Thèse de doctorat de l'Université de Paris

Ecole doctorale 388 : Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Elaboration de nanoparticules mono- et bi-métalliques à base de ruthénium par chimie douce : Application pour la déshydrogénation catalytique des alcools

Présentée par :

Brandon Azeredo

Sous la direction du Pr. Jean-Yves Piquemal
et du Dr. Lorette Sicard

Soutenue et présentée publiquement le jeudi 28 Novembre 2019

Devant le jury composé de :

Mme Fabienne Testard	Chercheur, NIMBE CEA Saclay	Rapporteure
Mme Mona Tréguer-Delapierre	Professeur, ICMCB Bordeaux	Rapporteure
M. Eric Marceau	Maître de Conférences, UCCS Lille	Examinateur
M. Christian Ricolleau	Professeur, MPQ Univ. Paris Diderot	Examinateur
M. Jean-Yves Piquemal	Professeur, ITODYS Univ. Paris Diderot	Directeur de thèse
Mme Lorette Sicard	Maître de Conférences, Univ. Paris Diderot	Co-directrice de thèse

A toute ma famille.

Remerciements

La thèse est l'occasion de rencontrer, collaborer, discuter avec un grand nombre de personnes. Je souhaite ici les remercier comme il se doit car cette thèse n'aurait pas été possible sans leur contribution.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur du laboratoire ITODYS, le Pr. François Maurel pour m'avoir accepté au sein de l'établissement. Je présente toute ma gratitude à mes encadrants Lorette Sicard et Jean-Yves Piquemal pour m'avoir choisi pour mener à bien ces recherches et pour leur aide précieuse tout au long de ces trois années de thèse. Je leur en suis éternellement reconnaissant. Travailler dans l'équipe NE²C a été vraiment exceptionnel, toujours une bonne ambiance et entente entre chaque membre de l'équipe, c'est pour cela que j'aimerais les remercier tous personnellement : Miguel Comesaña Hermo, Marion Giraud, Jennifer Peron et François Chau. Je remercie également l'ANR pour avoir financé le projet TANOPOL dans lequel s'inscrit cette thèse.

Mes remerciements vont également au Dr. Fabienne Testard et au Pr. Mona Tréguer-Delapierre pour avoir accepté d'être mes rapporteures, ainsi qu'au Dr. Eric Marceau et au Pr. Christian Ricolleau pour être examinateurs de mes travaux de recherche.

J'aimerais aussi prendre du temps pour remercier les personnes qui m'ont épaulé pour toutes les analyses :

Le Dr. Sophie Novak pour son expertise dans le domaine des rayonnements X (DRX, SAXS, XAS, PDF) et Ivonne Cocca pour ses analyses de FX. Un grand merci aux Dr. Valérie Briois et Marion Giraud qui ont fait un travail colossal pour les analyses XAS au synchrotron et à Laurent Barthe pour la conception de la cellule XAS. Ma reconnaissance va aussi au Dr. Philippe Decorse pour ses analyses XPS, Alexandre Chevillot pour les analyses Infrarouge et ATG, le Dr. Mickaël Sicard pour les analyses GC-MS et Karl Fisher ainsi qu'aux Dr. Delphine Schaming et Frédéric Kanoufi pour les analyses électrochimiques.

Guillaume Wang pour m'avoir totalement formé sur le MET, le Dr. Patricia Beaunier pour ses clichés HRTEM et également le Pr. Wenjie Shen pour avoir accepté d'effectuer les analyses STEM-HAADF couplées à la cartographie EDX. La microscopie étant l'un des piliers centraux de mon manuscrit, je ne les remercierai jamais assez.

Le Pr. Guillaume Viau pour les analyses magnétiques, Kamila Kazmierczak, le Dr. Carine Michel, le Dr. Michèle Besson, le Dr. Noémie Perret et le Dr. Catherine Pinel pour les calculs DFT sur le Ru ainsi que l'évaluation des propriétés catalytiques pour les particules bimétalliques Co_xRu_{100-x}. Avoir pu les rencontrer au travers du projet TANOPOL a été une vraie chance.

Je tiens à remercier le Pr. Balachandran Jeyadevan pour son accueil chaleureux dans son laboratoire au Japon qui m'a permis de réaliser les analyses d'UV-Vis *in situ* et surtout la Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) pour avoir cru en mon projet et financé ces 3 mois de recherche dans ce magnifique pays.

Je n'oublie pas les doctorants du laboratoire sans lesquels ma thèse n'aurait pas été la même, et tout particulièrement Marine Elmaalouf, Issam « Rachid » Kherbouche, Baptiste Notebaert et Arnaud Viola. Je ne vous oublierai jamais ! Cette thèse est également la vôtre. Je remercie également les

stagiaires et notamment ceux qui ont plus particulièrement travaillé sur le sujet de ma thèse : Jessica Chane-Teng, Yujin Chen et Viani Ingani.

Je m'excuse auprès de toutes les personnes qui ont participé de loin à la thèse que je n'ai pas pu citer ici, je ne les oublie pas.

J'aimerais finir par remercier ma mère, mon frère, mon ex-beau-père ainsi que tous mes amis qui m'ont toujours soutenu qui ont fait ce que je suis devenu aujourd'hui. J'ai une pensée particulière pour mon père et ma grand-mère qui auraient aimé voir ce manuscrit et assister à la défense.

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans une démarche visant à développer de nouveaux catalyseurs efficaces pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène, réaction pouvant permettre la valorisation de la biomasse. Afin de mieux cerner la réactivité intrinsèque de particules métalliques non supportées et d'évaluer l'influence de la taille, de la forme et de la structure sur leur activité, l'objectif était de synthétiser, par des procédés de chimie douce, des nanoparticules de Ru, si possible anisotropes, et d'alliages Co_xRu_{100-x} puis de tester leur activité pour la déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène d'un substrat modèle, l'octan-2-ol. La réduction de $RuCl_3$ en milieu polyol a été étudiée : celle-ci est très rapide et conduit plutôt à de très petites particules (2 nm) isotropes. Un mélange de particules isotropes et de plaquettes triangulaires a pu être obtenu en modifiant différents paramètres réactionnels. En outre, ces particules cristallisent d'abord avec la structure cubique faces centrées, qui n'est pas la phase stable du Ru, puis évoluent vers un mélange de phases cubique et hexagonale. Des nanoparticules d'alliages Co_xRu_{100-x} ont également été synthétisées. Il s'agit de plaquettes homogènes en forme, taille et distribution des éléments Co et Ru pour x = 20, 50 et 80. Lorsque la concentration en Ru augmente, leur taille décroit et la proportion de Co oxydé en surface diminue. Des études spectroscopiques ont confirmé le rôle du Ru qui facilite la réduction de Co(II) en solution. Lorsque les deux ions sont présents dans la solution réactionnelle, la réduction des deux est concomitante, favorisant la formation d'un alliage. Enfin, les tests catalytiques ont montré que l'activité de nanoparticules de Ru formées *in situ* pouvait être nettement améliorée par l'ajout de ligands judicieusement choisis. Quant aux particules d'alliage, leur réactivité présente un optimum pour une proportion identique de Ru et Co.

Mots-clés : nanoparticules ; synthèse par chimie douce ; ruthénium ; cobalt ; alliages ; polyol ; mécanisme de nucléation et croissance ; catalyse hétérogène ; oxydation des alcools

Abstract

This thesis targets the development of a new class of efficient catalysts for the acceptorless dehydrogenation of alcohols, reaction allowing valorization of the biomass as a feedstock. With the idea of understanding the intrinsic reactivity of the unsupported particles and identifying the influence of their shape, size and structure on their catalytic properties, the aim was to elaborate anisotropic Ru and Co_xRu_{100-x} nanoparticles and use them as heterogeneous catalysts for the acceptorless dehydrogenation of octan-2-ol, which plays the role of a model alcohol. The reduction of $RuCl_3$ in a polyol media is fast and leads to small isotropic nanoparticles of around 2 nm in mean size. A mixture of isotropic and triangular nanoparticles is obtained by adjusting the different reaction parameters. Interestingly, these particles are first obtained with the face centered cubic structure which is not the thermodynamically stable phase for Ru, and evolves into a mixture of cubic and hexagonal phases. Moreover, Co_xRu_{100-x} nanoalloys have been successfully synthesized. Platelets homogeneous in size, shape and composition are obtained for x = 20, 50 and 80. The increase of the Ru content leads to the decrease of both the mean size of the particles and the proportion of oxidized Co on the surface. Spectroscopic studies have shown the promoting effect of the Ru on the reduction of the Co(II) species in solution. When both precursors are in solution, the reduction of the two metals occurs at the same time to form the alloy. The catalytic tests highlighted the key role of the ligand on the catalytic performances of Ru nanoparticles, the addition of an appropriate one allowing a better dispersion of the particles leads to a higher conversion of the alcohol. As far as the alloys are concerned, the $Co_{50}Ru_{50}$ composition gives the optimum catalytic properties.

Keywords : nanoparticles; soft chemistry synthesis; ruthenium; cobalt; alloys; polyol; nucleation and growth mechanism; heterogeneous catalysis; oxidation of alcohols

Liste des abréviations et acronymes

acac	acétylacétonate
cfc	cubique faces centrées
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DAA	Déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène
DEG	Diéthylèneglycol
DRX	Diffraction des rayons X
EG	Ethylèneglycol
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FT-IR	Fourier transform infrared
HAADF	High angle annular dark field (spectroscopy)
hc	hexagonale compacte
HR	Haute résolution
ICP	Inductively coupled plasma (spectroscopy)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NB	Nanobâtonnet
NP	Nanoparticule
1,2-PD	1,2-propanediol
PIR	Proche infrarouge
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Small angle X-ray scattering
STEM	Scanning transmission electron microscopy
TEG	Triéthylèneglycol
XANES	X-ray absorption near edge structure
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRF	X-ray fluorescence

Sommaire du manuscrit

Introduction générale 3

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 La déshydrogénation des alcools 11

I.1.1 Aspects mécanistiques, cinétiques et thermodynamiques 12

I.1.1.1 En présence de dioxygène comme accepteur d'hydrogène 12

I.1.1.2 Sans accepteur d'hydrogène 13

I.1.2 De l'intérêt de la biomasse : vers des alcools bio-sourcés 14

I.2 Les différents types de catalyseurs pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène 16

I.2.1 Les catalyseurs homogènes 16

I.2.2 Les catalyseurs hétérogènes 16

I.2.2.1 Les catalyseurs supportés 17

I.2.2.2 Les catalyseurs non supportés 21

I.3 Contrôler la synthèse de nanoparticules métalliques 26

I.3.1 Influence des caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules sur les propriétés catalytiques 26

I.3.1.1 La taille 26

I.3.1.2 La forme 29

I.3.1.3 La structure 30

I.3.1.4 Formation d'un composé bimétallique 33

I.3.2 Paramètres permettant de contrôler ces caractéristiques lors de la synthèse en solution 34

I.3.2.1 Le modèle de La Mer et Dinegar : un modèle pour l'obtention de particules mono-disperses en phase liquide. 35

I.3.2.2 Les différents modes de nucléation 36

I.3.2.3 Contrôle de la croissance 37

I.4 Synthèse de nanoparticules de Ru et de Co_xRu_{100-x} par chimie douce 39

I.4.1 Nanoparticules de Ru 40

I.4.1.1 Voie organométallique 40

I.4.1.2 Voie polyol 41

I.4.1.3 Autres méthodes de synthèse 43

I.4.2 La synthèse de nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x} 45

I.5 Les procédés de synthèse par chimie douce employés dans cette thèse 46

I.5.1 Le procédé polyol 46

I.5.1.1 Propriétés de solvatation et de complexation des ions métalliques 47

I.5.1.2 Propriétés réductrices des polyols 48

I.5.2 Une variante du procédé polyol : la synthèse en milieu mono-alcool 50
I.6 Objectifs de la thèse 52
Références du Chapitre I 53

Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de ruthénium par chimie douce

II.1 Introduction 65
II.2 Synthèse de nanoparticules de Ru à partir de $RuCl_3$ par nucléation homogène 65
II.2.1 Synthèse de référence en présence d'ions acétate 65
II.2.1.1 Protocole de synthèse 65
II.2.1.2 Caractérisation des nanoparticules de Ru 66
II.2.2 Etude de la réduction du ruthénium lors de la synthèse de référence en présence d'ions acétate 67
II.2.2.1 Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 67
II.2.2.2 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X 69
II.2.2.2.1 Evolution en fonction de la température 70
II.2.2.2.2 Caractérisation fine des espèces initiales et finales par ajustement des données EXAFS. 72
II.2.2.2.2.1 Espèce de ruthénium en solution à l'état initial dans le propan-1,2-diol à 20 °C. 73
II.2.2.2.2.2 Espèce de ruthénium en solution dans le 1,2-PD après 15 min à 150 °C. 76
II.2.3 Conclusion sur le suivi cinétique par SAXS et EXAFS de NPs de Ru préparées à partir du système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/NaOAc/1,2-PD 79
II.3 Stratégies de contrôle de la taille et de la forme de NPs de Ru en milieu 1,2-propanediol 79
II.3.1 Influence de la présence de ligands coiffants 81
II.3.1.1 Synthèse de nanoparticules en présence d'ions carboxylate 81
II.3.1.2 Synthèse de nanoparticules de Ru en présence d'acide laurique 83
II.3.2 Conclusion sur les synthèses dans le 1,2-propanediol 86
II.4 Synthèse de nanoparticules de ruthénium à partir d'acétylacétonate de Ru(III) 86
II.4.1 Chauffage convectif 87
II.4.1.1 Protocoles de synthèse 87
II.4.1.1.1 Sans palier de température 87
II.4.1.1.2 Avec palier de température 87
II.4.1.2 Influence du palier de température 87
II.4.1.3 Evolution des NPs en fonction du temps de synthèse 89
II.4.1.4 Caractérisation de la solution lors du palier à 160°C 91
II.4.2 Synthèse assistée par micro-ondes 93
II.5 Conclusion 95

Références du chapitre II 96

Chapitre III : Elaboration de nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x} par chimie douce

III.1 Introduction 103

III.2 Réductibilité des précurseurs de Co(II) et de Ru(III) dans le butane-1,2-diol et l'octan-1-ol. 103

III.2.1 Potentialités réductrices du BEG et de l'octan-1-ol : apport de l'électrochimie 103

III.2.2 Réductibilité des précurseurs 105

III.3 Synthèse de nanoparticules de $Co_{80}Ru_{20}$ 107

III.3.1 Protocole de synthèse 107

III.3.2 Influence du solvant et des précurseurs pour la synthèse des alliages $Co_{80}Ru_{20}$ 108

III.3.2.1 Synthèses dans le 1,2-butanediol 108

III.3.2.2 Synthèses dans l'octan-1-ol 110

III.3.3 Bilan sur les particules de $Co_{80}Ru_{20}$ préparées dans l'octan-1-ol. 119

III.4 Elaboration d'alliages Co_xRu_{100-x} : variation de la composition 119

III.4.1 Analyses de microscopie électronique en transmission et cartographies EDX 119

III.4.2 Analyses par diffraction des rayons X sur poudre 122

III.4.3 Analyses de la composition chimique et de surface des nanoparticules bimétalliques 124

III.4.3.1 Spectroscopie de fluorescence X 124

III.4.3.2 Analyses thermo-gravimétriques et thermo-différentielles couplées à la spectrométrie infrarouge et à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. 125

III.4.3.3 Analyses chimiques 126

III.4.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X 126

III.4.3.5 Spectrométrie infrarouge 129

III.4.4 Détermination des surfaces spécifiques des échantillons 131

III.4.4.1 Physisorption du diazote à 77 K 131

III.4.4.2 Mesures SAXS 133

III.4.5 Mesures magnétiques 134

III.5 Conclusion 136

Références du chapitre III 138

Chapitre IV : Elucidation du mécanisme de formation des nanoparticules Co_xRu_{100-x}

IV.1 Introduction 145

IV.2 Etude par spectroscopie UV-visible 145

IV.2.1 Analyse des précurseurs $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$ en solution dans l'octan-1-ol à température ambiante. 145

IV.2.2 Description du dispositif expérimental pour les études in situ 149

IV.2.3 Etude de la réduction de $Ru(acac)_3$ seul en milieu octan-1-ol 150
IV.2.4 Influence de la présence de Co(II) sur la réduction des espèces de Ru(III) 151
IV.2.5 Conclusions sur le suivi par spectroscopie UV-visible 152
IV.3 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X 152
IV.3.1 Montage expérimental 153
IV.3.2 Cinétique de réduction du Ru(III) 156
IV.3.3 Cinétique de réduction du Co(II) 164
IV.3.4 Conclusions et perspectives sur les expériences d'absorption des rayons X 170
IV.4 Conclusions et perspectives 170
Références du Chapitre IV 171

Chapitre V : Propriétés catalytiques des nanoparticules de Ru et Co_xRu_{100-x}

V.1 Résultats antérieurs sur la réactivité du cobalt pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur de proton 177
V.1.1 Mise en évidence des propriétés catalytiques de nanobâtonnets de Co au cours de la synthèse 177
V.1.2 Propriétés catalytiques de poudres de NBs de Co pour la DDA 178
V.1.3 Influence de la structure sur les propriétés catalytiques de poudres de NBs de Co pour la DDA 178
V.1.4 Influence de la présence de métal noble en surface sur les propriétés catalytiques de NPs de Co pour la DDA 181
V.2 Dispositif expérimental et méthodes de suivi de la réaction catalytique 182
V.2.1 Méthodes de quantification 183
V.2.1.1 Quantification par volumétrie 183
V.2.1.2 Quantification par RMN du proton 184
V.2.1.3 Quantification par CPG 186
V.3 Evaluation des propriétés catalytiques de nanoparticules de Ru 186
V.3.1 Calculs théoriques : réactivité comparée du Ru vis-à-vis du Co 186
V.3.2 Influence des ligands de surface sur la réactivité de nanoparticules de Ru pur 187
V.3.2.1 Tests catalytiques 187
V.3.2.2 Caractérisation des particules après test catalytique 191
V.3.3 Influence du rapport molaire alcool/Ru sur la conversion 191
V.3.4 Bilan sur les propriétés catalytiques de NPs de Ru préparées in situ en présence de différents ligands de surface 192
V.4 Evaluation des propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques CoxRu100-x 192
V.4.1 Déshydrogénation de l'octan-2-ol 193
V.4.1.1 Performances catalytiques 193
V.4.1.2 Evolution de la morphologie des objets après catalyse 195

V.4.2 Déshydrogénation de l'octan-1-ol : premier résultat 197
V.5 Conclusions et perspectives 198
Références du Chapitre V 199

Conclusion générale 203

Introduction générale

De nombreux produits chimiques utilisés ou fabriqués dans l'industrie proviennent de ressources fossiles. Ces ressources étant limitées, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés de transformations valorisant des ressources pérennes comme la biomasse. Celle-ci est constituée de molécules pouvant présenter des structures assez complexes et plusieurs fonctions chimiques réactives (alcool, amine, acide, alcène …). Il est donc nécessaire que ces procédés soient hautement sélectifs. Dans ce contexte, la réaction de déshydrogénation des alcools est l'une des voies permettant d'utiliser des molécules issues de la biomasse, pour les transformer en produits chimiques à plus haute valeur ajoutée. A titre d'exemple, nous pouvons citer le glycérol qui provient de la transestérification des triglycérides, et qui est aujourd'hui considéré comme un déchet. Pourtant, celui-ci peut être valorisé : l'oxydation sélective de la fonction alcool secondaire, ou, ce qui revient au même bilan, sa déshydrogénation, conduit à la formation de la dihydroxyacétone, produit utilisé dans l'industrie pharmaceutique et cosmétologique. A ce jour, un procédé chimique hautement sélectif et efficace fait toutefois toujours défaut. Si cette réaction est réalisée sans accepteur de protons, du dihydrogène, considéré comme le vecteur d'énergie du futur, est, de plus, obtenu comme seul sous-produit. Cependant, cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorable et nécessite une activation thermique et l'utilisation de catalyseurs permettant d'améliorer conversions et sélectivités. Des catalyseurs homogènes, majoritairement à base de Ru et Ir ont été développés. Ces catalyseurs sont certes très efficaces, mais coûteux et difficiles à recycler, aussi les recherches se sont-elles tournées vers l'utilisation de catalyseurs hétérogènes. Ces derniers sont généralement constitués de nanoparticules de métaux nobles (Pt, Au, Ir, Ru, …), majoritairement, ou dans une moindre mesure, de métaux non nobles (Cu, Ni, Co, Fe), déposés sur différents supports. Dans ces matériaux, non seulement la nature du métal mais aussi celle du support sont importantes pour rendre compte de l'activité catalytique. De plus, les particules supportées ont généralement une morphologie peu voire mal définie et il est difficile d'identifier le site actif.

