sa transition vers les intermédiaires  $HCOO^-$ . La transformation de  $CO_3^{2-}$  en  $HCOO^-$  est totale à 550 K. La stabilisation de  $CO_3^{2-}$  peut être attribuée aux défauts d'interface du film ZnO.<sup>66</sup> Aux niveaux des interfaces, des sites  $Zn^{\delta+}$  oxophiles sont présents, qui appartiennent aux zones ( $Zn^{\delta+}O_x$ ) de ZnO réduit déficientes en oxygène favorisent l'adsorption de  $CO_3^{2-}$  et facilite son hydrogénation en  $HCOO^-$  (équation 5).<sup>70,75</sup>

Dans la région (iii), les contributions de  $\sum C_{Ox}$  et de  $CO_{ad}$  ont progressivement diminué à partir de 450 K et jusqu'à 550 K, température à laquelle elles ont rapidement chuté. Cette diminution peut être attribuée à une hydrogénation supplémentaire de la  $\sum C_{Ox}$  en d'autres espèces qui ne restent pas à la surface et atteignent la phase gazeuse.

Cependant, sur la surface ZnO de 0,9 ML, seule une petite augmentation du  $\sum C_{Ox}$  a été observée, ce qui correspond à la formation d'espèces OCOH. La formation d'espèces  $CO_{ad}$  au lieu de  $HCO_3^-$  ou  $CO_3^{2-}$  peut être expliquée par la composition chimique des 0,9 ML de ZnO qui diffère de celle des 6,9 ML. En particulier, le film de ZnO dans le 0,9 ML présente une structure hautement défectueuse avec une concentration plus faible d'atomes d'oxygène due à la présence de lacunes d'oxygène et surtout à la formation d'une interface d'alliage Zn-Cu aux dépens du ZnO, ce qui peut entraver la formation d'espèces  $HCO_3^-$  ou  $CO_3^{2-}$ .

En effet, les spectres Auger de Zn LMM acquis sur les deux surfaces présentent des caractéristiques qui sont sensiblement différentes (*figure 5.13*). Le spectre Zn LMM acquis sur le film de 0,9 ML est dominé par la composante Zn à l'énergie cinétique ( $E_c$ ),  $E_c \approx 992$  eV qui correspond à un état d'oxydation métallique  $Zn^0$ . La contribution  $Zn^{2+}$  est quant à elle présente à  $E_c \approx 988$  eV et est relativement plus faible. Le zinc métallique correspond à des atomes de Zn au niveau de l'interface qui peuvent former un alliage Zn-Cu. À 6,8 ML d'épaisseur, le ZnO est la seule contribution au niveau des Auger, indication de l'absence d'alliage à l'interface Cu-ZnO.

Par ailleurs, dans la *figure 5.17-b*, nous avons remarqué une augmentation progressive de la composante  $CO_{ad}$  jusqu'à 450 K, concomitante avec la diminution de l'espèce OCOH, contribuant principalement à  $\sum C_{Ox}$ . Cela peut être attribué à la dissociation de OCOH en  $CO_{ad}$ . Un mécanisme possible pour cette évolution peut avoir lieu via d'hydrogénation et dissociation, utilisant un hydrogène activé au niveau de l'interface :



Entre 550 K et 600 K, l'ensemble des contributions,  $\text{CO}_{\text{ad}}$  et  $\sum \text{CO}_x$  s'effondrent et mettent en évidence la déstabilisation thermique du film que nous allons maintenant ci-dessous.

### 3.3. Evolution structurale des films durant leur exposition aux gaz réactionnels et aux différentes températures

En effet, la forte diminution des contributions des espèces carbonées de surface s'explique par la déstabilisation du film à haute température quel que soit la nature de l'exposition. Cette déstabilisation est liée au phénomène de démouillage du film de ZnO sur le cuivre, qui s'amorce dès 550 K.<sup>31,53,56</sup> Ce phénomène de démouillage est illustré dans la *figure 5.18*, représentant une image STM de la structure du film de ZnO d'épaisseur initiale de 6,8 ML suite à un recuit sous oxygène à 600 K (la structure du film avant recuit est rapportée en *figure 5.11*). Le film adopte une structure en îlots interconnectés avec une morphologie dendritique. Comme nous pouvons le voir sur le profil topographique en *figure 5.18*, la hauteur moyenne des îlots de ZnO est de l'ordre de 8 Å soit 3 ML ( $3 \times 2,6 = 7,8 \text{ \AA}$ ). Et le taux de surface de Cu exposé est plus élevé qu'avant démouillage (~ 44 %).

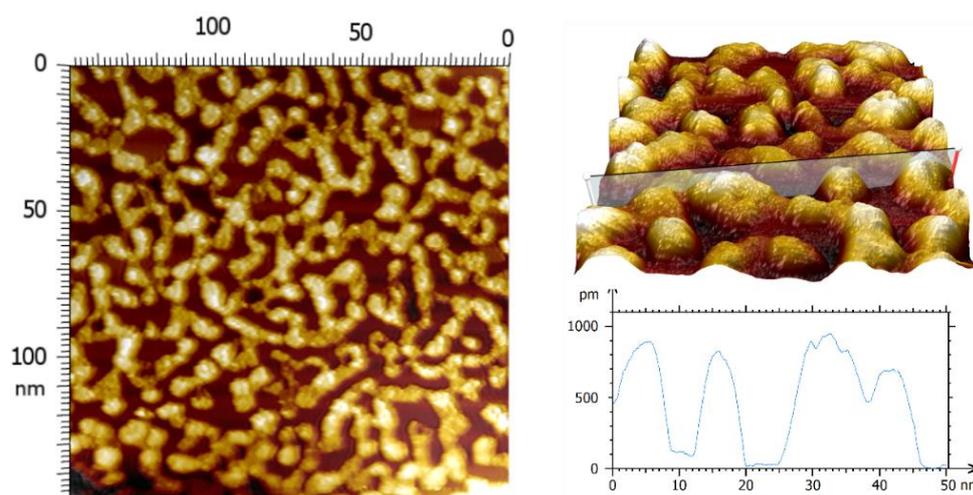


Figure 5. 18 : Image STM (100×100 nm, 1.6 V, 0.17 nA) et profil topographique correspondant d'un film épais (6,8 ML) recuit sous  $5.10^{-8}$  mbar de  $\text{O}_2$  à 600 K pendant 1 heure

Cette tendance est par ailleurs confirmée par l'évolution du rapport des intensités des pics XPS de Zn et Cu en fonction de la température, présentée dans la *figure 5.18*. Le rapport d'intensité –  $I_{\text{Zn}}/(I_{\text{Zn}}+I_{\text{Cu}})$  – est obtenu par l'intégration des pics

$3p_{3/2}$  et  $3p_{1/2}$  de Zn et Cu, respectivement aux  $E_L = 75,1 ; 77,3 ; 88,6$  et  $91,4$  eV.<sup>60,87</sup>

Nous pouvons observer la diminution globale du rapport d'intensité à partir de 550 K.