En raison des progrès considérables accomplis ces dernières années quant au contrôle de la taille et de la forme de particules métalliques non supportées, ces objets sont maintenant considérés comme des nanocatalyseurs modèles permettant d'apprécier l'influence de la nature et des proportions relatives des différentes facettes constituant l'habitus cristallin sur leur activité. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte : notre objectif est d'obtenir des particules métalliques dont les facettes exposées sont bien définies afin d'évaluer l'activité intrinsèque des particules, i.e. décorrélée de celle du support. A ce jour, très peu d'exemples de tels catalyseurs ont été rapportés pour la réaction de déshydrogénation des alcools sans accepteur de protons.

Cette thèse fait partit intégrante d'un projet ANR (TANOPOL) visant (i) à développer de nouveaux catalyseurs pour la déshydrogénation des alcools et (ii) comparer d'un point de vue à la fois théorique et expérimental la réactivité de différentes phases cristallographiques ou différentes facettes exposées par des nanoparticules non supportées. Une précédente thèse sur ce sujet était en relation avec des catalyseurs à base de cobalt et, dans une moindre, mesure de Cu. Des nanoparticules de cobalt de différentes structures et morphologies ont été comparées. La morphologie anisotrope (nanobâtonnets de Co) s'est révélée être la meilleure en termes d'activité et surtout de stabilité catalytique. Il a ainsi été montré que la présence de nanoparticules de Ru en surface de nanobâtonnets de cobalt permettait de maintenir de bas degrés d'oxydation pour les atomes de Co de surface et donc d'expliquer la bonne stabilité catalytique observée. Ces résultats nous ont incités à aller vers la synthèse de nanoparticules anisotropes de Ru et d'alliages Co_xRu_{100-x}. Ce travail avait pour objectifs de synthétiser des particules de Ru et de CoxRu100-x par chimie douce,

de mieux comprendre les conditions de leur formation et d'étudier leur réactivité pour la catalyse de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène d'un alcool modèle, l'octan-2-ol.

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres :

Le Chapitre I a pour but de faire un état de l'art sur la réaction de déshydrogénation des alcools et sur les différents catalyseurs développés pour cette réaction en nous concentrant plus spécifiquement sur les réactions réalisées sans accepteur d'hydrogène. Il détaille également comment les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules utilisées comme catalyseurs influent sur la réactivité et comment les moduler en modifiant les paramètres de synthèse. Il fait plus précisément le point sur les différentes méthodes de synthèse en solution déjà développées pour l'élaboration de particules de Ru et de Co_xRu_{100-x}. Enfin, il détaille les procédés de synthèse, en milieu polyol ou alcool, mis en œuvre dans ce travail de thèse.

Les résultats obtenus sur la synthèse de nanoparticules de Ru de forme contrôlée sont présentés dans le Chapitre II. Un premier protocole développé au laboratoire il y a plusieurs années permettant d'obtenir des particules isotropes a tout d'abord été repris comme système modèle et la cinétique de formation des nanoparticules a été étudiée. Des essais de contrôle des phases de nucléation et de croissance ont été menés. Dans un deuxième temps, un système différent, favorisant une croissance mieux contrôlée a été développé afin de tenter de favoriser une croissance anisotrope du Ru, ce qui reste aujourd'hui un défi très important.

Une façon de moduler la réactivité des catalyseurs réside dans la formation d'alliages. C'est ce qui a été réalisé avec la formation d'alliages Co_xRu_{100-x}. Les caractéristiques des nanoparticules obtenues sont décrites dans le chapitre III tandis que les résultats d'une étude approfondie sur la cinétique de réduction des ions Ru(III) et Co(II) menant à l'obtention de ces objets et l'influence mutuelle des éléments d'alliage sont décrits dans le chapitre IV.

Enfin, le chapitre V présente les propriétés catalytiques obtenues avec du Ru d'une part et avec les nanoparticules Co_xRu_{100-x} d'autre part. L'effet d'alliage est discuté.

Chapitre I

Etude bibliographique

Sommaire du chapitre I

I.1 La déshydrogénation des alcools 11

I.1.1 Aspects mécanistiques, cinétiques et thermodynamiques 12

I.1.1.1 En présence de dioxygène comme accepteur d'hydrogène 12

I.1.1.2 Sans accepteur d'hydrogène 13

I.1.2 De l'intérêt de la biomasse : vers des alcools bio-sourcés 14

I.2 Les différents types de catalyseurs pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène 16

I.2.1 Les catalyseurs homogènes 16

I.2.2 Les catalyseurs hétérogènes 16

I.2.2.1 Les catalyseurs supportés 17

I.2.2.2 Les catalyseurs non supportés 21

I.3 Contrôler la synthèse de nanoparticules métalliques 26

I.3.1 Influence des caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules sur les propriétés catalytiques 26

I.3.1.1 La taille 26

I.3.1.2 La forme 29

I.3.1.3 La structure 30

I.3.1.4 Formation d'un composé bimétallique 33

I.3.2 Paramètres permettant de contrôler ces caractéristiques lors de la synthèse en solution 34

I.3.2.1 Le modèle de La Mer et Dinegar : un modèle pour l'obtention de particules mono-disperses en phase liquide. 35

I.3.2.2 Les différents modes de nucléation 36

I.3.2.3 Contrôle de la croissance 37

I.4 Synthèse de nanoparticules de Ru et de Co_xRu_{100-x} par chimie douce 39

I.4.1 Nanoparticules de Ru 40

I.4.1.1 Voie organométallique 40

I.4.1.2 Voie polyol 41

I.4.1.3 Autres méthodes de synthèse 43

I.4.2 La synthèse de nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x} 45

I.5 Les procédés de synthèse par chimie douce employés dans cette thèse 46

I.5.1 Le procédé polyol 46

I.5.1.1 Propriétés de solvatation et de complexation des ions métalliques 47
I.5.1.2 Propriétés réductrices des polyols 48
I.5.2 Une variante du procédé polyol : la synthèse en milieu mono-alcool 50
I.6 Objectifs de la thèse 52
Références du Chapitre I 53

Les objectifs de cette thèse sont multiples. Il s'agit d'une part de mettre au point des protocoles de synthèse par chimie douce permettant d'accéder à des particules non supportées de Ru et d'alliages Co_xRu_{100-x} de morphologie bien contrôlée, de caractériser finement ces objets et, d'autre part, d'évaluer leurs propriétés catalytiques pour une réaction d'importance : la déshydrogénation des alcools. Cette mise au point bibliographique sera donc constituée de deux parties.

La première partie traitera de la réaction de déshydrogénation des alcools. Bien que celle-ci soit étudiée depuis plusieurs décennies, de nombreuses recherches continuent d'être menées, notamment afin de développer des procédés catalytiques efficaces permettant d'améliorer les rendements en produits de déshydrogénation tout en essayant de remplacer, quand c'est possible, les métaux nobles par des métaux plus abondants et moins onéreux. Dans cette partie, nous ferons notamment un point sur les différents types de catalyseurs mis en œuvre pour cette réaction. A côté des catalyseurs homogènes et hétérogènes classiquement mis en œuvre, nous verrons que des nanoparticules (NPs) non supportées peuvent également jouer le rôle de catalyseurs pour cette réaction. Toutefois, le défi est généralement plus important car : i) leur récupération peut s'avérer plus ardue que celle de catalyseurs hétérogènes classiques et ii) pour des objets non supportés, ce n'est pas le support qui permet de stabiliser les NPs mais des ligands de surface judicieusement choisis, et ceci peut conduire à un blocage plus ou moins partiel des sites actifs.

La seconde partie sera consacrée aux différents moyens permettant de contrôler au mieux la composition, la forme, la taille et la structure des NPs) et l'influence de ces caractéristiques physiques sur les propriétés catalytiques. Nous détaillerons en particulier les travaux issus de la littérature rapportant la synthèse de NPs anisotropes de Ru et d'alliages Co_xRu_{100-x}, ces deux sujets constituant le cœur des travaux de cette thèse. Enfin, les différents procédés de synthèse employés lors de la thèse seront présentés en fin de chapitre.

I.1 La déshydrogénation des alcools

L'oxydation sélective des alcools en composés carbonylés est l'une des réactions les plus importantes en synthèse organique. En raison de la nécessité de remplacer les procédés traditionnels reposant sur l'utilisation de quantités stœchiométriques d'oxydants toxiques et polluants tels que des oxydes de Cr(VI) ou des ions permanganate,[1] des efforts importants ont été fournis pour le développement de catalyseurs utilisant le dioxygène en tant qu'oxydant.[2] A côté de ces oxydations aérobies, encore appelées déshydrogénations oxydantes, pour lesquelles l'oxydation de l'alcool s'accompagne de la formation d'une molécule d'eau (Figure I.1a), une voie alternative correspond à la déshydrogénation par transfert d'hydrogène dans des conditions anaérobies. Dans ce cas, les deux atomes d'hydrogène qui sont arrachés de la molécule d'alcool peuvent être transférés à un substrat insaturé tel qu'une cétone ou un alcène.[3] Effectuer cette déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène, ce qui correspond à la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène (notée ci-après DAA ; en anglais AAD pour *acceptorless alcohol dehydrogenation of alcohols*), est une voie encore plus attractive (Figure I.1b), et ce à plusieurs titres. D'abord, du point de vue de l'économie d'atomes,[4] qui est l'un des 12 principes de la chimie verte.[5] De plus, i) il n'y a pas d'eau produite, or celle-ci conduit souvent à la désactivation des catalyseurs et nécessite des processus de purification fastidieux du mélange réactionnel, ii) la tolérance est plus élevée avec des substrats présentant des groupes fonctionnels sensibles au dioxygène, iii) la sur-oxydation des aldéhydes en

acides carboxyliques est minimisée et enfin iv) du dihydrogène très pur, considéré comme le vecteur énergétique du futur,[6] est produit.[7]

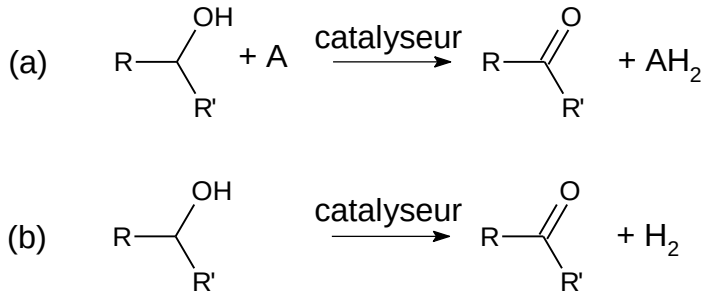


Figure I.1. Les deux voies possibles de déshydrogénation catalytique des alcools : (a) voie avec accepteur d'hydrogène A (par exemple O_2, alcène, cétone), (b) voie sans accepteur d'hydrogène. Dans la seconde voie, du dihydrogène est généré comme seul sous-produit.

I.1.1 Aspects mécanistiques, cinétiques et thermodynamiques

I.1.1.1 En présence de dioxygène comme accepteur d'hydrogène

Le mécanisme de la déshydrogénation des alcools en présence de catalyseurs hétérogènes dans des conditions aérobies est bien établi.[2,8,9] La première étape correspond à l'activation de l'alcool par un atome métallique *via* un processus d'addition oxydante (**Figure I.2**). Il conduit à la formation d'un alcoolate et d'un hydrure de surface. Dans un deuxième temps a lieu une β-élimination qui permet d'obtenir le produit carbonylé et formation d'une deuxième liaison métal hydrure ; cette dernière étape correspondant à l'étape cinétiquement déterminante. Enfin, les hydrures de surface sont oxydés par le dioxygène, conduisant à la régénération de l'espèce métallique active et la formation d'une molécule d'eau. Il est généralement admis que cette régénération s'effectue via la formation d'une molécule de peroxyde d'hydrogène qui se dismute subséquemment en eau et dioxygène.[8,10]

Afin d'activer la liaison alcool, il n'est pas rare qu'une base soit ajoutée. Cette base aurait pour effet de déprotoner l'alcool, probablement en solution, conduisant plus facilement à la formation d'un alcoolate.[11] Pour autant, les recherches actuelles tentent de mettre au point des systèmes catalytiques s'affranchissant de l'addition d'une base pour des raisons économiques et environnementales évidentes.

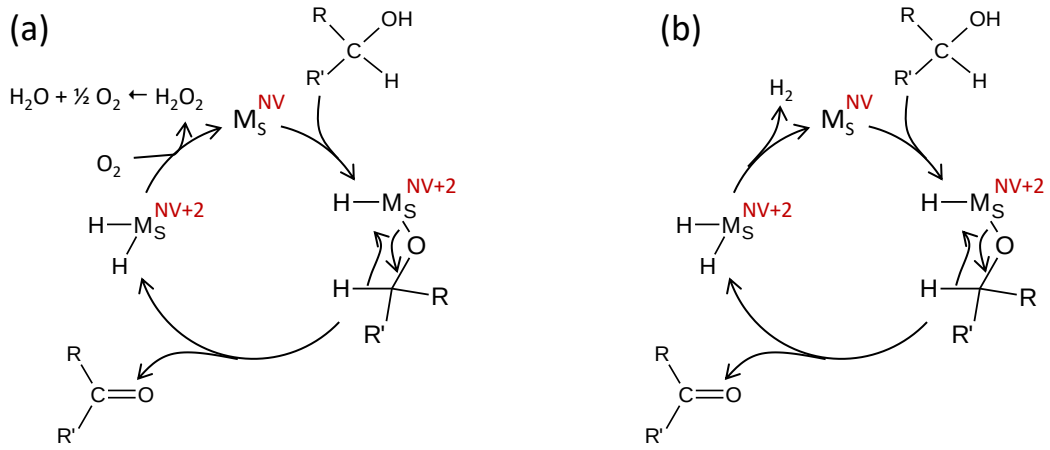


Figure I.2. Mécanismes réactionnels de la déshydrogénation catalytique des alcools en conditions aérobies (a) et en l'absence d'un accepteur d'hydrogène (b). M_S représente un atome métallique de surface. NV : nombre d'oxydation.

I.1.1.2 Sans accepteur d'hydrogène

En absence d'un accepteur d'hydrogène, les premières étapes du mécanisme, *i.e*. l'addition oxydante de l'alcool et la β-élimination, sont les mêmes. L'étape de régénération du catalyseur passe en revanche par l'élimination réductrice des deux hydrures portés par le centre métallique avec formation de dihydrogène moléculaire (voir **Figure I.2**b).[12]

Il est intéressant de noter que, récemment, un autre mécanisme a été rapporté par Yi *et al*. avec des nanoparticules de rhénium (voir Figure I.3).[13] Sur la base d'expériences de marquage isotopique du substrat, les auteurs ont en effet proposé une activation de la liaison γ-C−H et non de la liaison β-C−H comme indiqué dans la Figure I.2b. Par ailleurs, dans ce mécanisme, c'est un énol qui est libéré, qui se tautomérise ensuite en cétone, produit de la réaction.

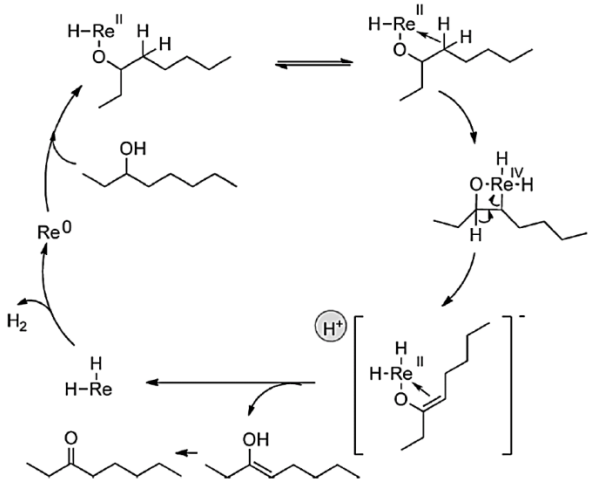


Figure I.3. Mécanisme de déshydrogénation catalytique de l'octan-3-ol sans accepteur d'hydrogène en présence de nanoparticules de Re faisant intervenir une activation de la liaison γ-C−H.[13]

D'un point de vue thermodynamique, la réaction de DAA est une réaction équilibrée qui est bien moins favorable que la déshydrogénation oxydante, *i.e.* en présence de dioxygène comme accepteur d'hydrogène.[14] Cela est dû au fait que la DAA est très souvent endothermique (la valeur de ΔH dépendant de la nature de l'alcool), conduisant à des valeurs de ΔG positives (voir Tableau I.1). C'est pourquoi, les réactions de DAA sont-elles effectuées à haute température. Dans ce cas, cela permet non seulement d'augmenter la valeur du terme entropique $-T\Delta S$ de ΔG (ΔS est positive étant donné la formation de H_2), mais aussi d'améliorer la cinétique de la réaction.[14] Qui plus est, la solubilité d'un gaz parfait tendant vers zéro au point d'ébullition du solvant,[14] si la réaction de DAA est effectuée à reflux, cela permet de réduire la concentration en H_2 dissous à une très faible concentration et donc de déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits.[15]

Tableau I.1. Données thermodynamiques relatives à la déshydrogénation de quelques alcools. D'après [14].

Réaction	$\Delta_r H^0$(298 K), KJ·mol^{-1}	$\Delta_r G^0$(298 K), KJ·mol^{-1}
$CH_3OH_{(l)} = CH_2O_{(g)} + H_{2(g)}$	129,8	63,6
$C_2H_5OH_{(l)} = CH_3CHO_{(l)} + H_{2(g)}$	81,2	26,8
i-$PrOH_{(l)} = Me_2CO_{(l)} + H_{2(g)}$	68,7	- 3,3
$PhCH_2OH_{(l)} = PhCHO_{(l)} + H_{2(g)}$	73,3	6,3

I.1.2 De l'intérêt de la biomasse : vers des alcools bio-sourcés

A l'heure actuelle, un grand nombre de produits élaborés par l'industrie chimique, comme les polymères, proviennent d'hydrocarbures. Ceci pose un problème sur le long terme car les réserves mondiales diminuent rapidement, et l'épuisement de ces ressources pourrait survenir au cours du XXIème siècle. Il est donc important de développer de nouveaux procédés innovants qui allient efficacité, faible coût et respect de l'environnement.

Par ailleurs, plutôt que d'utiliser des matières premières non renouvelables pour créer de nouveaux produits, il semble plus intéressant de se servir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Les réserves en biomasse sont considérables (170 Gt estimées en 2009[16]) et seule une très faible quantité est utilisée par l'homme (environ 3,5 %[16]), dont la majeure partie (environ 62 %) l'est à des fins d'alimentation. Bien sûr, il n'est pas question de mettre en compétition alimentation et élaboration de produits chimiques mais plutôt d'utiliser principalement des produits bio-sourcés considérés comme des déchets.[17]

Toutefois, les produits issus de la biomasse sont des molécules portant de nombreuses fonctions chimiques (alcool, amine, etc…) et il est souvent très difficile de les transformer de manière sélective. Par exemple, l'oxydation d'une fonction alcool peut être compliquée s'il existe au sein de la même molécule plusieurs de ces groupements, surtout s'il s'agit de fonctions alcool primaire ou secondaire. Pour ce faire, il est soit nécessaire de disposer de catalyseurs très sélectifs, soit d'effectuer des étapes de protection/déprotection, augmentant ainsi le nombre d'étapes du procédé, la quantité de déchets co-produits, et par extension le coût et le temps, pour un rendement pas forcément toujours élevé. Dans la mesure où les alcools bio-sourcés sont déjà des molécules

hautement fonctionnalisées en comparaison des molécules issues des coupes pétrolières, leur utilisation permet d'accéder à différents produits d'intérêt par déshydrogénation.[18]

Afin de tester les potentialités des catalyseurs pour l'oxydation de molécules bio-sourcées, différents alcools modèles sont très souvent mis en œuvre : il s'agit de l'éthanol, de l'alcool benzylique ou encore de l'octanol.[8] Les deux octanols (primaire et secondaire) présentent l'avantage d'avoir un point d'ébullition assez élevé ce qui permet de chauffer assez haut si besoin, mais également de posséder une chaîne carbonée saturée donc peu réactive. L'alcool benzylique est apprécié pour sa haute réactivité et sa capacité à former très peu de sous-produits car le benzaldéhyde est non énolisable.[19] La réactivité des alcools aliphatiques est en revanche nettement inférieure à celle des alcools "activés" tels que les alcools α-aromatiques. L'oxydation des alcools gras en particulier est un réel défi car ces composés sont parmi les moins réactifs des alcools aliphatiques.[20]

D'autres substrats bio-sourcés sont également étudiés tels que le 5-hydroxyméthylfurfural,[8,17,21] le géraniol,[22] le glucose[9] ou le glycérol.[8,18,23] Ce dernier est produit via l'hydrolyse ou la méthanolyse de triglycérides.[23] Sa production ne cesse d'augmenter alors que son prix décroît : le glycérol pourrait donc être considéré comme un déchet.[24] Pour autant, le glycérol est une molécule plateforme d'intérêt, et de nombreux produits à plus haute valeur ajoutée peuvent être obtenus via son oxydation contrôlée (voir Figure I.4).[23] Par exemple, l'oxydation sélective de la fonction alcool secondaire permettrait d'accéder à la dihydroxyacétone, composé utilisé dans les domaines pharmaceutique et cosmétique. Pour le moment, cette oxydation est réalisée via un processus de fermentation bactérienne[25] et un procédé chimique hautement sélectif (oxydation de la fonction alcool secondaire uniquement) reste toujours à développer.

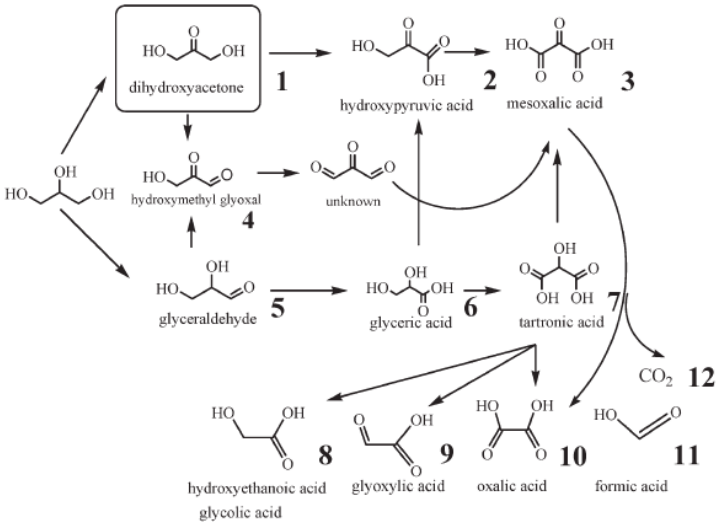


Figure I.4. Chemins réactionnels possibles pour l'oxydation contrôlée du glycérol. D'après [23].

Dans la partie suivante, nous allons décrire différents systèmes catalytiques permettant de réaliser la réaction de DAA, que ce soit en catalyse homogène, hétérogène ou avec des nanoparticules de métaux non supportées.

I.2 Les différents types de catalyseurs pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène

De nombreux catalyseurs ont été développés pour la déshydrogénation des alcools, que ce soit des catalyseurs homogènes, souvent à base de Ru ou d'Ir, ou des catalyseurs hétérogènes, généralement à base de NPs de métaux nobles supportées sur différents solides. Plus récemment, des catalyseurs se situant à l'interface de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène ont également été développés : il s'agit de NPs non supportées. Les progrès considérables obtenus ces dernières années en termes de contrôle morphologique des objets sont sans doute à la base de ces études : ils permettent de disposer d'objets modèles[26] et d'espérer obtenir des activités et surtout des sélectivités accrues par rapport aux catalyseurs hétérogènes classiques. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les travaux rapportant la déshydrogénation de substrats alcooliques en l'absence d'un accepteur d'hydrogène. Le lecteur intéressé par la déshydrogénation oxydante (en présence de dioxygène comme accepteur d'hydrogène) catalytique des alcools pourra se référer à des revues de référence.[2,8,9,20,27]

I.2.1 Les catalyseurs homogènes

De nombreux catalyseurs ont été développés pour la DAA dans des conditions homogènes depuis les travaux pionniers de Robinson *et al.*[28] et Cole-Hamilton *et al.*,[29,30] utilisant des complexes de ruthénium. Bien que de plus en plus d'études rapportent maintenant l'utilisation de métaux non nobles pour cette réaction,[14] les catalyseurs homogènes les plus actifs impliquent très souvent des complexes de ruthénium ou d'iridium.[14,31] Dans leur revue de 2013 sur les réactions de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène, Gunanathan et Milstein[31] rapportaient en effet plusieurs exemples de déshydrogénation d'alcools secondaires en cétones effectuée principalement par des complexes de Ru(III) et d'Ir(III). La conversion d'alcools primaires sans accepteur est plus rare car les complexes de ruthénium sont bien souvent désactivés par la décarbonylation des aldéhydes. Certains complexes ont toutefois été utilisés pour la transformation d'alcools primaires[32] en acides carboxyliques ou en esters[33] et du 1,4-butanediol en lactone, en conditions sans solvant[34]. Fujita et Yamaguchi ont proposé un catalyseur d'Ir(III)[35] pour la déshydrogénation sans accepteur de protons d'alcools primaires et secondaires dans le toluène ou le *p*-xylène. Les alcools α-aromatiques et aliphatiques secondaires sont convertis en cétones, tandis qu'en présence d'une base, les alcools primaires sont transformés en aldéhydes avec cependant de moins bonnes sélectivités.

Il est à noter que la préparation de ces complexes nécessite souvent la synthèse de ligands complexes, souvent multi-étapes, et pouvant s'avérer coûteuse. De plus, ces catalyseurs sont difficiles à séparer du milieu réactionnel, limitant ainsi les possibilités de recyclage. C'est pourquoi l'utilisation de catalyseurs supportés a été largement développée.

I.2.2 Les catalyseurs hétérogènes

Par rapport à la catalyse homogène, un des avantages indéniables de la catalyse hétérogène est qu'il est possible de séparer facilement en fin de réaction le catalyseur et les produits de la réaction, du moins avec des catalyseurs hétérogènes classiques constitués de particules de la phase active déposées sur un support. Ceci est bien sûr moins vrai avec des nanoparticules non supportées

en raison de leurs très faibles tailles, sauf lorsqu'il s'agit de particules magnétiques permettant un recyclage aisé à l'aide d'un simple aimant permanent.[36,37]

Dans ce qui suit, nous présentons d'abord des données sur les catalyseurs hétérogènes classiques avant de nous focaliser sur les études relatives à l'utilisation de NPs non supportées.

I.2.2.1 Les catalyseurs supportés

En raison des coûts élevés des catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt, Pd et Au, les différents groupes de recherche essaient actuellement de développer des catalyseurs à base de métaux de transition plus abondants. Nous distinguerons donc les catalyseurs correspondant à des particules de métaux nobles déposées sur différents supports de ceux impliquant des particules de métaux non-nobles.

I.2.2.1.1 A base de métaux nobles

Le Tableau I.2 regroupe plusieurs exemples de catalyseurs à base de NPs de métaux nobles déposées sur différents supports. L'examen de ce tableau appelle plusieurs commentaires. D'une part, la réactivité des alcools activés tels que les alcools aromatiques apparaît plus élevée que celle des alcools aliphatiques : avec les premiers, il n'est pas rare d'avoir des rendements quasi-quantitatifs. D'autre part, s'agissant des alcools aliphatiques, la déshydrogénation des alcools primaires s'avère bien plus compliquée que celle des alcools secondaires, indiquant que des progrès sont encore possibles dans ce domaine.

Pour un support donné, l'activité catalytique dépend bien entendu de la nature de la phase supportée. Comme l'a montré l'équipe de Shimizu pour des NPs métalliques (nobles ou non) déposées sur γ-Al_2O_3.[38] La Figure I.5 montre la valeur de la vitesse initiale de déshydrogénation de l'octan-2-ol en fonction de la nature du métal déposée sur l'alumine. Pour ce support et dans les conditions retenues par les auteurs, le platine apparaît comme le métal le plus actif. Toutefois, des métaux non nobles comme le Cu, le Ni ou le Co présentent des performances tout à fait honorables.

A côté des caractéristiques des particules de la phase active (composition, taille, morphologie), la nature même du support sur lequel sont déposées ces particules peut revêtir une importance considérable pour des applications en catalyse, surtout lorsque les interactions métal/support sont fortes (SMSI, strong metal support interactions).[39,40] L'activité catalytique observée ne peut alors plus être expliquée en ne tenant compte que des particules de la phase active ; il faut aussi considérer le couple particules/support. Le corollaire est qu'il est parfois difficile d'attribuer les résultats obtenus au métal utilisé. Ainsi Kon *et al.* ont montré que l'activité de particules de Pt[38] et de Re[41] pour la DAA de l'octan-2-ol dépendait de la nature du support, ;les conditions du pré-traitement réducteur sous H_2 ayant été ajustées de façon à ce que la taille des NPs déposées soit du même ordre de grandeur. Des résultats similaires ont été publiés par Fang *et al.* pour la DAA de l'alcool benzylique par des NPs d'or.[42]

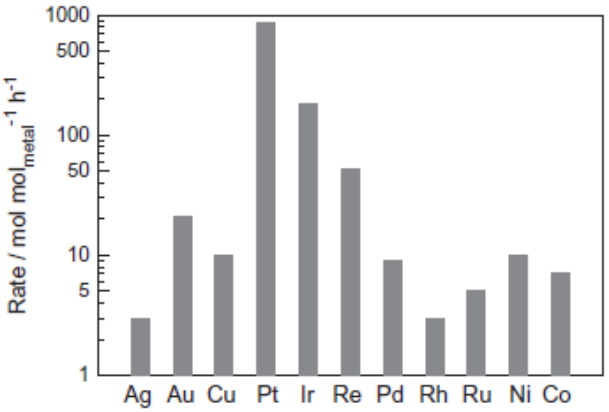


Figure I.5. Vitesse initiale mesurée pour la déshydrogénation catalytique sans accepteur d'hydrogène de l'octan-2-ol à 144°C pour différents catalyseurs M/γ-Al_2O_3 (M = Ag, Au, Cu, Pt, Ir, Re, Pd, Rh, Ru, NI, Co). D'après [38].

La Figure I.6 montre l'évolution de la fréquence de rotation (TOF, *turnover frequency*) en fonction de l'électronégativité du support oxyde. Des courbes de type volcan sont obtenues. Dans la mesure où l'électronégativité du support est reliée à l'acidité de l'oxyde métallique,[43] les auteurs proposent d'interpréter ces résultats en considérant que les meilleurs catalyseurs sont obtenus avec des solides amphotères, plutôt qu'avec des solides acides (*i.e.* SiO_2-Al_2O_3) ou basiques (*i.e.* MgO).[38,41] Cette explication est supportée par des expériences d'adsorption de faibles quantités soit d'acide acétique, soit de pyridine, qui conduisent à un empoisonnement du catalyseur.[38]

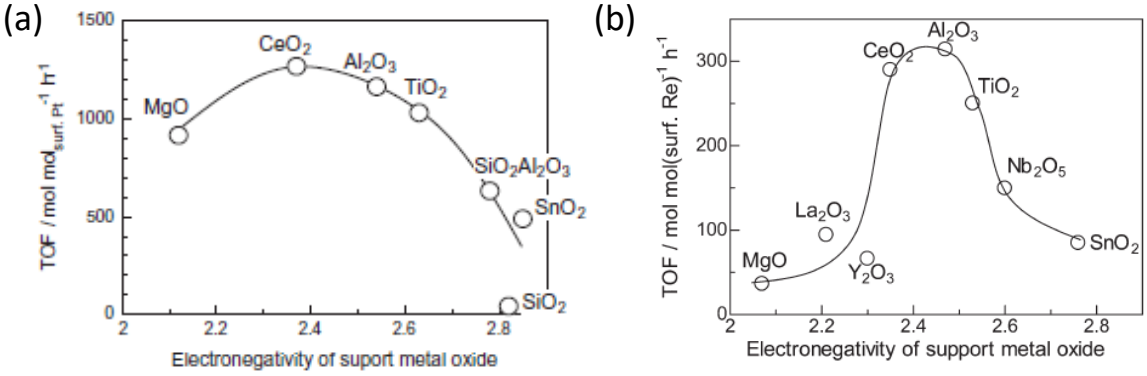


Figure I.6. Fréquences de rotation mesurées pour des NPs de Pt (a) et de Re (b) déposées sur différents supports en fonction de l'électronégativité de l'oxyde métallique. D'après [38,41].

Tableau I.2. Exemples de catalyseurs supportés à base de métaux nobles pour la déshydrogénation catalytique sans accepteur d'hydrogène de différents alcools.

catalyseur	substrat[a]	produit	solvant/T(°C)	t (h)	C[b] (%)	S[b] (%)	R[b] (%)	ref.
Ru/AlOOH	alcool benzylique	benzaldéhyde	toluène/80	5	100	>99	>99	44
	1-phenyléthanol	acétophénone		12	100	99	99	
	octan-1-ol	octanal	toluène/110	24	-[c]	-[c]	23	
	octan-2-ol	octan-2-one		15	100	>99	>99	
Ag/HT[d]	alcool benzylique	benzaldéhyde	p-xylène/130	10	99	90	89	7
	1-phenyléthanol	acétophénone		16	>99	>99	>99	
	octan-1-ol	octanal		70	17	99	17	
	octan-2-ol	octan-2-one		24	59	99	58	
Ag/γ-AlOOH	alcool benzylique	benzaldéhyde	Toluène/100	24	100	82	82	45
	1-phényléthanol	Acétophénone		24	99	94	93	
	octan-1-ol	octanal		48	27	59	16	
	octan-2-ol	Octan-2-one		24	53	94	50	
Re/Al_2O_3	octan-1-ol	octanal	o-xylène/144	24	7	14	1	41
	octan-2-ol	octan-2-one		24	76	99	75	
Pt/Al_2O_3	cyclooctanol	cyclooctanone	o-xylène/144	60	99	98	97	38
	cyclododecanol	cyclododecanone		90	89	98	87	
	octan-2-ol	octan-2-one		72	86	98	84	
	undecan-2-ol	undecan-2-one		90	98	92	90	
Au/HT[d]	alcool benzylique	benzaldéhyde	p-xylène/120	9	>99	>99	>99	42
	1-phenyléthanol	acétophénone		9	>99	>99	>99	
	octan-1-ol	octanal		48	31	>99	>31	
	octan-2-ol	octan-2-one		48	61	>99	>61	

[a] *d'autres substrats ont été testés dans l'étude*
[b] *C = conversion ; S = sélectivité ; R= rendement*
[c] *seul le rendement est renseigné par les auteurs*
[d] *HT : hydrotalcite*

I.2.2.1.2 A base de métaux non nobles

Comme déjà indiqué plus haut, les efforts des chercheurs se concentrent actuellement sur l'élaboration de catalyseurs à base de métaux non-nobles pour des raisons environnementales et économiques évidentes. Le Tableau I.3 rassemble des exemples de catalyseurs supportés à base de métaux non nobles pour la DAA : les métaux impliqués sont le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre.

A l'instar de ce qui est observé avec les métaux nobles, l'activité du catalyseur dépend beaucoup de la nature de la phase active et de celle du support. Avec TiO_2 comme support, Shimizu *et al.* ont montré que Co/TiO_2 était le plus actif des catalyseurs testés pour la déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène du cyclododécanol et surpassait même les catalyseurs à base de métaux nobles M/TiO_2 avec M = Ag, Ru, Pd, Rh, Au.[46] A l'inverse, Co est plus actif lorsque TiO_2 est utilisé comme support (par comparaison avec MgO, Al_2O_3, CeO_2, ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5, SiO_2–Al_2O_3, SiO_2, SnO_2, C). Les performances de ce catalyseur Co/TiO_2 sont données dans le Tableau I.3 pour certains des substrats testés par les auteurs. Comme pour ce qui est observé avec les métaux nobles, la

transformation des alcools secondaires s'avère plus facile que celle des alcools primaires, surtout pour les alcools aliphatiques.

Tableau I.3. Exemples de catalyseurs supportés à base de métaux non nobles pour la déshydrogénation catalytique sans accepteur d'hydrogène de différents alcools.

catalyseur	substrat[a]	produit	solvant/T(°C)	t (h)	C[b] (%)	S[b] (%)	R[b] (%)	ref.
Fe/C	alcool benzylique	benzaldéhyde	n-octane/126	24	-[c]	-[c]	91	47
	1-phenyléthanol	acétophénone		24	-[c]	-[c]	73	
	1-hexanol	hexanal		24	-[c]	-[c]	21	
Co/TiO_2	alcool benzylique	benzaldéhyde	o-xylène/80	24	19	42	8	46
	octan-1-ol	octanal	o-xylène/144	24	12	83	10	
	octan-2-ol	octan-2-one		12	85	92	78	
Ni/Al_2O_3	octan-1-ol	octanal	o-xylène/144	12	-[c]	-[c]	< 2	48
	octan-2-ol	octan-2-one		12	86	82	71	
Cu/SiO_2	3-octanol	octan-3-one	toluène/80	48[d]	60	100	60	49
				20[e]	100	100	100	
				3[f]	100	100	100	
Cu/Al_2O_3	alcool benzylique	benzaldéhyde	DMF/120	2	-[c]	-[c]	99	50
	1-phenyléthanol	acétophénone		4	-[c]	-[c]	99	
Cu/Cr_2O_3	alcool benzylique	benzaldéhyde	DMF/120	4	99	99	98	51
	octan-1-ol	octanal		12	73	91	66	
Cu/HT[g]	alcool benzylique	benzaldéhyde	p-xylène/130	9	60	92	55	52
	1-phenyléthanol	acétophénone		3	98	99	97	
	octan-1-ol	octanal		12	19	47	9	
	octan-2-ol	octan-2-one		6	97	99	96	
$Cu/La_2O_2CO_3$	alcool benzylique	benzaldéhyde	mésitylène/150	1[f]	100	100	100	53
	hexan-1-ol	Hexanal		8[f]	93	100	93	
	décan-1-ol	décanal		8[f]	85	100	85	
	octan-2-ol	octan-2-one	mésitylène/110	1[f]	100	100	100	
	cyclooctanol	cyclooctanone		1[f]	100	> 99	99	
Cu/MgO	alcool benzylique	benzaldéhyde	-[h]/300	1	98	97	95	54

[a] *d'autres substrats ont été testés dans l'étude*
[b] *C = conversion ; S = sélectivité ; R= rendement*
[c] *seul le rendement est renseigné par les auteurs*
[d] *réacteur fermé*
[e] *évacuation du réacteur à intervalles réguliers*
[f] *présence de styrène comme accepteur d'hydrogène*
[g] *HT : hydrotalcite*
[h] *réaction en phase gazeuse*

Les catalyseurs à base de Cu ont été particulièrement étudiés. Zhu *et al*. ont élaborés des catalyseurs supportés à base de nanoparticules de Cu sur Cr_2O_3.[51] Des images de microscopie électronique en transmission (MET) montrent que les NPs sont dispersées de façon homogène sur le support. Le catalyseur obtenu s'est avéré efficace pour la déshydrogénation des alcools primaires dans des conditions sans accepteur d'hydrogène, le système catalytique opérant sous atmosphère

d'azote. L'alcool benzylique est transformé quasi totalement en benzaldéhyde en 4h. Par ailleurs, des tests de contrôle effectués en présence soit de Cr_2O_3, soit de poudre de Cu, soit de Cu_2O ou de CuO ne montrent aucune conversion. Les auteurs concluent donc que l'activité catalytique observée est donc bien due uniquement aux NPs de cuivre métallique et à leur association avec le support Cr_2O_3. Même si les conversions mesurées avec les alcools aliphatiques tels que l'octan-1-ol sont moins bonnes que celles obtenues avec les alcools aromatiques activés comme l'alcool benzylique, un rendement en octanal de 66% est tout de même obtenu avec ce catalyseur après 12h de réaction à 120°C. Ceci est un résultat remarquable à mettre en parallèle avec les performances mesurées avec des catalyseurs à base de NPs de métaux nobles (voir Tableau I.2 et Tableau I.3).

Shen *et al.* ont, quant à eux, rapporté des catalyseurs $Cu/La_2O_2CO_3$ très sélectifs quelle que soit la nature de l'alcool mis en œuvre et avec de très bons rendements. Il convient toutefois de préciser que, dans cette étude, il s'agit de déshydrogénation par transfert d'hydrogène de l'alcool vers une oléfine : du styrène est ajouté dans le milieu réactionnel. Ceci n'est donc pas le système catalytique le plus optimal du point de vue de l'économie d'atome. Pour autant, les très bonnes performances catalytiques mesurées s'expliquent par la dispersion sélective de NPs de Cu d'environ 4,5 nm sur les faces {110} de nano-bâtonnets de $La_2O_2CO_3$ de morphologie bien définie. En contrôlant la forme des particules du support et la localisation des particules de la phase active, il devient donc possible de contrôler l'interface métal (NPs)/oxyde(support) et d'accéder à des performances catalytiques améliorées.