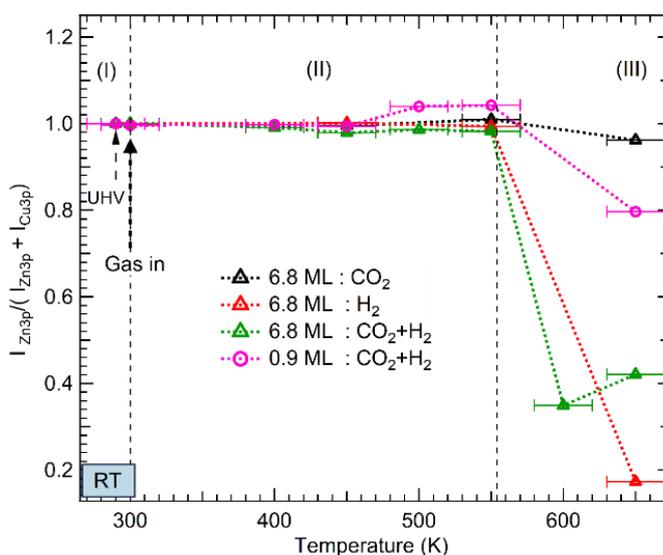


Figure 5.19 : Evolution des rapports d'intensité XPS intégrées et normalisés  $I_{Zn}/(I_{Zn}+I_{Cu})$  en fonction de l'exposition au gaz, de la température et de l'épaisseur de ZnO sur Cu(111). Les intensités XPS ont été obtenues à partir du pic intégré de Zn 3p et Cu 3p après déconvolution (fit). Le rapport est normalisé par rapport à la valeur d'intensité obtenue en UHV juste avant l'exposition au gaz.

Dans le cas du film de ZnO de 6,8 ML, nous distinguons quelques différences liées à la nature de l'exposition. Tout d'abord, en présence de H<sub>2</sub> (pur et mélange) nous constatons une chute drastique du rapport mettant en exergue la désorption du film de ZnO qui se produit par déshydroxylation. Dans le cas de l'exposition au CO<sub>2</sub> en absence de H<sub>2</sub>, nous observons seulement une très faible diminution du rapport d'intensité  $I_{Zn}/(I_{Zn}+I_{Cu})$ , indiquant une relative stabilité du film de ZnO et même à 650 K.

Contrairement à H<sub>2</sub>, la présence de CO<sub>2</sub> seul ne déstabilise pas le film. Par ailleurs, l'adsorption de CO<sub>2</sub> en carbonates et bicarbonates permet de stabiliser davantage le film en inhibant la formation de défauts au niveau du film tel que des lacunes d'oxygène notamment.

Enfin, dans le cas du film de 0,9 ML nous constatons une augmentation du rapport dès 450 K qui peut être interprété comme un étalement du fil de ZnO et donc une augmentation de la surface de ZnO. Cette hypothèse est renforcée par les images STM présentées en *figure 5.20* d'un film de ZnO de  $\sim 1$  ML avant (a) et durant une exposition à RT sous CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> à une pression de 30 mbar (pour un ratio de 1:3). Nous

observons une dispersion des domaines de ZnO et l'augmentation de sa surface exposée spontanément dès RT avec une densité de surface évoluant de 38 % à 43 %.

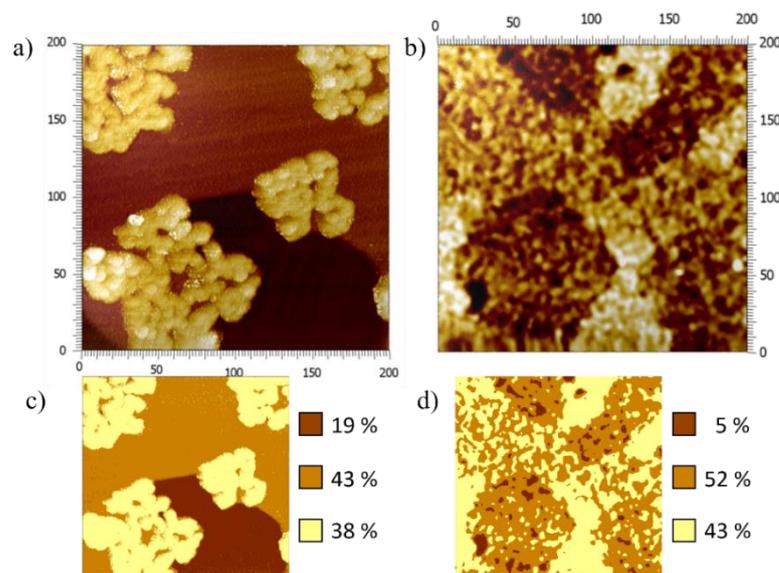


Figure 5. 20 : Images STM d'un film de ZnO sur Cu(111) d'épaisseur de 1ML acquises à température ambiante (a) en UHV, (b) sous exposition à 30 mbar de CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> (1:3) (ajouter les paramètres de scans) ; (c) et (d) présente une projection des surfaces de Cu métallique (marron foncé), de CuO<sub>x</sub> (marron clair) et ZnO (jaune), présentant des hauteurs caractéristiques entre chaque couche de 2.3 et 2.2 ; les pourcentages représentent la densité de surface de chacune de ces 3 phases avant (c) et après (d) exposition.

Cette augmentation de la surface exposée de ZnO, s'accompagne d'une oxydation de la surface de cuivre, donc la densité passe de 19% à 5%.

Ces évolutions structurales des surfaces de ZnO et Cu à la suite de leur exposition au mélange de gaz dès température ambiante soulignent la nécessité de caractériser davantage l'évolution des films par STM aux températures de réaction. Cette étude permettra de confronter notre modèle réactionnel, résumé dans la *figure 5.21*, basé sur les espèces identifiées par XPS aux dynamismes des films en fonction de leur épaisseur.

Il ressort de notre modèle que le chemin des formates, associé au film épais (6,8 ML) est initié par l'adsorption spontanée à RT de CO<sub>2</sub> sur les domaines de ZnO en bicarbonates avant de se transformer séquentiellement en carbonates puis formates, ces derniers évoluent par hydrogénation successive en formaldéhyde, puis méthoxy.