Les catalyseurs hétérogènes que nous venons de décrire dans les deux dernières sections sont généralement élaborés avec des méthodes de préparation classiques de la catalyse hétérogène telles que l'imprégnation[55] ou la co-précipitation. Cela signifie qu'il n'existe pas ou très peu de contrôle morphologique des NPs métalliques constituant la phase active. Les progrès réalisés ces dernières années sur la synthèse de NPs métalliques en solution font que ces objets, présentant des faces cristallographiques bien définies, peuvent être considérés comme des catalyseurs modèles.[26] En outre, s'affranchir du support revient à tester la réactivité intrinsèque de la phase métallique, puisque nous avons vu que la nature du support revêtait une importance considérable. Ceci explique que de plus en plus d'équipes s'intéressent à l'évaluation de nano-cristaux de composition, forme et taille contrôlées. C'est l'objet du paragraphe suivant.

I.2.2.2 Les catalyseurs non supportés

I.2.2.2.1 Les ligands de surface : un frein pour la catalyse ?

Contrairement aux catalyseurs supportés, il existe peu d'exemples de NPs non supportées en catalyse en général et pour la déshydrogénation des alcools en particulier. Ceci s'explique sans doute par le fait que des défis majeurs sont liés à leur utilisation. Il convient en effet d'éviter : i) des évolutions de la taille et de la morphologie des objets au cours de la réaction catalytique, souvent inévitables puisque les NPs ne sont pas stabilisées par un support[56] et ii) l'agglomération des NPs, conduisant à une diminution de la surface métallique active et donc à une diminution des performances catalytiques.

Bien que ces NPs non supportées ne soient pas stabilisées par un solide, les ligands de surface utilisés pour contrôler leur croissance durant la synthèse permettent malgré tout d'assurer une certaine stabilité des objets en solution. Il a longtemps été considéré que ces ligands allaient bloquer tout ou partie des sites actifs, cependant des travaux récents montrent au contraire l'intérêt

que ces derniers peuvent parfois constituer en termes de sélectivités accrues. Citons par exemple les travaux de Medlin *et al.* pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde par des NPs de Pt.[57] Ce dérivé carbonylé présente plusieurs produits d'hydrogénation (voir Figure I.7a). L'alcool cinnamylique obtenu par hydrogénation sélective de la fonction aldéhyde, représente le produit le plus intéressant d'un point de vue économique. Avec des NPs de Pt nues, la sélectivité pour cet alcool et faible (environ 25%) tandis qu'elle est bien meilleure (95%) lorsque la surface des NPs est modifiée par du 3-phénylpropanethiol, alors que les dérivés soufrés sont connus pour être des poisons des catalyseurs. Dans ce dernier cas, la très bonne sélectivité obtenue est expliquée par les interactions substrat/thiols de surface qui conduiraient à un mode d'adsorption perpendiculaire à la surface avec hydrogénation préférentielle de la fonction aldéhyde plutôt que de la double liaison.

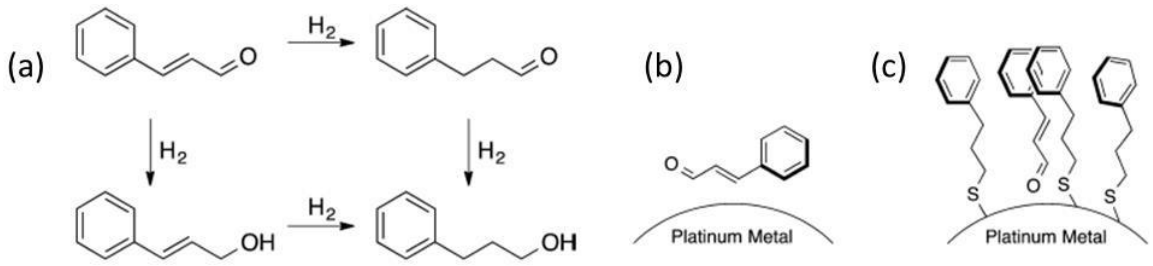


Figure I.7. (a) produits d'hydrogénation du cinnamaldéhyde, (b) molécule de cinnamaldéhyde reposant à plat sur la surface nue de la NP de Pt et (c) molécule de cinnamaldéhyde dont l'adsorption est guidée par la monocouche auto-assemblée de 3-phénylpropanethiol. Adapté d'après [58].

Ce type d'effet a été qualifié par Chen *et al*. de reconnaissance moléculaire de surface, mais d'autres effets liés à la présence de ces espèces de surface sont possibles : i) le blocage de certains sites actifs de surface, ii) des effets électroniques, iii) l'adsorption compétitive, voire la combinaison de plusieurs de ces phénomènes.[58]

A côté de ces effets, bénéfiques en termes de sélectivité, la présence de ligands de surface conduit généralement à des activités moins élevées que celles attendues pour des particules nues, du fait du blocage plus ou moins partiel de certains sites actifs. Pour obtenir de meilleures activités, il peut donc être nécessaire de réduire la quantité de ces espèces de surface. Différents traitements ont été proposés :[59] i) lavage intensif des objets, ii) irradiation sous UV en présence d'ozone, iii) traitement sous air à température modérée (<200°C), traitement à l'aide d'un acide ou d'une base et iv) échange de ligand avec de plus petits adsorbats.

La présence des ligands de surface, utilisés pour la synthèse des NPs métalliques, n'est donc plus maintenant considérée comme un obstacle pour des applications en catalyse. Bien au contraire même, puisqu'elle permet, dans certains cas favorables, de moduler la sélectivité, voire l'activité du nano-catalyseur, de la même façon que la nature du support en catalyse hétérogène conventionnelle.

I.2.2.2.2 NPs non supportées pour la déshydrogénation d'alcools sans accepteur d'hydrogène

Concernant la déshydrogénation des alcools, la majorité des travaux recensés correspondent à des tests de déshydrogénation oxydante, c'est-à-dire dans des conditions aérobies, conditions pour

lesquelles le dioxygène est l'accepteur d'hydrogène. Les catalyseurs les plus étudiés sont des NPs soit d'or pur stabilisées par de la poly(vinylpyrrolidone)[60,61] (PVP) ou des dérivés du poly(styrène),[62] soit d'alliages Au-Pd[63,64] ou Au-Pt.[64] S'agissant des alliages Au-Pd, les résultats montrent qu'ils sont plus actifs que les nanoparticules d'Au et de Pd pures,[63,64] ce qui s'explique probablement par des interactions électroniques synergiques entre les atomes d'Au et de Pd au sein de la NP,[65] tandis qu'un effet négatif a été observé pour les particules bimétalliques Au-Pt.[64] Sans trop s'attarder sur ces travaux qui concernent la déshydrogénation oxydante d'alcools, il est possible de remarquer que les températures de réaction, proches de l'ambiante, sont beaucoup moins élevées que pour la DAA, la réaction de déshydrogénation oxydante étant beaucoup plus favorable d'un point de vue thermodynamique.

Tableau I.4. Nanoparticules métalliques non supportées pour la déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène d'alcools.

catalyseur	morphologie	substrat[a]	produit	solvant/T(°C)	t (h)	C[b] (%)	S[b] (%)	R[b] (%)	ref.
Mo_2N	anisotrope	alcool benzylique	benzaldéhyde	DMSO/150	28	100	>99	>99	66
		1-phenyléthanol	acétophénone		24	100	>99	>99	
		octan-2-ol	octan-2-one		24	6	-[c]	-[c]	
Co	anisotrope	octan-2-ol	octan-2-one	sans solvant /180	24	85	95	81	67
		octan-2-ol[d]	octan-2-one			12	-[e]	-	
		octan-1-ol	octanal			4	43	2	
Re	isotrope	alcool benzylique	benzaldéhyde	C_6Me_6/180	3	100	61	61	13
		heptan-1-ol	heptanal	sans solvant /180	10	0	-	-	
		heptan-2-ol	heptan-2-one		10	100	>99	>99	
		heptan-2-ol[f]	heptan-2-one		10	33	33	11	
		octan-3-ol	octan-3-one		0	00	>99	>99	

[a] *d'autres substrats ont été testés dans l'étude*

[b] *C = conversion ; S = sélectivité ; R= rendement*

[c] *non indiqué par les auteurs*

[d] *en présence d'octanal ; octan-2-ol/octanal = 4/1 mol/mol*

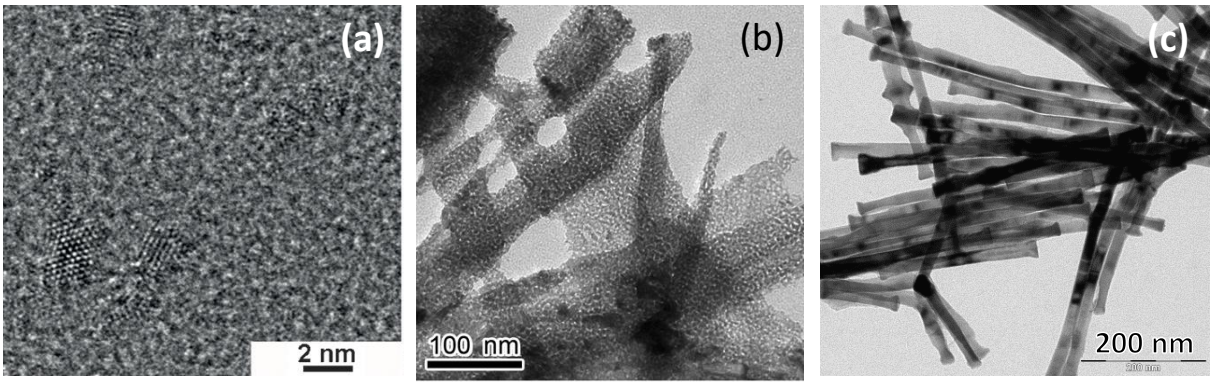
[e] *non mesurée*

[f] *en présence d'heptanal ; heptan-2-ol/heptanal = 1/1 mol/mol*

Le Tableau I.4 recense quelques rares exemples trouvés dans la littérature de NPs métalliques non supportées pour la DAA. A notre connaissance, les premières études remontent à 2014, avec l'utilisation de particules isotropes de Re[13] et de nano-ceintures de Mo_2N[66] (voir Figure I.8). Ces dernières se sont révélées être de bons catalyseurs pour la transformation d'alcools aromatiques mais les conversions mesurées avec des alcools aliphatiques à longue chaîne, substrats plus exigeants, sont très limitées. Bien que cela ne soit pas précisé, les tests de recyclage ont sans doute été effectués en filtrant la solution réactionnelle ou en évaporant la phase liquide.

Les NPs de Re sont, quant à elles, préparées en réduisant directement le précurseur, du perrhénate d'ammonium, dans l'alcool secondaire choisi. Les particules générées sont ensuite utilisées directement, *i.e*. sans extraction du milieu, pour les tests catalytiques. Elles correspondent à des objets de morphologie assez mal définie d'environ 2 nm (voir Figure I.8a). Ces nano-cristaux se sont montrés particulièrement efficaces pour la déshydrogénation d'alcools secondaires sans accepteur d'hydrogène et peuvent être recyclées 8 fois avec une diminution modérée de la

conversion (79 % avec l'octan-3-ol au 8ème test). La récupération des NPs s'avérant difficile en raison de la faible taille des objets, les auteurs ont eu recours à l'évaporation de la phase organique sous vide. C'est avec ce système catalytique qu'un mécanisme impliquant une activation γ-CH a été proposé (*vide supra*, Figure I.3). Il est également à noter que les tests catalytiques peuvent être réalisés sans solvant. Enfin, les auteurs ont montré que lorsque la réaction de déshydrogénation de l'hetan-2-ol est réalisée avec un équivalent d'heptanal, le rendement chute drastiquement, passant de 99 à 11%. De plus, aucune conversion n'est observée avec l'heptan-1-ol. Ces résultats suggèrent un effet inhibiteur des aldéhydes et/ou des alcools primaires.



$<D_{TEM}> \sim 2$ nm

$<L_{TEM}> \sim 0,5 – 7,2$ µm

$<\ell_{TEM}> \sim 60$ nm

$<L_{TEM}> = 367 \pm 99$ nm

$<D_{TEM}> = 20 \pm 4$ nm

Figure I.8. Images de MET de NPs de Re[13] (a), de Mo_2N[66] (b) et de Co[67] (c). L : longueur ; ℓ : largeur ; D : diamètre.

Des observations similaires ont été rapportées avec des nanobâtonnets (NBs) de Co élaborés par la méthode polyol dans l'équipe (voir Figure I.8c).[67] Ces bâtonnets cristallisent avec la structure hexagonale compacte, le grand axe des objets correspondant à l'axe c du système hexagonal si bien que les plans majoritairement exposés sont des faces {11-20} tandis que les faces basales correspondent à des plans (0001).

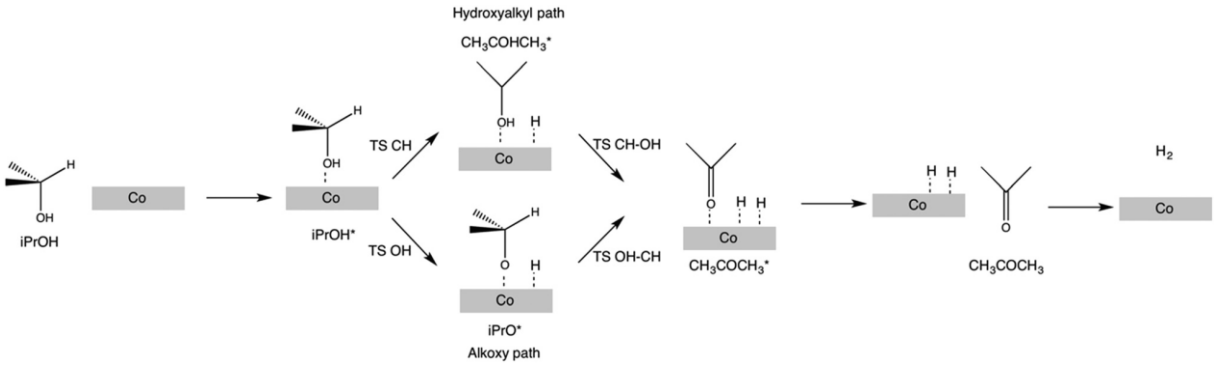


Figure I.9. Les deux voies possibles de déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène sur une surface de Co : voie alcoolate (bas) et voie hydroxyalkyle (haut). * : espèce adsorbée. D'après [67].

Bien que de très bonnes conversions soient mesurées avec des alcools secondaires aliphatiques, il n'en est pas du tout de même avec les alcools primaires correspondants (voir Tableau

I.4). Pour expliquer ces observations, des calculs théoriques (DFT) ont été menés en présence de deux alcools modèles très simples : le propan-1-ol et l'isopropanol. Les résultats obtenus avec l'alcool secondaire ont permis de confirmer, en accord avec les données de la littérature, que le chemin le plus favorable correspondait à la voie alcoolate (Figure I.9). Dans ce cas, la première étape correspond à la rupture de la liaison OH de l'alcool, avec formation d'un hydrure métallique et d'un alcoolate de surface. En outre, ces études DFT ont permis de proposer une explication quant à l'origine de la chute d'activité observée en présence d'aldéhyde. Sur la Figure I.10, les deux profils énergétiques correspondant à la déshydrogénation du propan-1-ol et de l'iso-propanol sur la face Co {11-20} sont représentés. Il est possible de voir que : i) l'aldéhyde est plus fortement adsorbé que la cétone et ii) la désorption du composé carbonylé coûte plus d'énergie pour l'aldéhyde (1,56 eV) que pour la cétone (1,23 eV). Ainsi, l'aldéhyde, plus fortement adsorbé que la cétone, bloquerait tout ou partie des sites actifs, expliquant la très faible conversion mesurée. Des tests de déshydrogénation de l'octan-2-ol en présence d'octanal conduisent en effet à de très faibles conversions (voir Tableau I.4) et sont en accord avec cette conclusion.

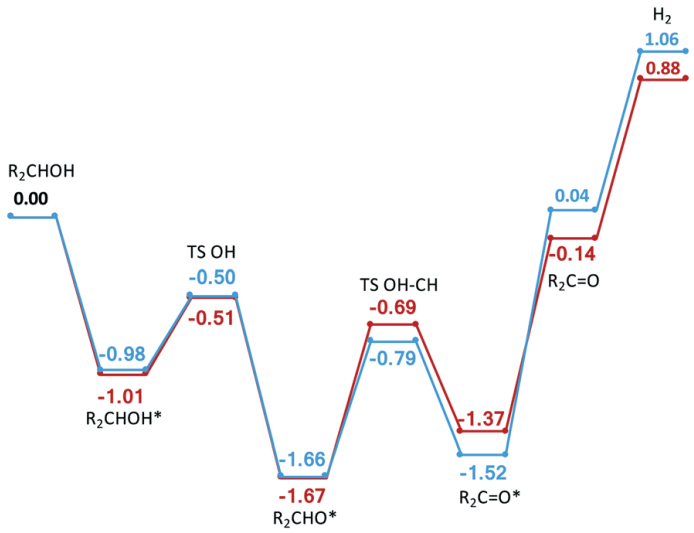


Figure I.10. Profils énergétiques (en eV) pour la déshydrogénation du propan-1-ol (bleu) et de l'iso-propanol (rouge) sur la face (11-20) suivant la voie alcoolate. * : espèces adsorbées. D'après [67].

Un des avantages majeurs de ces particules magnétiques est qu'il est très facile de les isoler du milieu réactionnel : un simple aimant permanent suffit. Ceci est clairement un atout pour les tests de recyclage qui ont été menés dans cette étude et qui ont montré une très bonne stabilité catalytique des objets après trois tests successifs.[67]

Plus récemment, l'activité et la stabilité catalytique de nanobatônnets (NBs) de Co dont la surface est soit décorée avec des NPs de Ru, soit nue, ont été testés pour la DAA.[68] Il apparaît que la présence de NPs de Ru à la surface permet de maintenir une activité catalytique stable, contrairement à ce qui est observé pour des NBs exemptes de métaux nobles. Il a ainsi été proposé que le Ru, promoteur de réduction bien connu en catalyse Fischer Tropsch,[69] permettait de maintenir de faibles degrés d'oxydation pour le Co. Ces résultats sont supportés par les données XPS qui montrent que le signal du Co métallique est davantage développé, après test, pour le catalyseur présentant du Ru à sa surface que pour celui n'en présentant pas. **Ces résultats sont une incitation à**

développer des composés bimétalliques CoRu, qui est l'un des objectifs de cette thèse. Toutefois, la bonne stabilité catalytique observée n'exclue pas des évolutions morphologiques qui surviennent souvent dès lors qu'il s'agit d'objets non supportés.[56] Dans cette même étude, cet aspect a ainsi été abordé, alors qu'il ne l'est pas souvent dans les données de la littérature. Les résultats montrent que, dans les deux cas, l'intégrité des objets est conservée mais qu'il y a une diminution continue de la longueur moyenne des NBs de Co tandis que le diamètre moyen augmente légèrement. Dans la mesure où les analyses chimiques (par ICP) ne permettent pas de mettre en évidence la présence de Co en solution, ce qui ne semble pas surprenant dans ces milieux réducteurs, un mécanisme de dissolution re-précipitation a été proposé.[68]

A travers ces quelques exemples, nous voyons tout l'intérêt qu'il y a à développer des nano-objets de composition, de taille, de structure et de morphologie contrôlées pour des applications en catalyse. La tendance actuelle est à l'utilisation de métaux non nobles pour des raisons environnementales et économiques évidentes, même s'il reste difficile d'égaler les performances obtenues avec des métaux nobles.

I.3 Contrôler la synthèse de nanoparticules métalliques

Les nanomatériaux représentent un des domaines majeurs de recherche actuels. Leur formidable potentiel pour un grand nombre d'applications telles que l'optique, le magnétisme ou la catalyse, pour ne citer que celles-ci, a fait d'eux un domaine porteur et essentiel pour le développement des technologies de demain. Dans cette partie, nous rappelons d'abord l'effet de quelques caractéristiques physiques (taille, forme, structure cristalline) et chimiques (composition) de ces matériaux à l'échelle nanométrique sur leurs propriétés catalytiques avant de présenter les différentes méthodes à la disposition du chimiste permettant de contrôler ces caractéristiques. Dans la mesure du possible, les exemples choisis sont en relation avec le ruthénium et ses alliages, ainsi qu'avec la déshydrogénation des alcools.

I.3.1 Influence des caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules sur les propriétés catalytiques

I.3.1.1 La taille

La taille des nanoparticules joue un rôle crucial dans les propriétés de ces dernières. C'est l'une des caractéristiques principales des nanomatériaux. Ils possèdent un rapport surface/volume très élevé comparé aux matériaux à l'état massif (voir Figure I.11).

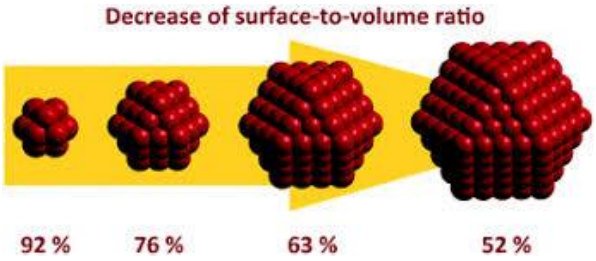


Figure I.11. Evolution du rapport surface/volume en fonction de la taille d'une nanoparticule.[70] La fraction d'atomes de surface est donnée en %.

Par exemple, une particule de 2nm possède environ 55% de ses atomes en surface, ce qui constitue autant de sites actifs potentiels en catalyse hétérogène.[71] D'un point de vue catalytique, la diminution de la taille des objets et donc l'augmentation de la surface disponible permettraient d'améliorer les propriétés catalytiques des objets.

Il s'agit tout de même de nuancer ces propos puisque l'activité du catalyseur peut augmenter ou diminuer lorsque la taille des particules de la phase active varie, voire même ne pas en dépendre. Dans le premier cas (Ia et Ib) présenté sur la Figure I.12, l'activité augmente avec la taille des domaines (et peut atteindre un optimum avant de décroître). Dans le second cas (II), l'activité augmente lorsque la taille diminue. Ces réactions sont dites sensibles à la structure, selon le concept proposé par Boudart,[72] même si ce terme paraît peu approprié puisqu'il s'agit de taille ici et pas de structure au sens cristallographique du terme. Un autre cas est possible (III) pour lequel l'activité ne dépend pas de la taille des particules : les réactions concernées sont dites insensibles à la structure.

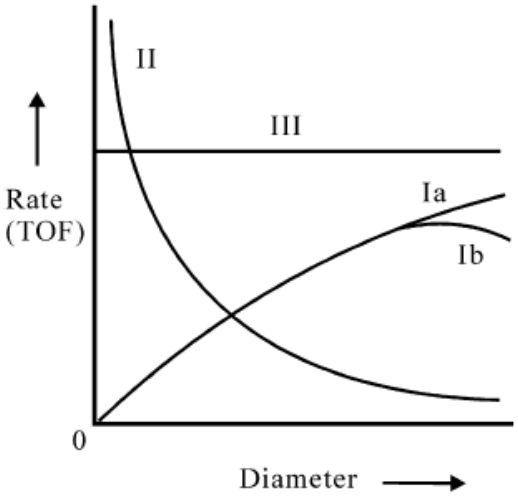


Figure I.12. Les différents types de sensibilité à la structure observés pour des réactions catalysées par des nanoparticules de métaux de transition.[73]

S'agissant des réactions du type II, nous donnerons un exemple relatif à des catalyseurs à base de NPs d'or développés par N. Lopez *et al*. pour l'oxydation du CO.[74] La Figure I.13 présente l'activité mesurée par les auteurs et par d'autres équipes de recherche pour différents catalyseurs hétérogènes Au/support oxyde en fonction de la taille des particules d'or supportées. Les résultats présentés indiquent clairement que l'activité catalytique des nanoparticules est modulée par leur taille. Cette évolution est d'ailleurs très marquée : par exemple, avec TiO_2 comme support, l'activité

catalytique varie fortement pour une très faible variation de la taille lorsque celle-ci est inférieure à environ 5 nm ; la différence de réactivité est en revanche à peine perceptible au-delà de 5 nm.

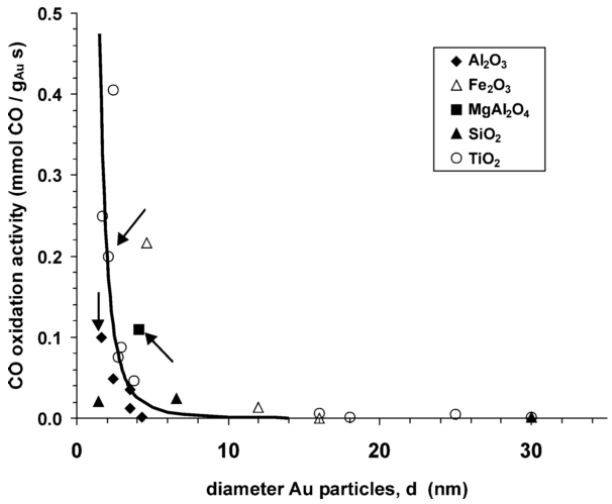


Figure I.13. Evolution de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO en fonction de la taille de nanoparticules d'Au sur différents supports. Les flèches noires indiquent les résultats obtenus par les auteurs.[74]

Pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'alcool benzylique par des catalyseurs hétérogènes à base de Pd, Zhang *et al.* ont montré qu'un optimum était obtenu pour une taille de particule comprise entre 3,6 et 4,3 nm.[73,75,76] Il s'agit donc également d'une réaction sensible à la structure, mais de type Ib.

Un autre point important est que, modifier la taille d'une nanoparticule revient également à modifier les proportions relatives des atomes de surface de terrasses, d'arêtes et de coins. Or, ceux-ci présentent des réactivités différentes en raison d'une insaturation de coordination qui augmente dans le sens terrasse, arête puis coin. Ceci est clairement illustré sur la Figure I.14 sur laquelle il apparait clairement que la fraction d'atomes d'arêtes et de coins diminue beaucoup plus vite que celle correspondant aux atomes des faces.

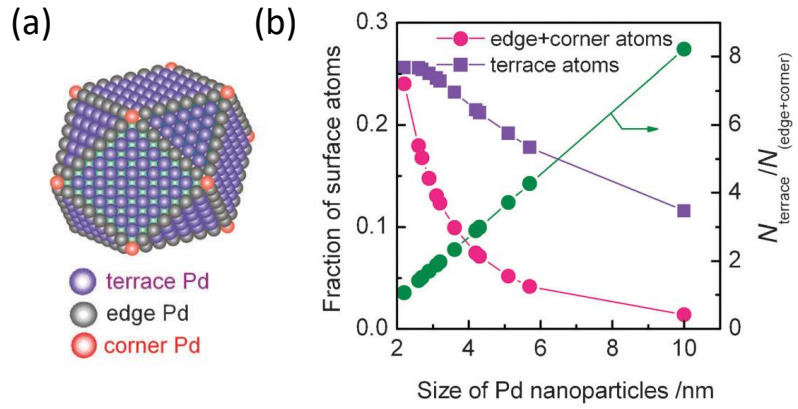


Figure I.14. (a) représentation d'un cuboctaèdre de Pd et (b) évolution de la fraction des atomes de surface de faces, d'arêtes et de coins en fonction de la taille des NPs.[73]

I.3.1.2 La forme

Il a été montré que la forme des nanoparticules jouait un rôle important dans l'activité catalytique. Par exemple, Bratlie *et al*. ont synthétisé des NPs de Pt non supportées de différentes formes pour l'hydrogénation du benzène.[77] Les deux formes étudiées sont des cubes et des cuboctaèdres dont les images MET et une distribution de la taille des objets peuvent être appréciées sur la Figure I.15. Les auteurs précisent que d'autres formes sont présentes au sein de l'échantillon (triangles, particules irrégulières), mais en proportions minoritaires : les différences de comportement de chaque échantillon ne peuvent donc pas leur être imputées. Les distributions en taille indiquent une bonne monodispersité, tandis que les tailles moyennes des particules des deux échantillons sont très proches. Les résultats ont montré que dans le cas des cubes, seul le cyclohexane est obtenu alors que le cyclohexane et le cyclohexène sont obtenus avec les cuboctaèdres. Les cubes de Pt permettent d'obtenir une chimiosélectivité sur la réaction de catalyse. Les énergies d'activation ont pu être déterminées et valent 10,9 ± 0,4 pour la forme cubique et 8,3 ± 0,2 et 12,2 ± 0,4 kcal/mol pour la forme cuboctaédrique. L'effet de la forme des nanoparticules de Pt sur leurs propriétés catalytiques a également largement été étudié par El-Sayed *et al*.[78–80]

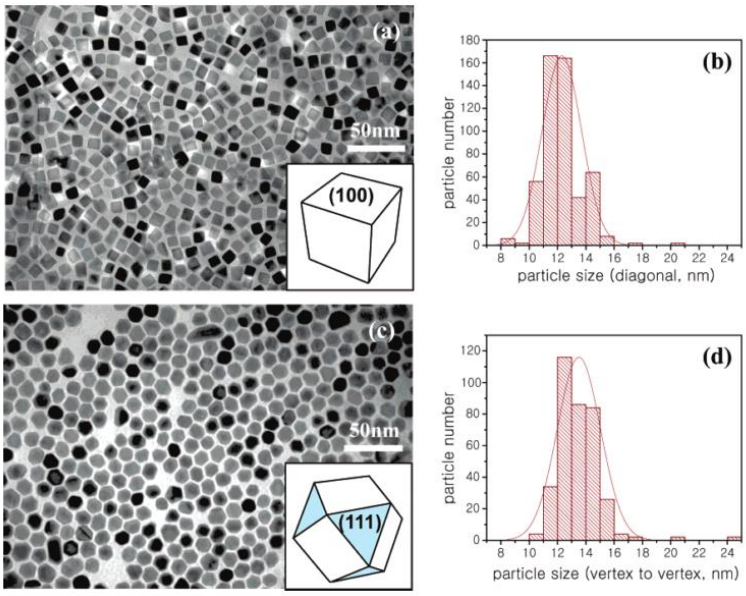


Figure I.15. Images de MET (a,c) et distributions en taille (b,d) des cubes de Pt (a,b) et des cuboctaèdres (c,d). Le polyèdre correspondant est présenté en insert dans l'image correspondante.[77]

D'une façon générale, la morphologie d'un nanocristal est dictée par sa croissance, soit sous contrôle thermodynamique, soit sous contrôle cinétique. Dans le premier cas, c'est la construction de Wulff qui permet, à partir des différentes valeurs des énergies interfaciales associées aux faces cristallographiques, d'expliquer la morphologie obtenue.[81] Dans le second, c'est la vitesse de croissance des différentes faces cristallographiques qui détermine la morphologie finale. Dans le travail de Bratlie *et al*., les formes cubiques et cuboctaédriques résultent d'un ajustement du pH de synthèse qui a pour effet de modifier la cinétique de réduction : il s'agit donc d'une croissance sous contrôle cinétique.[82]

Par ailleurs, à côté de la nature des faces cristallographiques exposées, le faciès cristallin a aussi une influence sur les proportions relatives des atomes de faces, d'arêtes et de coins. Ceci a été étudié par Lopez *et al.* dans le cadre de l'oxydation du CO par des NPs d'or à basse température.[74] Ces auteurs ont montré qu'il y avait une corrélation entre la coordination des atomes d'Au et l'activité catalytique (voir Figure I.16). L'énergie d'adsorption de CO et d'atomes d'O dépend de la coordinence des atomes d'Au de surface : plus l'instauration de coordination est faible plus l'adsorption est favorable. Les auteurs expliquent la faible réactivité des surfaces d'Au (111), références à l'appui[83,84], par une trop faible énergie des orbitales d des atomes d'Au sur cette surface pour former des liaisons suffisamment fortes avec les orbitales 2p de l'oxygène. Ces liaisons sont tellement faibles que les liaisons O-O sont plus fortes, ce qui rend favorable la formation de O_2 en surface ; et O_2 ne se dissocie pas sur de l'Au(111), ce qui rend la catalyse non favorable sur ce type de surface. Pour qu'une réaction catalytique soit possible, il faut donc qu'il y ait une interaction suffisamment forte entre le substrat et la particule.

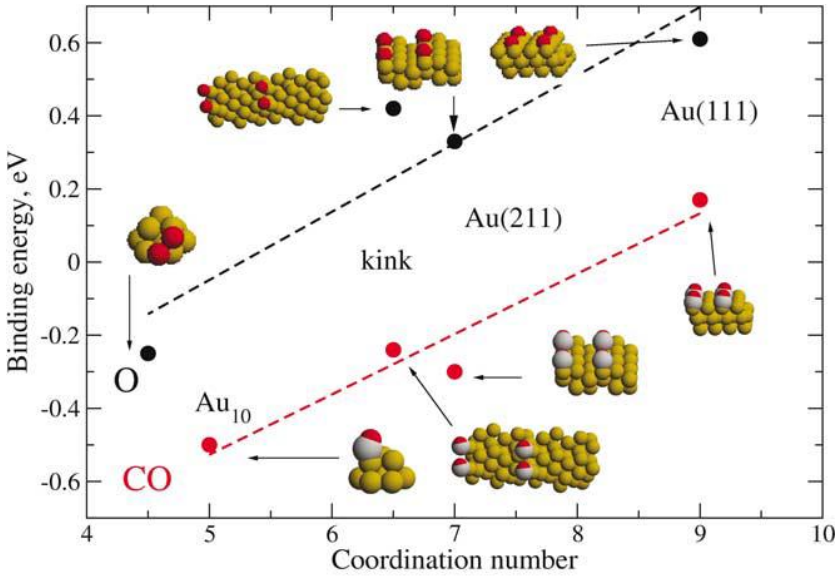


Figure I.16. Evolution de l'énergie de liaison avec O et CO en fonction de la coordination des atomes d'Au dans un cluster (Au_{10}) et une surface d'Au (Au(111) et Au(211)).[74]

I.3.1.3 La structure

La structure cristallographique est un autre paramètre important à considérer pour rendre compte des propriétés catalytiques. Parmi les catalyseurs métalliques utilisés, nous trouvons principalement des métaux nobles qui cristallisent uniquement avec la structure cubique faces centrées (cfc).

La variété cristalline stable du ruthénium, en revanche, correspond à la structure hexagonale compacte (hc). En 2013, Kusada *et al.* publiaient le premier exemple de NPs de Ru cristallisant avec la structure cubique faces centrées.[85] Dans cette même étude, les auteurs ont montré que les deux variétés allotropiques présentaient des réactivités intrinsèques différentes pour la réaction d'oxydation du CO en CO_2. Les images des deux types de particules sont montrées sur la Figure I.17a et b tandis que l'évolution de la température à partir de laquelle 50 % du substrat est converti, notée

T_{50}, est donnée Figure I.17c. Pour des tailles inférieures à *ca.* 2,6 nm, les particules de Ru hc sont plus actives, car présentant la plus basse T_{50}, mais, au-delà ce sont les particules de structure cfc qui présentent la plus haute activité. Pour expliquer ces résultats, les auteurs font plusieurs hypothèses : ces différences de réactivité peuvent provenir d'une différence de formation de l'oxyde en surface, de l'adsorption du CO ou encore de la différence de configuration électronique de surface de chaque structure.

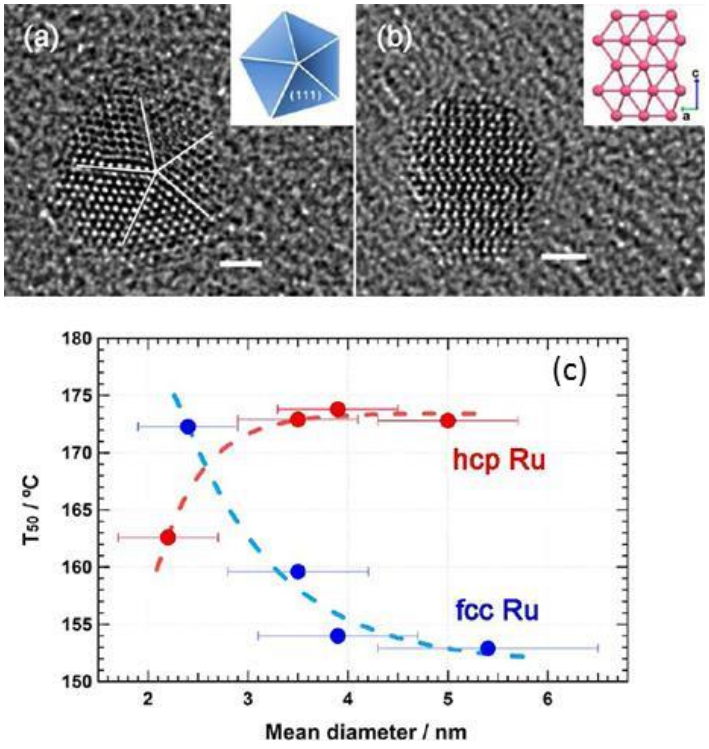


Figure I.17. Images MET haute résolution des nanoparticules de Ru cfc (a) et hc (b). (c) Evolution de la température à partir de laquelle 50% du CO est converti, T_{50}, en fonction de la taille des nanoparticules de Ru (cfc et hc). La barre d'échelle correspond à 1,0 nm.[85]

Depuis 2013, de nombreuses études ont été menées afin de mieux caractériser ces nouvelles NPs de Ru de structure cubique et d'évaluer leurs propriétés catalytiques.[86–89] Pour les synthèses réalisées en solution, il semble que l'obtention de la variété cubique ou hexagonale du Ru dépende de la nature des précurseurs de Ru et du solvant utilisés.[85,87] Récemment, Nanba *et al*. ont effectué des calculs DFT afin de comprendre les facteurs qui permettent d'obtenir la phase cubique. Les énergies de cohésion de particules hexagonales et cubiques de différentes morphologies (décaèdre, icosaèdre, octaèdre tronqué) ont été calculées.[89] Les résultats (voir Figure I.18) montrent que les valeurs des énergies de cohésion de particules cubiques icosaédriques deviennent de plus en plus proches de celles de particules hexagonales à mesure que la taille des objets diminue, ce qui pourrait expliquer que la phase cubique soit obtenue pour de faibles tailles de particules.

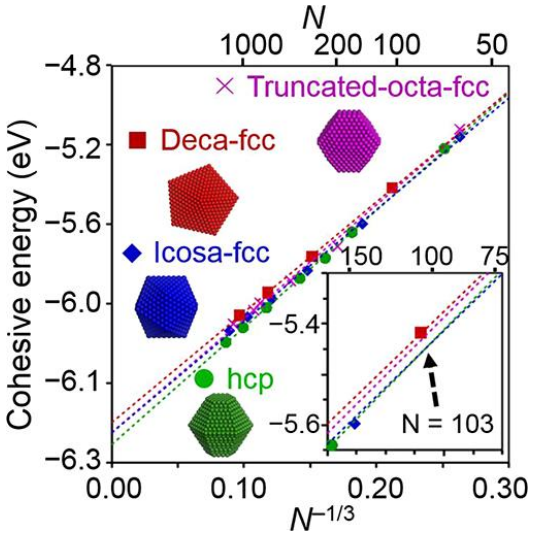


Figure I.18. Energies de cohésion de NPs de Ru de différentes structures et morphologies en fonction de $N^{-1/3}$ (N : nombre d'atomes).

Un autre exemple concerne la réaction de Fischer-Tropsch qui a lieu en phase gazeuse, traditionnellement en présence de catalyseurs à base de Ru[90], de Co[91,92] ou encore de Fe[93]. Un nouveau procédé a été développé en milieu aqueux par Xiao *et al.* en présence de NPs de Ru mal définies et dont la taille avoisine les 2 nm.[94] Ces objets se sont montrés très efficaces avec des activités atteignant 6,9 $mol_{CO}.mol_{Ru}^{-1}.h^{-1}$ à 423K. Li *et al*. ont synthétisés des nanoparticules de Ru cfc (6,8 nm)et hc (6,8 et 1,9 nm) pour la réaction de Fischer-Tropsch.[95] A 413 K, les trois types de particules présentent un comportement relativement similaire en termes d'activité avec une fréquence de rotation comprise entre 1 et 5 $mol_{CO}.mol_{Ru}^{-1}.h^{-1}$. En revanche, les NPs de Ru cfc deviennent beaucoup plus actives en augmentant la température à 433K, avec 37,8 $mol_{CO}.mol_{Ru}^{-1}.h^{-1}$ (voir Figure I.19). L'augmentation de la température a en revanche une influence beaucoup moins marquée sur l'activité des NPs de structure hexagonale tandis que des particules de Ru hc de différentes tailles présentent des activités similaires. Ceci montre que l'influence de la structure cristalline sur l'activité catalytique est plus marquée que ne l'est celle de la taille des NPs dans ce cas.