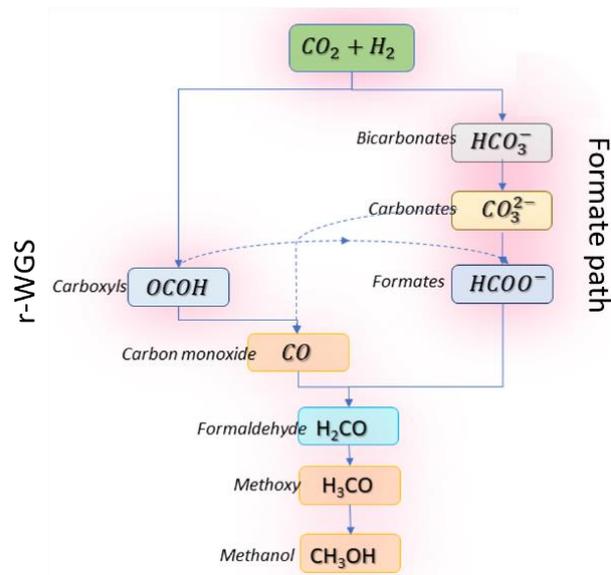


Figure 5. 21 : Schéma synthétique des mécanismes réactionnels identifiés par XPS.

Le chemin de la r-WGSR, quant à lui, se produit préférentiellement sur les films minces (0,9 ML) par l'adsorption de  $\text{CO}_2$  en carboxyle avant d'évoluer en CO puis en formates. Il évolue ensuite selon la séquence précédemment discutée. Les flèches en pointillées indiquent les interconnexions entre les différents chemins indépendamment de la morphologie du film avec notamment la dissociation directe des carbonates en CO et la transformation des carboxyles en formates observée à partir de 550 K.

#### 4. Conclusion

Les résultats de l'étude présentée dans ce chapitre concernent, dans un premier temps une méthode d'élaboration de couches ultra minces de ZnO/Cu(111), puis dans un second temps, le suivi de la réaction de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> pour identifier son mécanisme réactionnel en fonction de la morphologie.

La préparation des films de ZnO/Cu(111) a été réalisée par évaporation de zinc métallique en présence d'atmosphère d'oxygène à température ambiante. Un recuit a été fait sous oxygène pour obtenir une structure de ZnO homogène à la fois sur le plan morphologique et de composition. Cette méthode de préparation à deux étapes consécutives a pour avantage de minimiser les inter-diffusions d'interface. Nous avons étudié les propriétés de deux épaisseurs différentes de ZnO (0,9 ML et 6,8 ML) afin de sonder la dépendance de la structure cristalline à l'épaisseur du film et de mettre en évidence la corrélation entre la morphologie et la réactivité.

Sur le plan de la morphologie, nous avons utilisé la STM pour caractériser la structure des films ZnO/Cu(111). Ainsi, nous avons identifié deux structures de ZnO distinctes. Pour des films minces (0,9 ML), les films de ZnO adoptent une structure plane similaire au nitrure de bore hexagonal h-BN, dans laquelle l'oxygène et le zinc sont coplanaires. D'autre part, dans le cas des films épais (6,8 ML), les films de ZnO présentent une structure se rapprochant de celle observée pour son homologue massif de type wurtzite. Cette structure se manifeste par la présence de structures de type triangles creux de quelques centaines de nanomètres, induites par la nécessité de compenser les charges de surfaces liées à l'exposition de plans polaires à terminaison Zn.

Sur le plan de la réactivité, nous avons exposé la surface des catalyseurs modèles Zn/Cu(111) à différentes atmosphères réactives : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. Cette exposition séquentielle aux différents gaz permet d'identifier les espèces induites de manière spécifique par chacun des réactifs et celles issues de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. En effet, l'exposition au gaz pur CO<sub>2</sub>, nous a permis de mettre en évidence que son adsorption sur ces surfaces conduit à la formation spontanée à température ambiante des carbonates et bicarbonates. Par ailleurs ces deux espèces sont spécifiques aux films épais, démontrant ainsi le rôle crucial de ZnO dans l'adsorption et activation de CO<sub>2</sub>.

L'exposition au mélange de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  conduit, avec l'augmentation de la température, à la transformation des carbonates en formiates principalement sur les films épais. Concernant les films minces, cette exposition conduit à la formation spontanée de carboxyles dès la température ambiante.

Cela démontre que l'exposition à RT est l'étape clé qui conditionne quel chemin réactionnel est emprunté par la réaction d'hydrogénation en fonction de l'épaisseur. Pour les films épais, nous proposons la séquence de réaction suivante :  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCOO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{COH}$ , avec pour étape clé la formation de formates ( $\text{HCOO}^-$ ), identifiés par XPS à partir de 450 K.

Dans le cas des films minces, nous proposons un chemin plus direct passant par un intermédiaire clé, carboxyle, se transformant par la suite en CO lui-même évoluant par hydrogénation vers le formaldéhyde dont la séquence complète est la suivante :  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{OCOH} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{COH}$ . Ces deux chemins, à terme, convergent vers une espèce intermédiaire commune qui est le formaldéhyde. Néanmoins ces deux chemins sont parfois interconnectés indépendamment de cet intermédiaire réactionnel. En effet, le CO est également formé dans le cas des films épais, issus de la décomposition du carbonate, et pourrait également être considéré comme un produit secondaire de la réaction. Également, la seconde interconnexion identifiée concerne la transformation du carboxyle en formate, uniquement activée à partir de 550 K. Enfin, concernant la stabilité des films, nous avons mis en évidence le phénomène de démouillage des films par déshydroxylation du ZnO.