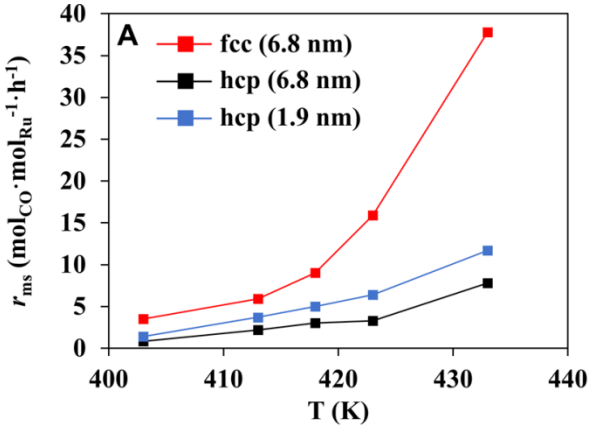


Figure I.19. Activité de NPs de Ru de différentes tailles et structures pour la réaction Fischer-Tropsch en fonction de la température.[95]

I.3.1.4 Formation d'un composé bimétallique

Un autre moyen de moduler l'activité catalytique réside dans la formation de particules bimétalliques. En effet, l'élaboration de ce type de matériaux permettrait, dans le cas idéal, de combiner les propriétés de deux métaux au sein d'un seul matériau, voire d'accéder à des propriétés inédites en raison d'effets synergiques. De plus, les particules bimétalliques sont souvent plus efficaces que les matériaux monométalliques. C'est sur ce point que nous allons nous attarder dans cette sous-partie. Tandis que, pour des éléments miscibles, il est assez simple de créer un alliage à l'échelle macroscopique, la préparation de nano-alliages s'avère plus délicate. A côté des alliages, d'autres types de matériaux peuvent être obtenus (voir Figure I.20) : des structures cœur-coquille ou encore des nanoparticules de type Janus (deux domaines séparés par une interface).

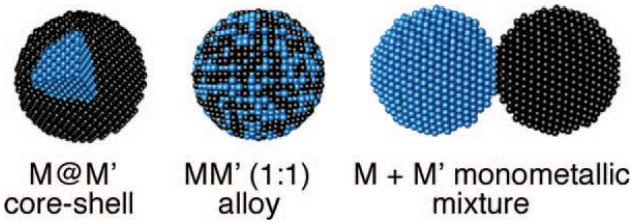


Figure I.20. Différents types de particules bimétalliques.[96]

Récemment, sur la base de calculs théoriques, Zhang *et al.* ont répertorié les différents alliages bimétalliques susceptibles de se former parmi 813 systèmes binaires de métaux de transition et de lanthanides.[97] D'après leurs calculs, tous les alliages ne peuvent pas être réalisés avec le ruthénium : par exemple, si l'alliage RuCo est possible, ce n'est théoriquement pas le cas pour RuCu (voir Figure I.21).

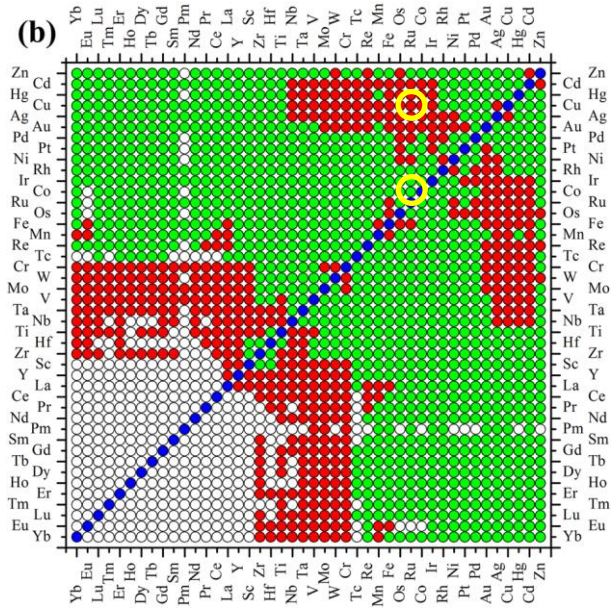


Figure I.21. Carte de miscibilité d'alliages binaires. Un disque vert indique la miscibilité, un rouge la non-miscibilité tandis qu'un blanc représente un système pour lequel il n'y a pas de données expérimentales.[97] Les cercles jaunes indiquent les compositions CoCu et CoRu, discutées dans le texte.

Pourtant, des nanoparticules de Ru_xCu_{100-x} ont été préparées par Huang *et al*. à l'aide du procédé polyol.[98,99] Pour la composition $Ru_{50}Cu_{50}$, la cartographie EDX indique une bonne dispersion des deux éléments au sein des objets.[98] Les particules ont montré une très bonne efficacité pour la réaction d'oxydation du CO.[98,99] Un effet synergique clair est observé en catalyse puisque les NPs de l'alliage présentent de meilleures performances pour l'oxydation du CO que les NPs des deux métaux prises isolément ou en mélange. (voir Figure I.22).

Ces dernières années, d'autres solutions solides à base de métaux nobles immiscibles à température ambiante ont également été rapportées : il s'agit des alliages RuPd,[100] PdRh,[101] AuPt,[102] Au_3Fe,[103] Au_3Co,[103] Au_3Ni[103] et RhCu.[104]

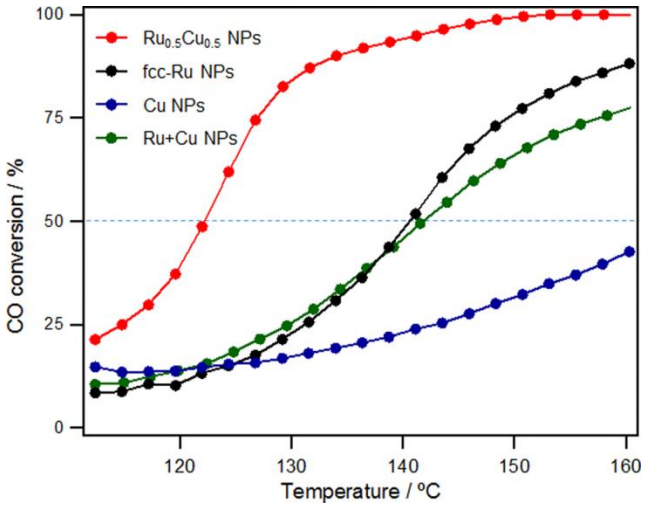


Figure I.22. Variation de la conversion du CO en fonction de la température pour des NPs de RuCu (rouge), de Ru cfc (noir), de Cu (bleu) et d'un mélange de NPs de Ru cfc et de Cu (vert) supportés sur γ-Al_2O_3.

I.3.2 Paramètres permettant de contrôler ces caractéristiques lors de la synthèse en solution

Il existe plusieurs paramètres réactionnels sur lesquels il est possible de jouer afin d'obtenir des nanomatériaux de différentes tailles, formes et structures. Ils sont décrits ci-après. Seuls les travaux rapportant des synthèses en solution seront évoqués. Ces méthodes présentent l'avantage de permettre une modification facile des différents paramètres de synthèse, de faciliter une mise à l'échelle et d'être plus versatiles.

Dans tous les cas, la formation du solide s'effectue *via* un mécanisme de type nucléation/croissance. Lorsque la nucléation se fait de façon spontanée à partir du précurseur métallique de la phase désirée, elle est qualifiée de nucléation homogène. Lorsqu'un germe permet d'initier la croissance de la phase désirée, on parle de nucléation hétérogène. Dans un premier temps, nous rappelons le modèle de La Mer et Dinegar, modèle largement invoqué pour rendre compte de la formation de particules monodisperses.

I.3.2.1 Le modèle de La Mer et Dinegar : un modèle pour l'obtention de particules mono-disperses en phase liquide.

Dans les années 1950, La Mer et Dinegar ont proposé un modèle rendant compte de la formation de colloïdes mono-disperses par nucléation homogène.[105]

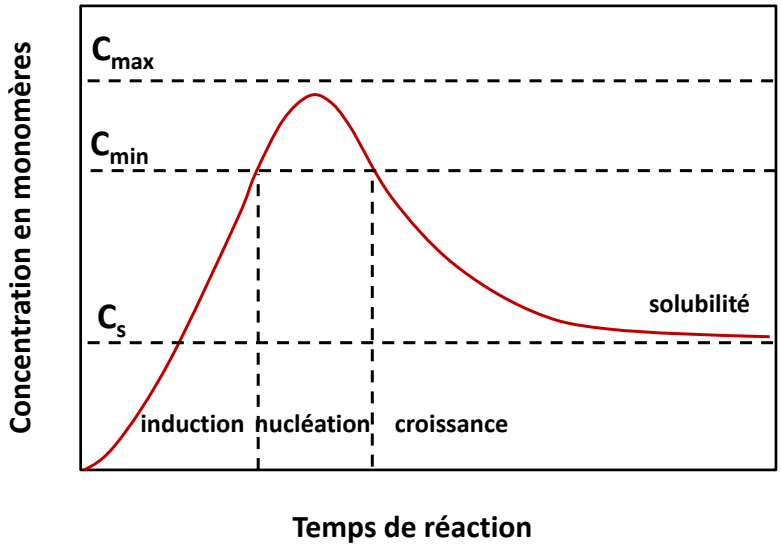


Figure I.23. Evolution de la concentration en monomères en fonction du temps suivant le modèle de La Mer et Dinegar.[105]

Il prévoit que la formation de particules colloïdales en solution se réalise suivant trois étapes (Figure I.23).

- Une première étape d'**induction** où le précurseur ajouté dans le milieu est transformé en monomère, dont la nature est parfois assez difficile à définir. La concentration en monomères croît rapidement, passant au-dessus de la concentration correspondant à la saturation C_s. Il n'y a pas de précipitation du solide même lorsque la concentration en monomères est égale à C_s car l'énergie d'activation de formation de germes solides pour la nucléation homogène est souvent très élevée.
- Dans la seconde étape, dès que la concentration en monomères atteint une valeur de sursaturation critique égale à $C_{min}>C_s$, les conditions sont requises pour qu'apparaissent de façon spontanée les premiers germes ou *nuclei*. Il s'agit de l'étape de **nucléation**. La formation de ces *nuclei* entraîne alors une chute importante de la concentration en monomères en solution, qui peut passer en dessous de C_{min} et donc conduire à un arrêt de la nucléation.
- Dans la dernière étape, les monomères restants vont diffuser jusqu'à la surface de la particule en formation et s'y inclure. Il s'agit de l'étape de **croissance**. Les particules croissent jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les atomes de surface et ceux en solution. La concentration en monomère décroît donc jusqu'à tendre vers la solubilité de la phase formée.

Avec ce modèle, la clef pour obtenir des particules monodisperses est de séparer les étapes de nucléation et de croissance, l'idéal étant d'obtenir une nucléation très brève, dite flash, en évitant

que celle-ci ne se poursuive durant la croissance des objets. Dans ce qui suit, nous rappelons les deux modes de nucléation possibles : homogène et hétérogène.

I.3.2.2 Les différents modes de nucléation

I.3.2.2.1 Nucléation homogène

Dans le cas d'une nucléation homogène, correspondant au modèle de La Mer et Dinegar décrit ci-dessus, les *nuclei* générés sont de même nature chimique que le monomère. Pour une croissance sous contrôle thermodynamique, il est possible d'exprimer la variation d'enthalpie libre associée à cette étape suivant :

$$\Delta G_{homo}(r) = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RTlnS}{V_m} \quad \text{(I.1)}$$

Avec : γ, la tension interfaciale solide/solution ; r, le rayon du germe supposé sphérique ; R, la constante des gaz parfaits ; T la température ; S, la sursaturation ($S=C_{monomère}/C_s$) et V_m, le volume molaire du monomère dans le cristal.

Nous voyons que $\Delta G_{homo}(r)$ correspond à la somme d'un terme stabilisant (volumique) et d'un terme déstabilisant (création de surface). Il existe donc un maximum (voir Figure I.24) qui peut être déterminé en dérivant l'expression ci-dessus par rapport à r. Cela permet également d'accéder au rayon critique r_c (ou r* sur la Figure I.24) :

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RTlnS} \quad \text{(I.2)}$$

Pour $r > r_c$, le nucleus formé est stable et peut croître tandis que si $r < r_c$, le germe formé se re-dissout.

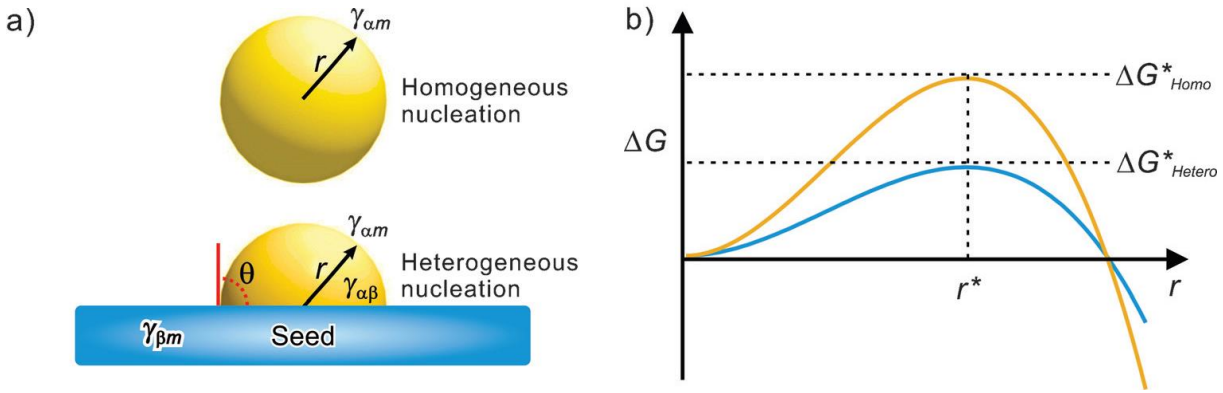


Figure I.24. a) Nucléation homogène (haut) et hétérogène (bas) et b) variations d'enthalpie libre associées (homogène, orange ; hétérogène, bleu). D'après [106].

I.3.2.2.2 Nucléation hétérogène

L'autre mode correspond à la nucléation hétérogène qui consiste à introduire dans le système des germes, qui peuvent être générés *in situ* ou *ex situ*. Dans ce cas, la variation d'enthalpie

libre de nucléation, notée $\Delta G_{hétéro}(r)$, est plus faible que dans le cas d'une nucléation homogène (voir Figure I.24b). Cela s'explique par le fait que $\Delta G_{hétéro}(r)$ s'exprime à partir du produit de $\Delta G_{homo}(r)$ et d'un polynôme en cos θ, avec θ l'angle de contact :[107]

$$\Delta G_{hétéro}(r) = (\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4})\Delta G_{homo}(r) \quad \text{(I.3)}$$

La valeur de ce polynôme est comprise entre 0 et 1 lorsque l'angle de contact θ varie entre 0 et 180°. Par exemple, pour θ = 90°, la valeur de $\Delta G_{hetero}(r)$ est exactement égale à la moitié de $\Delta G_{homo}(r)$, ce qui montre bien que la nucléation hétérogène se produit plus facilement (plus basse T ou plus basse concentration en monomère par exemple) que dans des conditions homogènes.

L'utilisation de germes pré-formés pour l'étape de nucléation permet donc d'accéder à un très bon contrôle de l'étape subséquente de croissance, et donc de la taille finale des objets, puisqu'il devient possible de travailler à plus basse concentration en monomères, ces derniers n'étant utilisés que pour la croissance des objets et non pour la formation de germes.

I.3.2.3 Contrôle de la croissance

Contrôler l'étape de croissance revient à contrôler la morphologie finale des objets, *i.e.* la nature et la proportion des différents plans cristallographiques exposés. Un moyen d'accéder à un bon contrôle de la morphologie consiste à contrôler la morphologie même du germe. Plusieurs morphologies de *nuclei* peuvent être générées au début de la synthèse, seules certaines étant conservées lors de l'étape de croissance.[97] Nous ne développerons pas ces aspects ici mais nous concentrerons plutôt sur les méthodes permettant de contrôler l'étape de croissance. Plusieurs moyens permettent d'y accéder : l'utilisation de matrices poreuses solides,[108] de phases micellaires,[109] de molécules biologiques[110] voire de capsides de virus,[111] et l'utilisation d'agents coiffants. Cette dernière stratégie est sans doute la plus utilisée, car la plus simple à mettre en œuvre et la plus versatile pour obtenir un contrôle de l'étape de croissance.

Ces agents coiffants sont des molécules qui proviennent des précurseurs métalliques ou alors qui sont rajoutées dans le système réactionnel. Ils permettent d'une part de stabiliser certains plans cristallographiques en développement en réduisant leur tension interfaciale et, d'autre part, d'assurer la stabilisation des objets préparés, *i.e.* d'éviter leur agglomération. Il existe des stabilisants de type électrostatique, stérique et électrostérique.

I.3.2.3.1 Les stabilisants électrostatiques

Les stabilisants électrostatiques sont très couramment utilisés lors de la synthèse de nanomatériaux. Il s'agit d'espèces chargées qui, en s'adsorbant à la surface des objets, confèrent aux NPs une charge de surface. L'emploi de ces stabilisants est adapté à la synthèse en milieux polaires. A titre d'exemples, nous pouvons citer les ions acétate ou encore les ions citrate.

Des ions acétate ont ainsi été utilisés dans le cadre de la synthèse de NPs de Ru suivant le procédé polyol par Viau *et al*.[112] Les résultats obtenus ont montré la formation de particules de Ru monodisperses dont la taille moyenne était située dans la gamme (2 - 4 nm) ; celle-ci étant contrôlée en modifiant la concentration initialement introduite en acétate de sodium.

Les ions citrate sont très souvent employés pour la synthèse de nanoparticules d'Au. A côté de leur rôle d'agent stabilisant, ils sont bien sûr aussi utilisés pour leur caractère réducteur. En raison

de la présence de trois fonctions carboxylates au sein de l'édifice, ces espèces possèdent un pouvoir stabilisant important.

I.3.2.3.2 Les stabilisants stériques

Les stabilisants stériques sont principalement constitués de molécules à longue chaînes tels que les alkylamines[113–115] et les alcanethiols[116–120] mais également des polymères comme la polyvinylpyrrolidone[114,121,122] (PVP) ou des acides à longue chaîne comme l'acide oléique.[123] Les alkylamines et les alcanethiols forment des liaisons fortes avec les centres métalliques ou la surface de nanoparticules de métaux de transition, via respectivement la fonction amine ou la fonction thiol. L'oleylamine et l'hexadécylamine sont probablement les amines à longue chaîne les plus utilisées en synthèse colloïdale. L'oleylamine a ainsi été très étudiée par un certain nombre de groupes de recherche et particulièrement celui de S. Sun.[124–135] Par exemple, ils ont pu contrôler la taille de nanoparticules de Fe_3O_4 de façon très précise en faisant varier le rapport entre l'éther benzylique et l'oleylamine lors de la décomposition thermique du $Fe(acac)_3$, l'oleylamine jouant le rôle à la fois d'agent réducteur et de stabilisant. Ils ont ainsi pu obtenir des nanoparticules monodisperses de forme identique de taille moyenne égale à 7, 8, 9 et 10 nm.

Les thiols sont réputés être des poisons des catalyseurs : ils bloquent les sites métalliques en formant des liaisons covalentes avec les atomes métalliques de surface. Ils ont pourtant été utilisés dans le cadre de la synthèse bien connue de NPs d'or par Brust *et al*. :[136] Les suspensions colloïdales ainsi préparées sont particulièrement stables en raison de la très bonne affinité du composé soufré pour la surface d'or. Des nanoparticules de Ru ont été préparés par voie organométallique en présence de différents thiols à longue chaîne carbonée.[114] Les tailles varient de 1 à 2,3 nm selon la stœchiométrie de la réaction. L'agglomération des nanoparticules peut aussi être contrôlée par une modification de la longueur de chaîne. Pour une application en catalyse de déshydrogénation des alcools, il n'est donc pas vraiment recommandé d'utiliser ce type de stabilisant même si nous avons vu plus haut que de meilleures sélectivités pouvaient être obtenues en contrôlant finement la quantité de molécules adsorbées à la surface. L'utilisation de thiols peut, de plus, conduire à une désorganisation de la surface des NPs voire à une modification de leur cristallinité comme cela a été rapporté dans le cas du Ru.[137]

La polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère très employé pour la synthèse de nanoparticules. Il s'agit d'un composé peu coûteux et non toxique, parfois utilisé dans l'industrie comme épaississant sous le sigle E1201. Différents masses moléculaires sont commercialement disponibles, allant de quelques milliers à quelques centaines de milliers de grammes par mole. La PVP s'adsorbe à la surface des NPs et permet d'éviter l'agrégation de ces dernières.