## 5. Références

- (1) Ganesh, I. Conversion of Carbon Dioxide into Methanol – a Potential Liquid Fuel: Fundamental Challenges and Opportunities (a Review). *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *31*, 221–257. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>.
- (2) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. State of the Art and Perspectives in Catalytic Processes for CO<sub>2</sub> Conversion into Chemicals and Fuels: The Distinctive Contribution of Chemical Catalysis and Biotechnology. *J. Catal.* **2016**, *343*, 2–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.003>.
- (3) Sehested, J. Industrial and Scientific Directions of Methanol Catalyst Development. *J. Catal.* **2019**, *371*, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.002>.
- (4) Jiang, X.; Nie, X.; Guo, X.; Song, C.; Chen, J. G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7984–8034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>.
- (5) Zhong, J.; Yang, X.; Wu, Z.; Liang, B.; Huang, Y.; Zhang, T. State of the Art and Perspectives in Heterogeneous Catalysis of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (5), 1385–1413. <https://doi.org/10.1039/C9CS00614A>.
- (6) Liang, B.; Ma, J.; Su, X.; Yang, C.; Duan, H.; Zhou, H.; Deng, S.; Li, L.; Huang, Y. Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (21), 9030–9037. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01546>.
- (7) Grunwaldt, J.-D.; Molenbroek, A. M.; Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H.; Clausen, B. S. In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts. *J. Catal.* **2000**, *194* (2), 452–460. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2930>.
- (8) Lunkenbein, T.; Schumann, J.; Behrens, M.; Schlögl, R.; Willinger, M. G. Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (15), 4544–4548. <https://doi.org/10.1002/anie.201411581>.
- (9) Lunkenbein, T.; Girgsdies, F.; Kandemir, T.; Thomas, N.; Behrens, M.; Schlögl, R.; Frei, E. Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (41), 12708–12712. <https://doi.org/10.1002/anie.201603368>.
- (10) Prieto, G.; Shakeri, M.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E. Quantitative Relationship between Support Porosity and the Stability of Pore-Confined Metal Nanoparticles Studied on CuZnO/SiO<sub>2</sub> Methanol Synthesis Catalysts. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2522–2531. <https://doi.org/10.1021/nn406119j>.
- (11) Yang, Y.; Mims, C. A.; Mei, D. H.; Peden, C. H. F.; Campbell, C. T. Mechanistic Studies of Methanol Synthesis over Cu from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Mixtures: The Source of C in Methanol and the Role of Water. *J. Catal.* **2013**, *298*, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.028>.
- (12) Fichtl, M. B.; Schlereth, D.; Jacobsen, N.; Kasatkin, I.; Schumann, J.; Behrens, M.; Schlögl, R.; Hinrichsen, O. Kinetics of Deactivation on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanol Synthesis Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2015**, *502*, 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.014>.
- (13) Kung, H. H. Deactivation of Methanol Synthesis Catalysts - a Review. *Catal. Today* **1992**, *11* (4), 443–453. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80037-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80037-N).
- (14) Quinn, R.; Dahl, T. A.; Toseland, B. A. An Evaluation of Synthesis Gas Contaminants as Methanol Synthesis Catalyst Poisons. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *272* (1–2), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.015>.
- (15) Wang, Y.; Kattel, S.; Gao, W.; Li, K.; Liu, P.; Chen, J. G.; Wang, H. Exploring the Ternary Interactions in Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1166. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09072-6>.
- (16) Wang, J.; Zhang, G.; Zhu, J.; Zhang, X.; Ding, F.; Zhang, A.; Guo, X.; Song, C. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development. *ACS Catal.* **2021**, *11* (3), 1406–1423. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03665>.
- (17) Cui, G.; Zhang, X.; Wang, H.; Li, Z.; Wang, W.; Yu, Q.; Zheng, L.; Wang, Y.; Zhu, J.; Wei, M. ZrO<sub>2-x</sub> Modified Cu Nanocatalysts with Synergistic Catalysis towards Carbon-Oxygen Bond Hydrogenation. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *280*, 119406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119406>.
- (18) Bai, H.; Ma, M.; Bai, B.; Zuo, J.; Cao, H.; Zhang, L.; Zhang, Q.-F.; Vinokurov, V. A.; Huang, W. The Active Site of Syngas Conversion into Ethanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary Catalysts in Slurry Bed. *J. Catal.* **2019**, *380*, 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.002>.

- (19) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühn, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girsdsies, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts. *Science* **2012**, *336* (6083), 893–897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>.
- (20) Dasireddy, V. D. B. C.; Likozar, B. The Role of Copper Oxidation State in Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation and Methanol Productivity. *Renew. Energy* **2019**, *140*, 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.073>.
- (21) Laudenschleger, D.; Ruland, H.; Muhler, M. Identifying the Nature of the Active Sites in Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3898. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17631-5>.
- (22) Natesakhawat, S.; Lekse, J. W.; Baltrus, J. P.; Ohodnicki, P. R.; Howard, B. H.; Deng, X.; Matranga, C. Active Sites and Structure–Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1667–1676. <https://doi.org/10.1021/cs300008g>.
- (23) Tisseraud, C.; Comminges, C.; Belin, T.; Ahouari, H.; Soualah, A.; Pouilloux, Y.; Le Valant, A. The Cu–ZnO Synergy in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 2: Origin of the Methanol and CO Selectivities Explained by Experimental Studies and a Sphere Contact Quantification Model in Randomly Packed Binary Mixtures on Cu–ZnO Coprecipitate Catalysts. *J. Catal.* **2015**, *330*, 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.035>.
- (24) Li, K.; Chen, J. G. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over ZrO<sub>2</sub>-Containing Catalysts: Insights into ZrO<sub>2</sub> Induced Synergy. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 7840–7861. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01943>.
- (25) Nie, X.; Jiang, X.; Wang, H.; Luo, W.; Janik, M. J.; Chen, Y.; Guo, X.; Song, C. Mechanistic Understanding of Alloy Effect and Water Promotion for Pd–Cu Bimetallic Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal.* **2018**, *8* (6), 4873–4892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04150>.
- (26) Higham, M. D.; Quesne, M. G.; Catlow, C. R. A. Mechanism of CO<sub>2</sub> Conversion to Methanol over Cu(110) and Cu(100) Surfaces. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (25), 8478–8497. <https://doi.org/10.1039/D0DT00754D>.
- (27) Álvarez-Falcón, L.; Viñes, F.; Notario-Estévez, A.; Illas, F. On the Hydrogen Adsorption and Dissociation on Cu Surfaces and Nanorows. *Surf. Sci.* **2016**, *646*, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.08.005>.
- (28) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* **2011**, *1* (4), 365–384. <https://doi.org/10.1021/cs200055d>.
- (29) Reichenbach, T.; Mondal, K.; Jäger, M.; Vent-Schmidt, T.; Himmel, D.; Dybbert, V.; Bruix, A.; Krossing, I.; Walter, M.; Moseler, M. Ab Initio Study of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Mechanisms on Inverse ZnO/Cu Catalysts. *J. Catal.* **2018**, *360*, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.035>.
- (30) Wang, Y.; Gao, W.; Li, K.; Zheng, Y.; Xie, Z.; Na, W.; Chen, J. G.; Wang, H. Strong Evidence of the Role of H<sub>2</sub>O in Affecting Methanol Selectivity from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>. *Chem* **2020**, *6* (2), 419–430. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.023>.
- (31) Liu, B.-H.; Groot, I. M. N.; Pan, Q.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Ultrathin Zn and ZnO Films on Cu(111) as Model Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2017**, *548*, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.043>.
- (32) Fidelis, I.; Stiehler, C.; Duarte, M.; Enderlein, C.; Silva, W. S.; Soares, E. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Stavale, F. Electronic Properties of Ultrathin O-Terminated ZnO (0001<sup>-</sup>) on Au (111). *Surf. Sci.* **2019**, *679*, 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.10.007>.
- (33) Thang, H. V.; Tosoni, S.; Pacchioni, G. Evidence of Charge Transfer to Atomic and Molecular Adsorbates on ZnO/X(111) (X = Cu, Ag, Au) Ultrathin Films. Relevance for Cu/ZnO Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4110–4119. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03896>.
- (34) Thang, H. V.; Pacchioni, G. Oxygen Vacancy in Wurtzite ZnO and Metal-Supported ZnO/M(111) Bilayer Films (M = Cu, Ag and Au). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (36), 20880–20887. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06474>.
- (35) Thang, H. V.; Tosoni, S.; Pacchioni, G. The Epitaxial Growth of ZnO Films on Cu(111) Surface: Thickness Dependence. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *483*, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.240>.
- (36) Thang, H. V.; Pacchioni, G. H<sub>2</sub> Adsorption on Wurtzite ZnO and on ZnO/M(111) (M=Cu, Ag and Au) Bilayer Films. *ChemNanoMat* **2019**, *5* (7), 932–939. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900195>.

- (37) Palomino, R. M.; Ramírez, P. J.; Liu, Z.; Hamlyn, R.; Waluyo, I.; Mahapatra, M.; Orozco, I.; Hunt, A.; Simonovis, J. P.; Senanayake, S. D.; Rodriguez, J. A. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on ZnO/Cu(100) and ZnO/Cu(111) Catalysts: Role of Copper Structure and Metal–Oxide Interface in Methanol Synthesis. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (2), 794–800. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06901>.
- (38) Koitaya, T.; Yamamoto, S.; Shiozawa, Y.; Yoshikura, Y.; Hasegawa, M.; Tang, J.; Takeuchi, K.; Mukai, K.; Yoshimoto, S.; Matsuda, I.; Yoshinobu, J. CO<sub>2</sub> Activation and Reaction on Zn-Deposited Cu Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *ACS Catal.* **2019**, *9* (5), 4539–4550. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00041>.
- (39) Dulub, O.; Diebold, U.; Kresse, G. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (1), 016102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.016102>.
- (40) Dulub, O.; Boatner, L.; Diebold, U. STM Study of the Geometric and Electronic Structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10-10), and (11-20) Surfaces. *Surf. Sci.* **2002**, *519* (1), 201–217. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02211-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02211-2).
- (41) Liu, H. In Situ Investigations of Chemical Reactions on ZnO-Pt Model Nanocatalysts for Environmentally Friendly Energy Generation Sources, 2019.
- (42) Demiroglu, I.; Bromley, S. T. Nanofilm versus Bulk Polymorphism in Wurtzite Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (24), 245501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.245501>.
- (43) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (44) Mora-Fonz, D.; Lazauskas, T.; Farrow, M. R.; Catlow, C. R. A.; Woodley, S. M.; Sokol, A. A. Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable? *Chem. Mater.* **2017**, *29* (12), 5306–5320. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01487>.
- (45) Woll, C. The Chemistry and Physics of Zinc Oxide Surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82* (2–3), 55–120. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.12.002>.
- (46) Claeysens, F.; Freeman, C. L.; Allan, N. L.; Sun, Y.; Ashfold, M. N. R.; Harding, J. H. Growth of ZnO Thin Films—Experiment and Theory. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (1), 139–148. <https://doi.org/10.1039/B414111C>.
- (47) Freeman, C. L.; Claeysens, F.; Allan, N. L.; Harding, J. H. Graphitic Nanofilms as Precursors to Wurtzite Films: Theory. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (6), 066102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.066102>.
- (48) Weirum, G.; Barcaro, G.; Fortunelli, A.; Weber, F.; Schennach, R.; Surnev, S.; Netzer, F. P. Growth and Surface Structure of Zinc Oxide Layers on a Pd(111) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (36), 15432–15439. <https://doi.org/10.1021/jp104620n>.
- (49) Schott, V.; Oberhofer, H.; Birkner, A.; Xu, M.; Wang, Y.; Muhler, M.; Reuter, K.; Wöll, C. Chemical Activity of Thin Oxide Layers: Strong Interactions with the Support Yield a New Thin-Film Phase of ZnO. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (45), 11925–11929. <https://doi.org/10.1002/anie.201302315>.
- (50) Tusche, C.; Meyerheim, H. L.; Kirschner, J. Observation of Depolarized ZnO(0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (2), 026102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.026102>.
- (51) Chen, H.; Lin, L.; Li, Y.; Wang, R.; Gong, Z.; Cui, Y.; Li, Y.; Liu, Y.; Zhao, X.; Huang, W.; Fu, Q.; Yang, F.; Bao, X. CO and H<sub>2</sub> Activation over g-ZnO Layers and w-ZnO(0001). *ACS Catal.* **2019**, *9* (2), 1373–1382. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03687>.
- (52) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (53) Bikaljevic, D.; Mühlegger, E.; Bonczyk, T.; Pomarolli, B.; Thaler, M.; Memmel, N. Growth and Oxidation of Zinc on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (33), 20351–20361. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05203>.
- (54) Koitaya, T.; Shiozawa, Y.; Yoshikura, Y.; Mukai, K.; Yoshimoto, S.; Torii, S.; Muttaqien, F.; Hamamoto, Y.; Inagaki, K.; Morikawa, Y.; Yoshinobu, J. Electronic States and Growth Modes of Zn Atoms Deposited on Cu(111) Studied by XPS, UPS and DFT. *Surf. Sci.* **2017**, *663*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.03.015>.
- (55) Bieniek, B. Ultra Thin ZnO on Metal Substrates. An Ab Initio Study, Université technique de Berlin, 2016.
- (56) Mahapatra, M.; Kang, J.; Ramírez, P. J.; Hamlyn, R.; Rui, N.; Liu, Z.; Orozco, I.; Senanayake, S. D.; Rodriguez, J. A. Growth, Structure, and Catalytic Properties of ZnO<sub>x</sub> Grown on CuO<sub>x</sub>