I.3.2.3.3 Les stabilisants électrostériques

Les stabilisants électrostériques combinent les deux propriétés précédentes. Dans cette catégorie, nous pouvons citer les ions carboxylate à longue chaîne, ayant une tête chargée négativement et un squelette carboné apolaire. Au laboratoire, nous utilisons couramment les ions dodecanoate comme stabilisants pour la synthèse de nanobâtonnets de Co et CoNi.[138,139] On peut aussi mentionner le bromure de cétyltriméthyl ammonium, noté CTAB, très couramment employé pour la synthèse de nanoparticules d'Au dans l'eau[140] ou encore le chlorure de

polydiallyldiméthylammonium (PDDA) qui a lui aussi été mis à profit pour la synthèse de nano-octaèdres d'or très bien définis par la méthode polyol.[141]

I.4 Synthèse de nanoparticules de Ru et de Co_xRu_{100-x} par chimie douce

Les travaux de thèse s'articuleront autour du Ru. Le Ru est un métal de la seconde ligne des métaux de transition et fait partie de la famille des métaux nobles. Comme nous l'avons indiqué plus haut, le Ru est l'un des rares métaux nobles cristallisant dans le système hexagonal. En raison de l'anisotropie de ce système cristallin, il devrait être a priori possible de pouvoir générer des structures cristallines anisotropes. Pourtant, d'autres facteurs rentrent en jeu lors de la croissance du cristal tels que la valeur des tensions interfaciales, des énergies de cohésion ou encore du flux de diffusion des monomères vers la surface des objets et de leur vitesse d'incorporation dans le solide. Le Tableau I.5 regroupe un ensemble de données physico-chimiques relatives à certains métaux dont le ruthénium et le cobalt.

Tableau I.5. Propriétés physicochimiques de quelques métaux. Adapté d'après [106]

métal	Structure cristalline[a]	Energie de liaison,[142] kJ/mol	Point de fusion,[142] °C	Energie de cohésion,[143] kJ/mol	Tensions interfaciales,[b,144] mJ/m²
Co	hc	< 127	1495	424	(0001) : 2,775 $(10\text{-}10)_A$: 3,035 $(10\text{-}10)_B$: 3,791
Cu	cfc	201	1085	336	(111) : 1,952 (100) : 0,906 (110) : 2,237
Ru	hc	193	2254	650	(0001) : 3,928 $(10\text{-}10)_A$: 4,236 $(10\text{-}10)_B$: 3,669
Ag	cfc	163	962	284	(111) : 1,172 (100) : 1,200 (110) : 1,238
Re	hc	432	3186	775	(0001) : 4,214 $(10\text{-}10)_A$: 4,628 $(10\text{-}10)_B$: 5,985
Ir	cfc	361	2447	670	(111) : 2,971 (100) : 3,722 (110) : 3,606
Pt	cfc	307	1772	564	(111) : 2,299 (100) : 2,734 (110) : 2,819
Au	cfc	226	1065	368	(111) : 1,283 (100) : 1,627 (110) : 1,700

[a] hc : hexagonale compacte ; cfc : cubiques faces centrées

[b] Surfaces (10-10) A et B : voir réf. [144]

L'examen de ces données montre que le ruthénium possède une énergie de cohésion assez élevée, proche de l'iridium. Récemment, Xia *et al*. expliquaient que l'iridium tend à former de petits objets plutôt que de croître sous forme de plus gros cristaux avec des facettes bien définies en raison d'une énergie de cohésion élevée en comparaison de celles d'autres métaux nobles comme l'or ou l'argent par exemple.[106] **Le contrôle morphologique de NPs de Ru, un des objectifs de cette thèse, pourrait donc également s'avérer difficile**.

Dans la suite nous présentons les travaux recensés dans la littérature portant sur la préparation en solution de nanoparticules de Ru et d'alliages Co_xRu_{100-x}. S'agissant du Ru, une attention particulière sera portée aux études ayant permis d'obtenir des morphologies anisotropes.

I.4.1 Nanoparticules de Ru

Parmi les différentes méthodes de synthèse mises en œuvre pour la préparation de NPs de Ru non suportées, la voie organométallique et le procédé polyol sont certainement les plus employées. Dans ce qui suit, nous faisons un bilan des morphologies et tailles moyennes obtenues, essentiellement suivant ces deux méthodes.

I.4.1.1 Voie organométallique

Avec cette méthode de synthèse, ce sont des complexes organométalliques (présentant une liaison métal-carbone), qui sont utilisés comme précurseurs. Ils sont décomposés, généralement sous atmosphère d'hydrogène et sous pression, dans un réacteur de type Fischer-Porter, conduisant à la formation de NPs métalliques. Le groupe de Bruno Chaudret, très actif dans ce domaine,[145,146] a publié en 2013 une revue sur la synthèse de NPs de Ru par voie organométallique.[147] Dans cet article, le rôle de différents stabilisants dans la synthèse de NPs de Ru par décomposition du (Ru(1,5-cyclooctadiene)(1,3,5-cyclooctatriene)], communément noté [Ru(COD)(COT)], sous 3 bar de H_2 a été étudié. Une grande variété de stabilisants a été utilisée, allant de polymères comme la PVP (Figure I.25a) jusqu'à des composés azotés et soufrés. **Dans quasiment tous les cas, les NPs de Ru ne dépassent pas les 3 nm et sont de morphologie sphérique**. Des particules de Ru de forme vermiculaire ont toutefois pu être obtenues en présence d'hexadécylamine (Figure I.25b). Ce résultat est expliqué par le fait que l'amine n'est pas un bon agent coiffant pour la surface de Ru métallique, ne permettant pas d'éviter la coalescence de particules primaires de Ru. Par ailleurs, des structures spongieuses polycristallines ont été obtenues avec de l'alcool comme stabilisant dans un mélange THF/MeOH (Figure I.25c), l'aspect spongieux des objets étant davantage prononcé pour les plus fortes teneurs en MeOH.

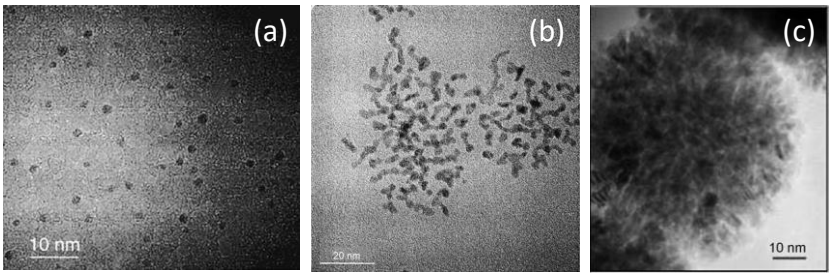


Figure I.25. Quelques exemples de morphologies obtenues avec des NPs de Ru préparées par la voie organométallique à partir du précurseur [Ru(COD)(COT)] avec : (a) de la PVP, (b) de l'hexadécylamine et (c) dans un mélange de solvant THF/méthanol.[147]

I.4.1.2 Voie polyol

Bien qu'à notre connaissance, la première étude rapportant la synthèse de NPs de Ru non supportées en milieu polyol date de 1995, le protocole de synthèse était très mal défini et les objets préparés peu ou pas caractérisés (aucune image de MET ne figure par exemple dans la publication).[148] Ce n'est que 4 ans plus tard que Bonet *et al*. ont publié les premières images de MET de NPs isotropes de Ru isolées au sein du système $RuCl_3$/éthylèneglycol(EG)/PVP.[149] Les particules, d'environ 2 nm de diamètre (Figure I.26a), étaient mono-disperses, stabilisées par la PVP et cristallisaient dans la phase hc. Depuis ces travaux pionniers, l'influence de la nature du polyol sur la taille finale des NPs a été étudiée. Pour le même système réactionnel que celui de Bonet *et al*., Yan *et al*. ont montré que la taille des NPs augmentait dans le sens triéthylèneglycol < diéthylèneglycol < éthylèneglycol,[121] c'est-à-dire en sens inverse de la température d'ébullition de ces composés. Les synthèses étant effectuées à la température d'ébullition du polyol, la vitesse de réduction de Ru(III) est d'autant plus rapide que la température de réaction est élevée.

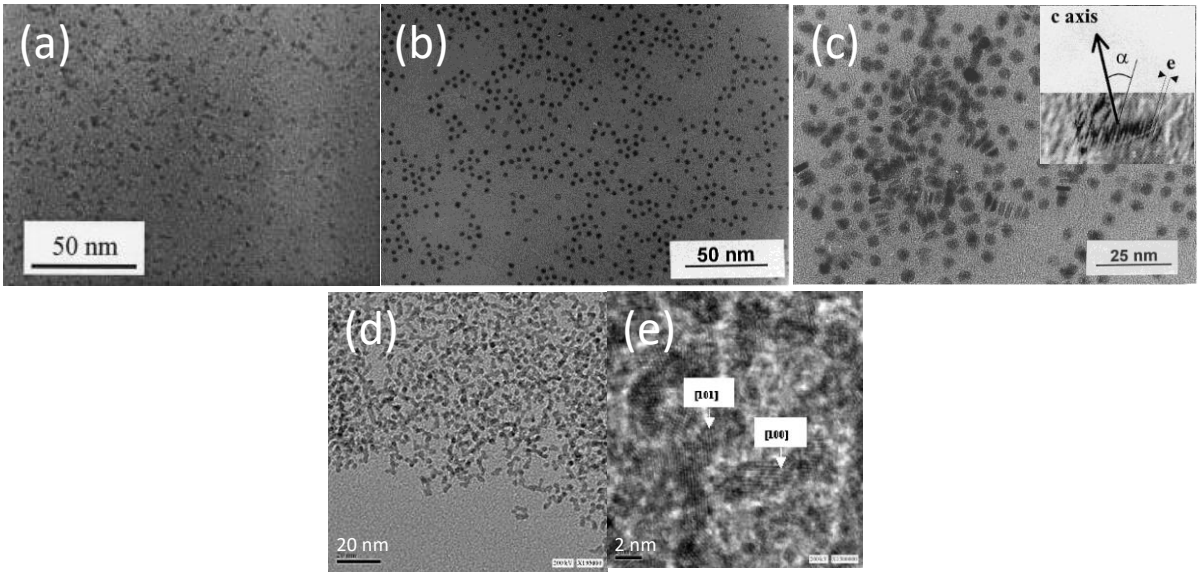


Figure I.26. Exemples de NPs de Ru préparées en milieu polyol avec les systèmes : (a) $RuCl_3$/EG/PVP[149] ; (b,c) $RuCl_3$/1,2-propanediol/NaOAc[112] ; (d,e) $RuCl_3$/EG/PVP.[150]

A côté de la stabilisation par la PVP, des NPs de Ru isotropes, stabilisées par des ligands acétates ont également été préparées à partir du système réactionnel $RuCl_3$/1,2-propanediol/NaOAc

par Viau *et al.* (Figure I.26b).[112] Des particules cristallisant avec la structure hc et dont la taille moyenne est comprise dans l'intervalle 1,4-4,0 nm ont été obtenues, celle-ci dépendant de la température de réaction et de la concentration en ligands acétate. Il est apparu que : i) pour une température donnée, la concentration en ions acétate n'avait qu'un effet limité sur la taille des objets et ii) pour une concentration en ions acétate donnée, une augmentation de la température de réaction de 140 à 165°C conduisait à une diminution de la taille moyenne de 2,2 à 1,4 nm.[112] Par ailleurs, toujours dans cette étude, des NPs plaquettaires ont été identifiées par TEM (Figure I.26c). Le plan basal de ces plaquettes est perpendiculaire à l'axe c, et lorsqu'elle sont vues sur la tranche, les images de MET permettent de mesurer un rapport d'aspect (correspondant au rapport de la longueur moyenne et de l'épaisseur moyenne) de l'ordre de 4. Il faut toutefois préciser que cette morphologie plaquettaire n'est observée que lorsque la taille moyenne des objets est de l'ordre de 4 nm.

A côté de cette morphologie plaquettaire, il n'existe en fait que très peu d'exemples de NPs de Ru dont la morphologie dévie de la sphère et **la préparation de NPs anisotropes de Ru correspond toujours à un réel défi**. Certains de ces exemples seront présentés dans la section suivante. Pour ce qui est du procédé polyol, le groupe de A. Gedanken a été l'un des premiers à rapporter des NPs de Ru anisotropes. Celles-ci ont été préparées sous irradiation micro-ondes par nucléation hétérogène à partir du système $RuCl_3$/EG/PVP.[150] Dans ce cas, ce sont des structures dendritiques polycristallines qui sont générées (Figure I.26d et e). Elles résultent probablement de l'agglomération de particules primaires.

Bien qu'il ne s'agisse pas vraiment de particules anisotropes, signalons que des nanocages de Ru ont été préparées récemment par réduction de chlorure de Ru^{3+} en milieu éthylène glycol en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur, la PVP comme agent stabilisant et des octaèdres tronqués de Pd comme gabarit de croissance (Figure I.27).[151] Le Ru déposé adopte ici la structure cfc du cœur de Pd, alors qu'il cristallise généralement dans le système hexagonal, la structure allotropique stable du Ru massif.

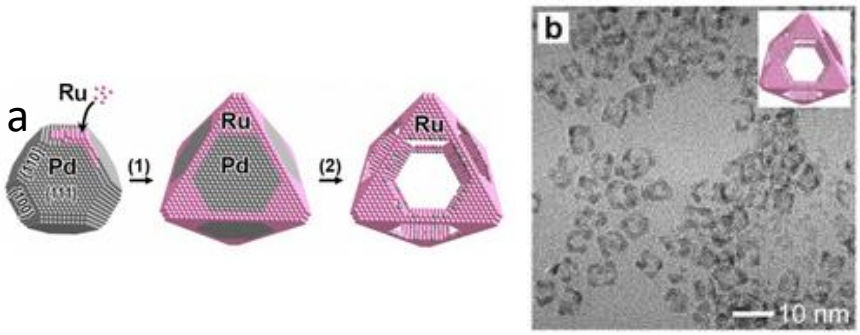


Figure I.27. (a) Processus de formation des nanocages de Ru : le ruthénium d'adsorbe à la surface des octaèdres tronqués de Pd (1) qui sont dissous par *etching* pour laisser place aux nanocages de Ru (2). (b) Image de MET des nanocages de Ru.[151]

La majorité des études réalisées en milieu polyol rapportent la formation de NPs de Ru cristallisant dans la phase hexagonale. Nous avons déjà vu précédemment (Figure I.17) que Kusada *et al*. ont pu préparer des NPs de Ru cristallisant avec la structure cfc.[85] Les auteurs proposent que ce soit une combinaison adéquate d'un précurseur de Ru(III) et d'un polyol qui permette d'orienter la

synthèse vers la phase hexagonale ou la phase cubique, mais des études restent à mener pour comprendre précisément ce qui gouverne la formation de l'une ou de l'autre de ces phases.

I.4.1.3 Autres méthodes de synthèse

Nous ne décrirons ici que les travaux rapportant la formation de particules anisotropes. Soulignons à nouveau la difficulté d'obtenir un bon contrôle morphologique pour les NPs de Ru, des morphologies isotropes étant souvent obtenues et il n'existe que de très rares exemples de particules anisotropes de Ru.

L'un des exemples les plus remarquables est la synthèse de nanosabliers dans le mésitylène sous pression de dihydrogène en présence de dodécylamine à partir d'acétylacétonate de Ru(III).[152] Les objets obtenus sont très homogènes en taille et présentent une très bonne cristallinité (Figure I.28). Les auteurs proposent que ces particules sont obtenues sous contrôle thermodynamique. En effet, la synthèse dure 70 h, temps durant lequel on observe un processus de croissance en trois étapes : (i) la coalescence des *nuclei* de ruthénium pour former des pseudo-bâtonnets partiellement cristallins, (ii) la cristallisation des nanoparticules et (iii) la croissance pour former les nanosabliers. Un point crucial est le choix du stabilisant ; en effet, lorsque la dodécylamine est remplacée par l'oleylamine ou l'hexadécylamine, les nanosabliers ne se forment pas.

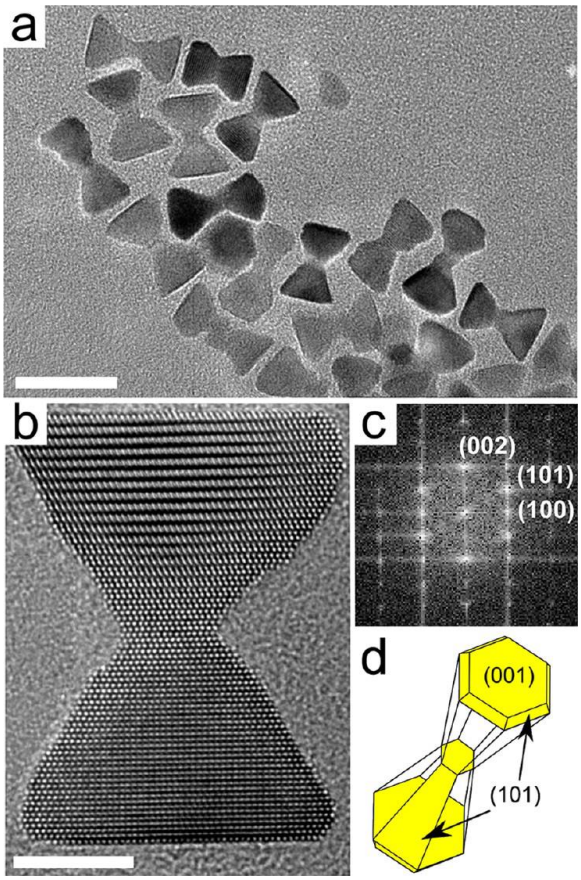


Figure I.28. (a) Image de MET de nanosabliers de Ru, barre d'échelle : 20 nm ; (b) image de MET haute résolution, barre d'échelle : 5 nm; (c) cliché de diffraction numérique de la particule montrée en (b) et (d) schéma d'un nanosablier montrant les faces cristallographiques exposées.[152]

Un autre exemple correspond à des nano-diabolos de Ru préparés dans des conditions hydrothermales par réduction de $RuCl_3$ à l'aide de formaldéhyde en présence d'oxalate de sodium et de PVP (Figure I.29).[153] Ces objets exposent principalement deux types de facettes : des plans basals (0001) et des faces latérales {10-10}. A nouveau, des temps de synthèse assez importants (> 24h) sont requis pour générer ce type de morphologie. Sur la base de calculs DFT, les auteurs expliquent la morphologie obtenue par le fait que les ligands oxalate sont coordonnés préférentiellement sur les faces {10-10} plutôt que sur les faces (0001), en raison d'un meilleur accord de la symétrie du ligand oxalate (D_2h) avec les premières. Notons que des plaquettes triangulaires présentant principalement des faces (0001), voire des plaquettes mal définies, ont également été préparées et que la morphologie obtenue dépend de la cinétique de croissance.

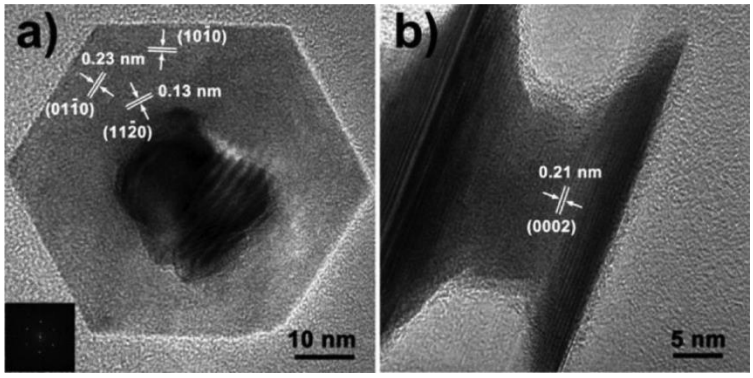


Figure I.29. Images de TEM haute résolution d'un nano-diabolo de Ru vu suivant la direction [001] (a) et perpendiculairement à celle-ci (b).[153]

Pour conclure cette partie, nous donnerons un dernier exemple de nanoparticules vermiculaires produites par la décomposition de $RuCl_3$ dans de l'oleylamine pure sous atmosphère de N_2 pendant 1 heure, sans additif.[154] Bien que l'amine ne soit pas un bon ligand pour le Ru (*vide supra*), elle suffit tout de même à stabiliser ces nano-structures et sert d'agent réducteur. La température de réaction s'avère être un paramètre très important pour l'obtention de ces structures anisotropes : si des structures vermiculaires sont obtenues à 320 °C, des objets beaucoup moins anisotropes sont isolés à 350 °C (Figure I.30a et c). Dans les deux cas, toutefois, les particules sont bien cristallisées (Figure I.30b et d).