- /Cu(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (46), 26554–26562. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09243>.
- (57) Orozco, I.; Huang, E.; Gutiérrez, R. A.; Liu, Z.; Zhang, F.; Mahapatra, M.; Kang, J.; Kersell, H.; Nemsak, S.; Ramírez, P. J.; Senanayake, S. D.; Liu, P.; Rodriguez, J. A. Hydroxylation of ZnO/Cu(1 1 1) Inverse Catalysts under Ambient Water Vapor and the Water–Gas Shift Reaction. *J. Phys. Appl. Phys.* **2019**, *52* (45), 454001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab37da>.
- (58) Gomez-Alvarez, M. A.; Morales, C.; Méndez, J.; del Campo, A.; Urbanos, F. J.; Díaz, A.; Reséndiz, L.; Flege, J. I.; Granados, D.; Soriano, L. A Comparative Study of the ZnO Growth on Graphene and Graphene Oxide: The Role of the Initial Oxidation State of Carbon. *C—J. Carbon Res.* **2020**, *6* (2), 41. <https://doi.org/10.3390/c6020041>.
- (59) Morales, C.; del Campo, A.; Méndez, J.; Prieto, P.; Soriano, L. Re-Oxidation of ZnO Clusters Grown on HOPG. *Coatings* **2020**, *10* (4), 401. <https://doi.org/10.3390/coatings10040401>.
- (60) *Photoemission in Solids I*; Cardona, M., Ley, L., Eds.; Topics in Applied Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1978; Vol. 26. <https://doi.org/10.1007/3-540-08685-4>.
- (61) Fantauzzi, M.; Elsener, B.; Cocco, F.; Passiu, C.; Rossi, A. Model Protective Films on Cu–Zn Alloys Simulating the Inner Surfaces of Historical Brass Wind Instruments by EIS and XPS. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 272. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00272>.
- (62) Ma, Y.; Wang, J.; Goodman, K. R.; Head, A. R.; Tong, X.; Stacchiola, D. J.; White, M. G. Reactivity of a Zirconia–Copper Inverse Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (40), 22158–22172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06624>.
- (63) Ren, Y.; Yuan, K.; Zhou, X.; Sun, H.; Wu, K.; Bernasek, S. L.; Chen, W.; Xu, G. Q. Catalytic Intermediates of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Cu(111) Probed by In Operando Near-Ambient Pressure Technique. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (60), 16097–16103. <https://doi.org/10.1002/chem.201802931>.
- (64) Blume, R.; Rosenthal, D.; Tessonnier, J.-P.; Li, H.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. Characterizing Graphitic Carbon with X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach. *ChemCatChem* **2015**, *7* (18), 2871–2881. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500344>.
- (65) Liu, H.; Zakhtser, A.; Naitabdi, A.; Rochet, F.; Bournel, F.; Salzemann, C.; Petit, C.; Gallet, J.-J.; Jie, W. Operando Near-Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the CO Oxidation Reaction on the Oxide/Metal Model Catalyst ZnO/Pt(111). *ACS Catal.* **2019**, 10212–10225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02883>.
- (66) Deng, X.; Verdager, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Surface Chemistry of Cu in the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9474–9478. <https://doi.org/10.1021/la8011052>.
- (67) Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P. Active Sites for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Cu/ZnO Catalysts. *Science* **2017**, *355* (6331), 1296–1299. <https://doi.org/10.1126/science.aal3573>.
- (68) Favaro, M.; Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A.; Yano, J.; Crumlin, E. J. Subsurface Oxide Plays a Critical Role in CO<sub>2</sub> Activation by Cu(111) Surfaces to Form Chemisorbed CO<sub>2</sub>, the First Step in Reduction of CO<sub>2</sub>. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 201701405. <https://doi.org/10.1073/pnas.1701405114>.
- (69) Eren, B.; Heine, C.; Bluhm, H.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Catalyst Chemical State during CO Oxidation Reaction on Cu(111) Studied with Ambient Pressure XPS and NEXAFS. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11186–11190. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07451>.
- (70) Heenemann, M.; Millet, M.-M.; Girsdsies, F.; Eichelbaum, M.; Risse, T.; Schlögl, R.; Jones, T.; Frei, E. The Mechanism of Interfacial CO<sub>2</sub> Activation on Al Doped Cu/ZnO. *ACS Catal.* **2020**, *10* (10), 5672–5680. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00574>.
- (71) Tang, Q.-L.; Luo, Q.-H. Adsorption of CO<sub>2</sub> at ZnO: A Surface Structure Effect from DFT+ *U* Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (44), 22954–22966. <https://doi.org/10.1021/jp407970a>.
- (72) Lindsay, R.; Michelangeli, E.; Daniels, B. G.; Ashworth, T. V.; Limb, A. J.; Thornton, G.; Gutiérrez-Sosa, A.; Baraldi, A.; Larciprete, R.; Lizzit, S. Impact of Defects on the Surface Chemistry of ZnO(0001)–O. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (24), 7117–7122. <https://doi.org/10.1021/ja025904u>.
- (73) Deng, X.; Sorescu, D. C.; Lee, J. Enhanced Adsorption of CO<sub>2</sub> at Steps of Ultrathin ZnO: The Importance of Zn–O Geometry and Coordination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (7), 5296–5303. <https://doi.org/10.1039/C6CP08379J>.
- (74) Dutta, G.; Sokol, A. A.; Catlow, C. R. A.; Keal, T. W.; Sherwood, P. Activation of Carbon Dioxide over Zinc Oxide by Localised Electrons. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (15), 3453–3456. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200517>.

- (75) Wang, Y.; Kováčik, R.; Meyer, B.; Kotsis, K.; Stodt, D.; Staemmler, V.; Qiu, H.; Traeger, F.; Langenberg, D.; Muhler, M.; Wöll, C. CO<sub>2</sub> Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (29), 5624–5627. <https://doi.org/10.1002/anie.200700564>.
- (76) Freund, H.-J.; Roberts, M. W. Surface Chemistry of Carbon Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25* (8), 225–273. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00007-6).
- (77) Ko, J.; Kim, B.-K.; Han, J. W. Density Functional Theory Study for Catalytic Activation and Dissociation of CO<sub>2</sub> on Bimetallic Alloy Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (6), 3438–3447. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00221>.
- (78) Wang, S.-G.; Cao, D.-B.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. Chemisorption of CO<sub>2</sub> on Nickel Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (40), 18956–18963. <https://doi.org/10.1021/jp052355g>.
- (79) Fujitani, T.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Nakamura, J. The Kinetics and Mechanism of Methanol Synthesis by Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Zn-Deposited Cu(111) Surface. *Surf. Sci.* **1997**, *383* (2–3), 285–298. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00192-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00192-1).
- (80) England, A. H.; Duffin, A. M.; Schwartz, C. P.; Uejio, J. S.; Prendergast, D.; Saykally, R. J. On the Hydration and Hydrolysis of Carbon Dioxide. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514* (4–6), 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.08.063>.
- (81) Yang, C.; Bebensee, F.; Chen, J.; Yu, X.; Nefedov, A.; Wöll, C. Carbon Dioxide Adsorption on CeO<sub>2</sub> (110): An XPS and NEXAFS Study. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (14), 1874–1880. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700240>.
- (82) Liu, B.-H.; Boscoboinik, J. A.; Cui, Y.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Stabilization of Ultrathin Zinc Oxide Films on Metals: Reconstruction versus Hydroxylation. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (14), 7842–7847. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01503>.
- (83) Myint, M. T. Z.; Kumar, N. S.; Hornyak, G. L.; Dutta, J. Hydrophobic/Hydrophilic Switching on Zinc Oxide Micro-Textured Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *264*, 344–348. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.024>.
- (84) Hu, B.; Yin, Y.; Liu, G.; Chen, S.; Hong, X.; Tsang, S. C. E. Hydrogen Spillover Enabled Active Cu Sites for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Pd Doped CuZn Catalysts. *J. Catal.* **2018**, *359*, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.029>.
- (85) Spencer, M. S. The Role of Zinc Oxide in Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis and the Water–Gas Shift Reaction. *Top. Catal.* **1999**, *8*, 259–266. <https://doi.org/10.1023/A:1019181715731>.
- (86) Li, Y.; Yang, F. H.; Yang, R. T. Kinetics and Mechanistic Model for Hydrogen Spillover on Bridged Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (8), 3405–3411. <https://doi.org/10.1021/jp065367q>.
- (87) Fuggle, J. C.; Mårtensson, N. Core-Level Binding Energies in Metals. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *21* (3), 275–281. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(80\)85056-0](https://doi.org/10.1016/0368-2048(80)85056-0).



# Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés au cours de ce projet de thèse ont porté sur la synthèse rationnelle de nanocatalyseurs de Cu et Cu@ZnO et l'étude de leur activité catalytique dans le cadre de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Ainsi que l'élaboration, la caractérisation et l'étude mécanistique de la réactivité de catalyseurs modèles ZnO/Cu.

Dans le chapitre 1, nous avons brièvement rapporté l'état de l'art sur les différentes méthodes de synthèse par voie chimique de nanoparticules métalliques et d'oxydes. Les concepts principaux (nucléation, croissance) permettant un contrôle de taille forme et cristalline des NPs sont discutés.

Dans le chapitre 2, nous avons défini les paramètres expérimentaux, permettant le contrôle de taille, de cristallinité (SCPs et MTPs) et de morphologie (cubique octaédrique et quasi-sphérique) lors de la synthèse par voie chimique de nanoparticules de Cuivre. Ces dernières sont synthétisées à haute température (280 °C) dans l'Oleylamine à partir d'un précurseur de cuivre I (CuBr ou CuOAc) en présence de ligands phosphines (TOP ou TOPO). Nous avons ainsi synthétisé une large gamme de NPs de morphologie et de taille contrôlées. Nous avons mis en évidence la versatilité de l'OLA (solvant de synthèse) dans son rôle de médiateur de contrôle de morphologie, généralement négligé et peu discuté dans les travaux antérieurs à notre étude. Nous avons en effet mis en évidence par spectroscopie XPS et via l'utilisation de différents solvants dans le cadre de la synthèse par dismutation d'halogénures de cuivre, une accroche modulable de l'OLA selon ses fonctions amine ou alcène – et ceci selon le régime de contrôle thermodynamique ou cinétique de morphologie. Nous avons également démontré l'influence drastique sur les paramètres structuraux (morphologie et cristallinité) des NPs, de la nature du précurseur de cuivre (Cu(I)Br, Cu(I)Cl ou Cu(I)(OAc)). Néanmoins, la synthèse à partir du précurseur Cu(OAc) nécessiterait une étude supplémentaire pour mieux comprendre les mécanismes prenant place au cours des étapes de réduction et de nucléation. Il serait également intéressant de mieux caractériser la nature des complexes du cuivre formés en solution, entre autres par FT-

IR. Cette dernière étude permettrait d'acquérir plus d'information sur l'évolution du précurseur et d'éventuels échanges de ligands avec l'OLA et le TOP.

Dans le chapitre 3, nous avons pu implémenter un protocole de croissance de ZnO autour des NPs de Cu par méthode de croissance par germination et par injection à chaud. Nous avons démontré la reproductibilité et la versatilité de ce protocole en le transposant à notre large gamme de germes de Cu de cristallinités et formes diverses. Les NPs de Cu@ZnO ont l'avantage de combiner les propriétés de ses deux composantes. En effet, nous avons observé par spectroscopie d'absorption UV-visible une combinaison des propriétés optiques du cuivre via une absorption intense dans le visible caractéristique de sa résonance de plasmon de surface localisée ; et le maintien de l'absorption du ZnO dans le proche UV liée à sa bande interdite. L'élaboration de telles structures combinant une NP plasmonique avec une coquille (incomplète) semi-conductrice, est particulièrement prometteuse. Et ce, en particulier dans le domaine d'application de la catalyse plasmonique où l'activité peut se voir améliorée par le transfert d'électrons chauds produits par l'excitation du plasmon de surface localisé du cœur métallique vers la coquille semi-conductrice. De plus, ce transfert électronique peut aussi s'accompagner de l'élévation locale de la température lors de la désexcitation thermique du plasmon de surface du cœur métallique. Ainsi, il serait intéressant de sonder dans quelle mesure l'assistance par plasmon permettrait d'améliorer l'activité catalytiques des NPs Cu@ZnO dans le cadre de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Des expériences de catalyse plasmonique seraient intéressantes à réaliser sur ces NPs.

Par ailleurs, toujours concernant les NPs Cu@ZnO, nous avons pu caractériser la dépendance du mode de croissance de ZnO à la nature cristalline des surfaces des germes de cuivre. Le contrôle de morphologie du ZnO est conduit par la stabilisation des plans polaires de sa structure wurtzite. Cette stabilisation s'opère soit par restructuration des surfaces et la formation de monocristaux pyramidaux, comme c'est le cas en présence de TOP, soit via l'adsorption de molécules comme nous avons pu le constater avec le TOPO. Dans ce second cas, le ZnO adopte une morphologie dendritique pouvant exposer davantage de surface et de défauts, comparé aux monocristaux pyramidaux, qui peuvent influencer l'activité catalytique. Il serait intéressant dans l'avenir d'optimiser la croissance de la coquille de ZnO dendritique

sur les différents germes de Cu et d'en comparer l'activité catalytique par rapport aux NCs étudiés au sein du chapitre 4.

Dans le chapitre 4, nous avons réalisé une première étude de l'activité catalytique des NCs Cu@ZnO NPs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour différentes morphologies des germes de Cu, dans les conditions réelles de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en MeOH. Nous avons pu mettre en évidence le lien entre la nature des faces cristallines exposées par les NPs de Cu et leur sélectivité vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation. Nous avons aussi pu montrer le rôle bénéfique de l'abondance d'interfaces Cu-ZnO permettant d'aboutir à un meilleur rendement en MeOH et produits dérivés (DME et MF). Ces premiers tests catalytiques réalisés montrent des résultats prometteurs aussi bien d'un point de vue de l'activité catalytique des NPs Cu@ZnO que du point de vue de la stabilité des NPs qui, soumises aux conditions drastiques de la réaction et ce après deux cycles de réaction, ont conservées leur intégrité structurale confirmée par MET.

Dans l'avenir, il serait intéressant de compléter cette étude par l'évaluation de l'activité des NCs après davantage de cycles catalytiques mais aussi l'évaluation de leur activité au cours du temps à une température donnée pour en évaluer leur durée de vie. De plus, il serait aussi intéressant d'approfondir la caractérisation des NCs à l'issue des tests catalytiques afin d'identifier la nature des évolutions chimiques et structurales pouvant avoir lieu sous des contraintes de température et de pression et ainsi mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Il s'agira également de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement et de désactivation des catalyseurs. Dans le chapitre 5, traitant de l'élaboration de couches ultra minces de ZnO/Cu(111) et de l'étude de la réactivité des films dans différentes conditions (natures des gaz, températures de réaction), nous avons mis en évidence les liens entre les chemins réactionnels empruntés pour la réaction d'hydrogénation et l'épaisseur des films. En effet, nous avons pu mettre en évidence deux chemins réactionnels distincts en fonction de l'épaisseur de ZnO. Le premier basé sur un intermédiaire principal qui le formate, issu de la transformation des carbonates, s'opère sur le film épais de ZnO. Dans ce cas, l'adsorption de CO<sub>2</sub> au premier stade de la réaction à température ambiante, sous forme de carbonates est considérée comme une étape clés de ce processus. Le second, basé sur le mécanisme de r-WGSR, est observé sur le film mince. L'étape clé de ce second processus est également basé sur un phénomène se produisant à température ambiante au premier stade de la réaction. Il s'agit de l'adsorption de CO<sub>2</sub>

sous forme de carboxyle. Dans ce second mécanisme, l'interface ZnO—Cu joue un rôle central en fournissant les atomes d'hydrogène. Nous avons aussi pu déterminer la nature des espèces communes aux différents mécanismes responsables de la flexibilité de la réaction. Nous avons aussi pu déterminer l'influence des différents gaz sur la stabilité et la structure des films, nécessaires à la bonne compréhension des mécanismes de l'évolution structurale des NCs analogues.



# Résumé - Abstract

Depuis plusieurs décennies, le domaine des nanomatériaux connaît un véritable essor auprès de la communauté scientifique. Leur dimension nanométrique ouvre à de nouvelles propriétés physico-chimiques qui diffèrent de leurs homologues massifs ou encore offre l'amélioration de propriétés déjà existantes. De ce fait, les nanomatériaux se sont très rapidement imposés dans un grand nombre de domaines dont la catalyse. Les nanocatalyseurs (NCs) à base de cuivre sont particulièrement attrayants dans ce domaine. Contrairement aux matériaux historiquement utilisés en catalyse (platine, palladium, or, argent), le cuivre a une importante abondance naturelle ce qui fait de lui un matériau peu coûteux aux propriétés catalytiques intéressantes et il est au cœur de procédés catalytiques d'intérêt économique et environnemental. Par exemple, ces dernières décennies, la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> suscite un véritable intérêt pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> via son recyclage en matières premières chimiques à plus hautes valeurs ajoutées telles que le méthanol. L'implémentation de cette réaction à l'échelle industrielle nécessite l'utilisation d'un catalyseur composé de cuivre tel que : Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'évolution structurale des nanocatalyseurs dans les conditions de réaction nuit à leurs performances, complique la compréhension des mécanismes réactionnels et l'identification des différents sites actifs présents à la surface du catalyseur. Les catalyseurs modèles de types ZnO/Cu(111) ont été largement étudiés dans la littérature pour simplifier la compréhension des mécanismes réactionnels, mais ont souvent échoués à prendre en compte l'effet sur la réaction que peuvent avoir certains paramètres structuraux tels que : la taille des particules, leur cristallinité ainsi que leur morphologie et la nature des interfaces. Dans ce contexte, nous avons élaboré des NCs Cu-ZnO de structures contrôlées afin d'atténuer les divergences entre les catalyseurs modèles généralement étudiés dans la littérature et les catalyseurs réels. Ainsi, nous rapportons dans ce manuscrit de thèse, la synthèse rationnelle de nanoparticules (NPs) de Cu par voie chimique. L'influence de différents paramètres expérimentaux – tels que la température de réaction, la vitesse de montée en température ou encore la nature et la concentration des précurseurs et des ligands utilisés – sur le contrôle de taille, de cristallinité et de morphologie, est discutée. Nous présentons dans un second temps, la synthèse de NPs cœur-coquille de Cu@ZnO par une méthode de croissance par germination à partir de germes de Cu de morphologies cubiques et sphériques, avec des taux de couvertures en ZnO variables. Par la suite, nous avons étudié l'effet de l'exposition des gaz réactionnels et de la température sur l'évolution structurale des interfaces Cu-ZnO avec des catalyseurs modèles d'épaisseurs variables. Le suivi par XPS de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur ces catalyseurs, nous a permis de sonder les différents intermédiaires réactionnels présents à la surface des catalyseurs en fonction de l'épaisseur des films et de définir un modèle de mécanisme réactionnel prenant en compte l'influence de la morphologie et son évolution à différentes températures. Enfin, nous avons étudié les propriétés catalytiques des NCs Cu@ZnO dans les conditions réelles de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> et l'effet de leur propriétés structurales, telles que leur cristallinité et leur morphologie, sur la réactivité et la sélectivité.

For the past several decades, the field of nanomaterials has experienced remarkable growth in the scientific community. Their nanometric dimension paves the way to new physico-chemical properties that differ from their bulk counterparts or leads to the improvement of already existing properties. As a result, nanomaterials have rapidly gained importance in a large number of fields, including catalysis. Copper and copper-based nanocatalysts (NCs) are particularly attractive in this field. Unlike the materials historically used in catalysis (platinum, palladium, gold, silver), copper has a high natural abundance which makes it a less expensive material with interesting catalytic properties and is currently at the centre of catalytic processes of great economic and environmental interest. For example, in the last decades, the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction has gained a lot of interest to reduce CO<sub>2</sub> emissions by converting it into higher value-added feedstock chemicals such as methanol. The implementation of this reaction on an industrial scale requires the use of a copper catalyst such as Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The structural evolution of the NCs under the reaction conditions hinders their performance and complicates the understanding of the reaction mechanisms and the identification of the different active sites present on the catalyst surface. Model catalysts such as ZnO/Cu(111) have been widely studied in the literature to try and simplify the understanding of the reaction mechanisms, but have often failed to take into account the effect on the reaction of structural parameters such as particle size, crystallinity, and morphology as well as the interface. In this context, we have developed Cu-ZnO NCs with controlled structures in order to mitigate the discrepancies between the model catalysts generally studied in the literature and the real catalysts. Thus, we report in this thesis manuscript, the rational synthesis of Cu nanoparticles (NPs) by chemical route. The influence of different experimental parameters - such as the reaction temperature, the heating rate or the nature and concentration of precursors and ligands - on the size, crystallinity and morphology control is discussed. Furthermore, we present the synthesis of Cu@ZnO core-shell NPs by a seed mediated growth method from cubic and spherical Cu NP seeds with variable ZnO coverages. Subsequently, we investigated the effect of reaction gas exposure and temperature on the structural evolution of Cu-ZnO interfaces with model catalysts of varying thicknesses. XPS monitoring of CO<sub>2</sub> hydrogenation on these catalysts allowed us to probe the different reaction intermediates present on the surface of the catalysts as a function of the film thickness and to define a model of the reaction mechanisms which takes into account the influence of the catalysts' morphology and its evolution under different temperatures. Finally, we studied the catalytic properties of Cu@ZnO NCs under the real industrial conditions for CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and the effect of their structural properties, such as their crystallinity and morphology, on their reactivity and selectivity.