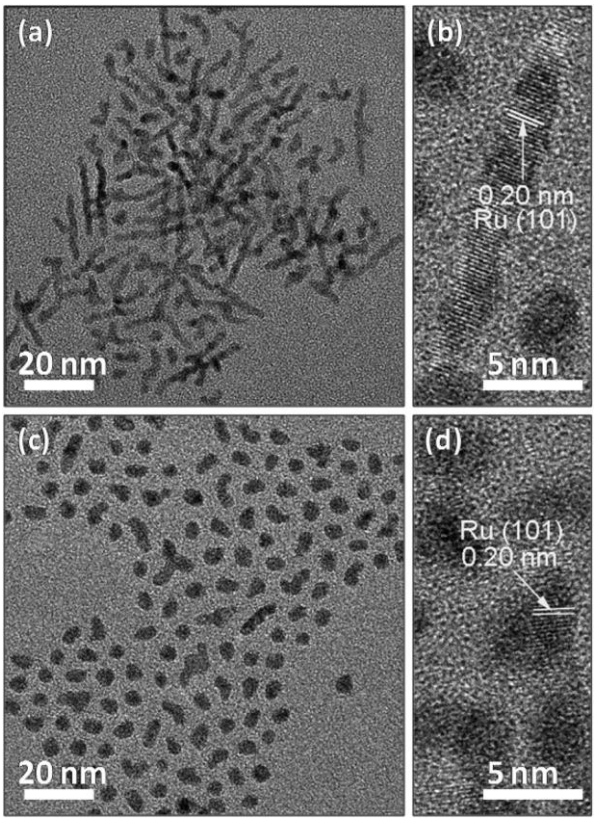


Figure I.30. Images de MET (a,c) et de MET haute résolution (b,d) de nanoparticules de Ru préparées en milieu oleylamine à 320°C (a,b) et à 350°C (c,d).[154]

I.4.2 La synthèse de nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x}

La synthèse de nanoparticules non supportées de Co_xRu_{100-x} n'est que très peu décrite dans la littérature bien que ces deux éléments soient pourtant miscibles.[97] En revanche, il existe davantage d'études rapportant la préparation de catalyseurs hétérogènes à base d'alliages CoRu supportés sur de l'alumine,[155] des matériaux carbonés[156,157] ou des réseaux métallo-organiques,[158,159] pour ne citer que ceux-là. Celles-ci ne seront pas présentées ici car elles ne permettent généralement pas d'accéder à un bon contrôle de la distribution en taille des objets ni de la morphologie des objets préparés.

Des NPs bimétalliques Co_xRu_{100-x} synthétisées par la voie organométallique ont été rapporté par D. Zitoun *et al*.[160] Plusieurs compositions ont été visées : Co_3Ru_1, Co_1Ru_1 et Co_1Ru_3. Dans les trois cas, les particules obtenues sont de taille identique et comprise entre 1,6 et 1,7 nm en moyenne. En raison de leur petite taille, l'analyse en MET haute résolution a été difficile mais a révélé que les NPs cristallisaient dans le système hexagonal. Des études par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) ont montré que la distance interatomique diminue légèrement en augmentant la quantité de Co jusqu'à Co_3Ru_1 (75% en Co) et est ensuite très fortement contractée de cette composition jusqu'au Co pur.

Des nanoparticules de RuCo de composition contrôlée emprisonnées dans une matrice de carbone ont été développées par voie organométallique.[161] Les auteurs montrent que la structure des objets dépend de la composition. Pour une composition comprise entre 0 et 75% en Co, les objets sont de structure hexagonale compacte tandis que la structure cubique faces centrées est

obtenue pour un pourcentage en Co supérieur à 75%. Dans cette première gamme de composition, l'évolution du paramètre de maille semble suivre la loi de Vegard.[162]

Nous remarquons des résultats différents pour ces deux études. La structure des objets semblent être de structure hexagonale pour toutes les compositions pour le premier article, mais seulement de 0 à 75% de Co pour le second exemple. Des évolutions différentes pour les paramètres de maille sont également remarquées. La structure est donc dépendante de la méthode de synthèse. Il est à noter que les particules du second article sont traitées thermiquement à 1000°C. Ce traitement pourrait être une cause de la différence de composition.

L'élaboration par voie chimique de nano-alliages non supportés Co_xRu_{100-x} correspond donc à un champ de recherche assez vierge.

I.5 Les procédés de synthèse par chimie douce employés dans cette thèse

Comme nous venons de le voir, il existe plusieurs méthodes permettant de synthétiser des nanoparticules en solution. Dans le cadre de la thèse, les nanoparticules seront synthétisées par chimie douce suivant la voie polyol et une voie dérivée : la voie mono-alcool. Les caractéristiques principales de ces deux méthodes de synthèse sont présentées ci-après.

I.5.1 Le procédé polyol

Ce procédé a été développé initialement par Fiévet *et al.* pour la préparation de particules (sub)microniques métalliques.[163] Bien qu'il soit particulièrement adapté à la production de métaux, il a été rapidement étendu à la production d'oxydes et de chalcogénures. Cette méthode de préparation est simple d'un point de vue pratique et bien adaptée à des transpositions à l'échelle industrielle. Ainsi, des particules de Co et Ni ont été synthétisées à l'échelle semi-pilote par la société Eurotungstene dans les années 1990 pour la préparation de carbures cémentés. Récemment, sur la base de plus de trois décennies de recherche, une revue, dédiée à la production de particules métalliques par ce procédé a été publiée.[164] Les principales caractéristiques de cette méthode de chimie douce sont présentées sur la Figure I.31 et sont développées ci-après.

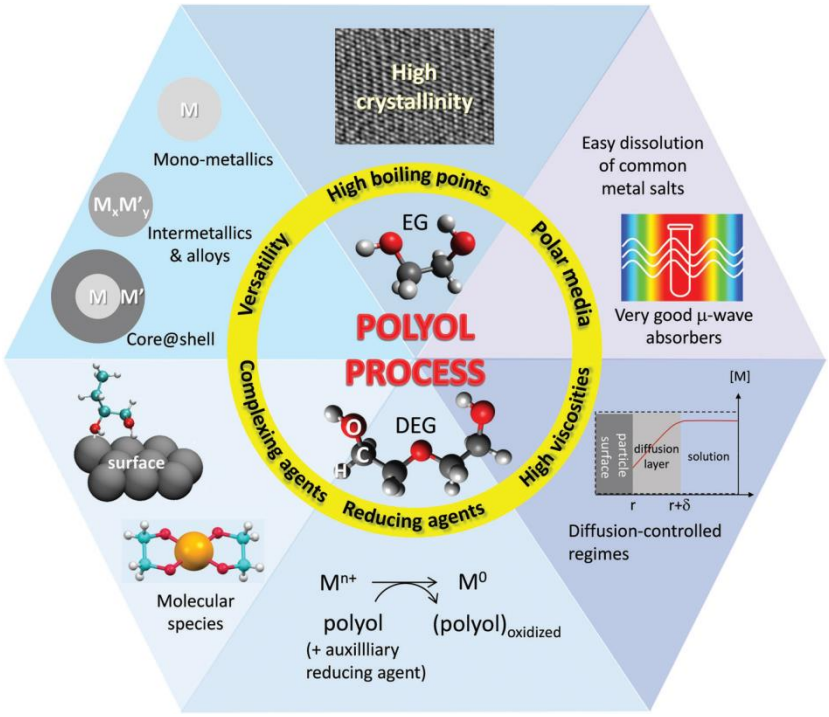


Figure I.31. Caractéristiques principales du procédé polyol.[164]

I.5.1.1 Propriétés de solvatation et de complexation des ions métalliques

En raison de constantes diélectriques assez élevées (Tableau I.6), les polyols sont de bons solvants des sels métalliques généralement employés dans les synthèses et s'avèrent être de très bons candidats pour des synthèses assistées par micro-ondes. Par ailleurs, leurs points d'ébullition assez élevés permettent de chauffer à de hautes températures si nécessaire et d'obtenir ainsi des particules bien cristallisées. Par ailleurs, ce sont des liquides visqueux, ce qui permet de réaliser des synthèses contrôlées par diffusion (et non par la réaction de surface), ce qui peut être recherché dans certains cas. En effet, la haute viscosité réduit la diffusion des espèces en solution vers la surface métallique, ce qui permet un bon contrôle de la taille et de la forme.

Les polyols possèdent des propriétés chélatantes pour le précurseur métallique. Celles-ci dépendent de la nature du polyol et en particulier de la longueur de la chaîne carbonée. Toutefois, il n'existe pas de données thermodynamiques, telles que des constantes de formation pour ces complexes, ce qui entrave sérieusement la détermination de la spéciation des espèces en solution.[164]

Les α-diols forment des complexes stables avec les centres métalliques en raison de la formation d'un cycle à 5, composé du cycle métallique et du fragment (-O-CH_2-CH_2-O-), le plus stable d'un point de vue thermodynamique.[165]

Notons enfin que les polyols peuvent aussi s'adsorber à la surface des particules formées conduisant à éviter la formation d'agglomérats comme cela a été montré dans le cas de particules de ferrite de cobalt.[166]

Tableau I.6. Propriétés physicochimiques de l'eau et de quelques monoalcools et polyols

Nom (acronyme)	Masse molaire, g/mol	T_{vap},[142] °C	Viscosité η, mP s[a]	Moment dipolaire, D	Constante diélectrique, ε[167]
eau	18,01	100	0,89	1,85	80,1
Ethanol	46,06	79	1,07	1,69	25,3
Ethylène glycol (EG)	62,06	197	2,28	2,28	41,4
Diéthylène glycol (DEG)	106,12	245	30,2	2,30	31,8
Heptan-1-ol	116,20	175	5,77	1,71	12,1
Octan-1-ol	130,23	195	7,36	1,68	10,3
Octan-2-ol	130,23	178,5	6,2	1,71	8,2

[a]valeur à 25°C
[b]1 D = 3,336 10^{-30} C m

I.5.1.2 Propriétés réductrices des polyols

La propriété la plus importante des polyols est leur capacité à réduire les sels métalliques généralement utilisés pour la production de NPs métalliques. Les métaux nobles sont relativement simples à réduire et, de ce fait, ne nécessitent que de faibles températures de chauffage, de l'ordre de la centaine de degrés ; certains métaux sont même réductibles à température ambiante.[164] Les métaux ferromagnétiques (Fe, Co, Ni), en revanche, sont beaucoup plus difficiles à réduire et il est parfois nécessaire d'ajouter une base pour favoriser la réduction. Pour ces métaux, et contrairement aux métaux nobles, le processus de formation des NPs passe par la précipitation d'une phase solide intermédiaire qui se dissout ensuite subséquemment. Cette phase intermédiaire peut être un alcoolate ou un hydroxycarboxylate, comme cela a été rapporté dans le cas du Co.[139] Il a été montré que cette phase intermédiaire jouait le rôle de réservoir des cations Co^{2+} lors de l'étape de réduction, sa dissolution permettant un ajout continu des cations métalliques en solution.[163,168]

Bonet *et al*. ont étudié les propriétés réductrices de l'éthylène glycol sur des sels d'Au, Pt, Pd et Ag.[169] De façon surprenante, les données électrochimiques suggèrent que l'éthylène glycol n'est pas capable de réduire ces sels à température ambiante, bien que des NPs d'Ag et d'Au puissent être synthétisées à température ambiante. Toutefois, la valeur du potentiel obtenu par électrochimie est en fait la somme du potentiel thermodynamique et de la surtension qu'il faut appliquer pour oxyder l'éthylène glycol dans les conditions électrochimiques. En pratique, augmenter la température du polyol permet de déplacer le potentiel vers des valeurs permettant son oxydation, et par extension, la capacité à réduire les sels métalliques.

Biacchi et Schaak ont étudié l'influence du polyol sur la réduction de plusieurs sels de rhodium.[170] Une étude par voltamétrie cyclique a notamment été réalisée afin d'apprécier les réactivités relatives de différents polyols : éthylène glycol, di-, tri- et tétra-éthylène glycol. Les données sont présentées sur la Figure I.32. Selon le précurseur et le polyol utilisés, différentes morphologies sont obtenues : des icosaèdres, des cubes et des plaquettes triangulaires (Figure I.33). Les auteurs ont montré qu'il existait une corrélation entre la température d'apparition des particules et le potentiel redox des polyols. Les quatre polyols utilisés sont des dérivés de l'éthylène glycol.

D'après leurs observations, l'apparition des objets a lieu en premier dans l'éthylène glycol, solvant le plus réducteur de ceux testés dans l'étude. L'apparition des objets est retardée avec un polyol possédant plus de motif « éthylène glycol ». Les potentiels d'oxydation sont en accord avec ces observations puisque la vague d'oxydation de l'éthylène glycol se produit aux bas potentiels et le tétraéthylène glycol à de plus hauts potentiels. Cet ordre est conservé en augmentant la température.

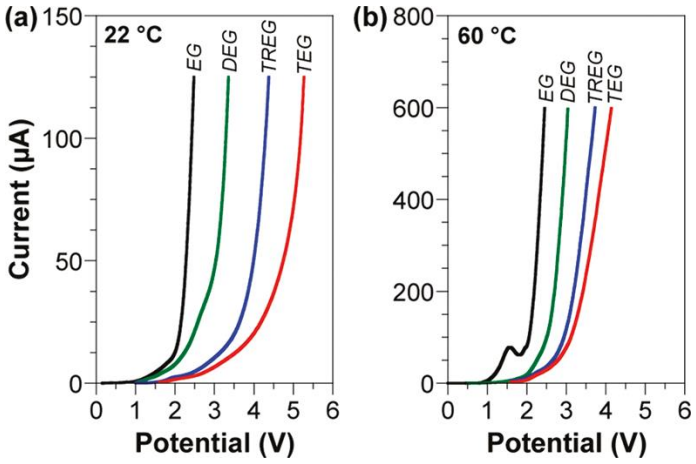


Figure I.32. Courbes de voltamétrie cyclique à balayage linéaire pour différents polyols (EG : éthylèneglycol ; DEG : diéthylèneglycol ; TREG : triéthylèneglycol ; TEG : tétraéthylèneglycol) sur une électrode de travail en Pt à (a) température ambiante et (b) à 60°C en présence de 0,4 M de nitrate de sodium comme électrolyte support et avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Electrode de référence : Ag/AgCl.[170]

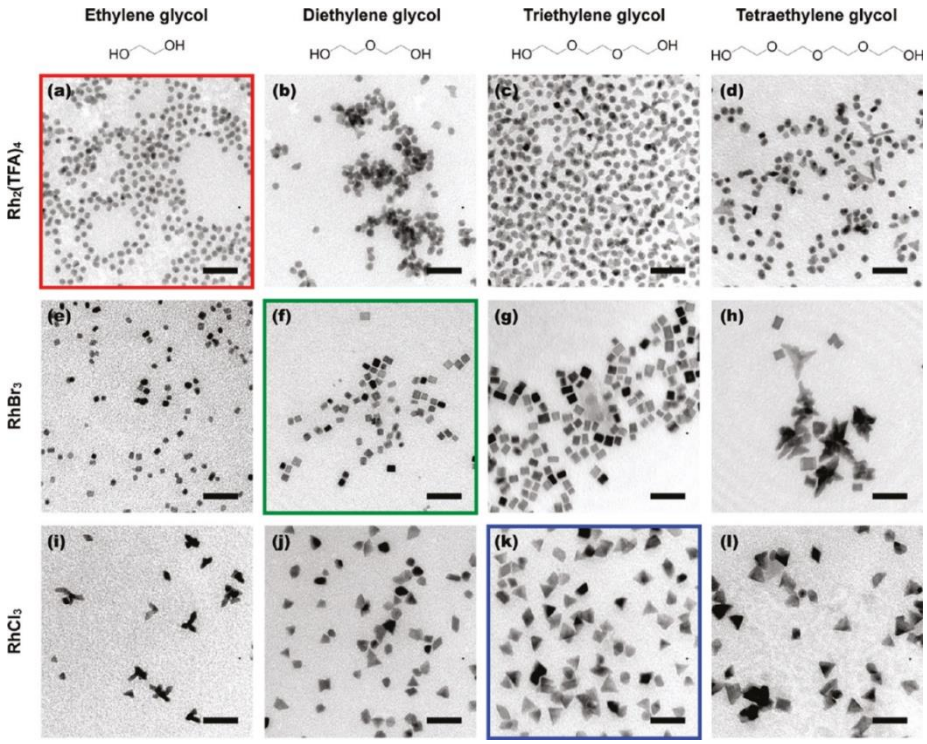


Figure I.33. Influence de la nature du polyol et du précurseur métallique sur la taille et la morphologie de NPs de Rh préparées par la voie polyol.[170]

Si les polyols sont largement utilisés pour leurs propriétés réductrices, leurs produits d'oxydation ne sont que très rarement identifiés, excepté dans de très rares cas. Ainsi, l'oxydation de l'éthylène glycol sur du Pt a été étudiée et les produits de dégradation sont connus.[171] Une première étape d'oxydation contrôlée conduit à la formation du glycolaldéhyde. Ensuite, ce dernier est transformé en acide glyoxalique soit en passant par le glycoxal, soit par l'acide glycolique (Figure I.34). La dégradation de l'éthylène glycol peut aller jusqu'au CO_2.

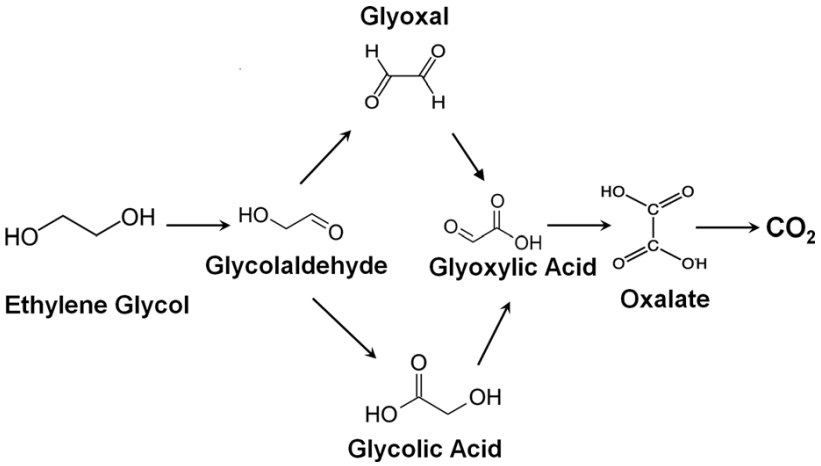


Figure I.34. Produits de l'oxydation séquentielle de l'éthylèneglycol sur du Pt.[171]

Citons également les travaux de notre équipe avec le butane-1,2-diol qui a été mis en œuvre pour la préparation de NPs de Co[139] et d'alliages Co_xNi_{100-x}.[138] Dans le cas des NPs de Co, il a été montré que seule la fonction alcool secondaire était oxydée, conduisant à la formation de la 1-hydroxybutan-2-one et que les particules de Co générées ainsi formées étaient responsables d'une oxydation catalytique des molécules de polyol restantes.[172]

I.5.2 Une variante du procédé polyol : la synthèse en milieu mono-alcool

Comme nous venons de le voir, les polyols possèdent des propriétés physicochimiques qui peuvent être mises à profit pour la préparation de NPs métalliques comme leur pouvoir réducteur, leur viscosité élevée ou leurs propriétés de complexation. Cependant, ces propriétés pourraient, dans certains cas, s'avérer être des désavantages. Par exemple, un pouvoir réducteur trop marqué peut conduire à une étape de réduction trop rapide tandis qu'une stabilisation trop importante du précurseur métallique par le polyol peut bloquer sa réactivité. D'autres composés réducteurs présentant des températures d'ébullition élevées (Tableau I.6) permettant de travailler à haute température peuvent être utilisés : il s'agit des mono-alcools. Ces composés sont moins bons stabilisants pour le centre métallique et/ou la surface métallique de la NP. La nature des espèces formées en solution *via* la complexation de l'alcool est différente de celle des espèces formées avec des polyols, ce qui aura une influence directe sur la cinétique de formation des objets (nucléation, croissance). Enfin, certains de ces alcools à longue chaîne sont très hydrophobes (l'octan-2-ol n'est, par exemple, pas miscible avec l'eau), permettant d'exclure la présence d'eau dans le système réactionnel, ce qui est un avantage pour la préparation de NPs métalliques.

Par exemple, Nakamura *et al*.[173] ont obtenu des nanoparticules de Cu par réduction d'un complexe de Cu sous irradiation micro-onde dans l'heptan-1-ol (Figure I.35a). Ils indiquent que la nature du complexe de Cu utilisé joue un rôle clef sur la formation des nanoparticules, notamment la vitesse de réduction et la taille finale. De plus, le choix d'un mono-alcool à longue chaîne a été privilégié à un polyol ou un alcool à courte chaîne en raison d'un taux d'hydratation du solvant globalement plus faible, plus adapté à l'élaboration de nanoparticules de Cu.

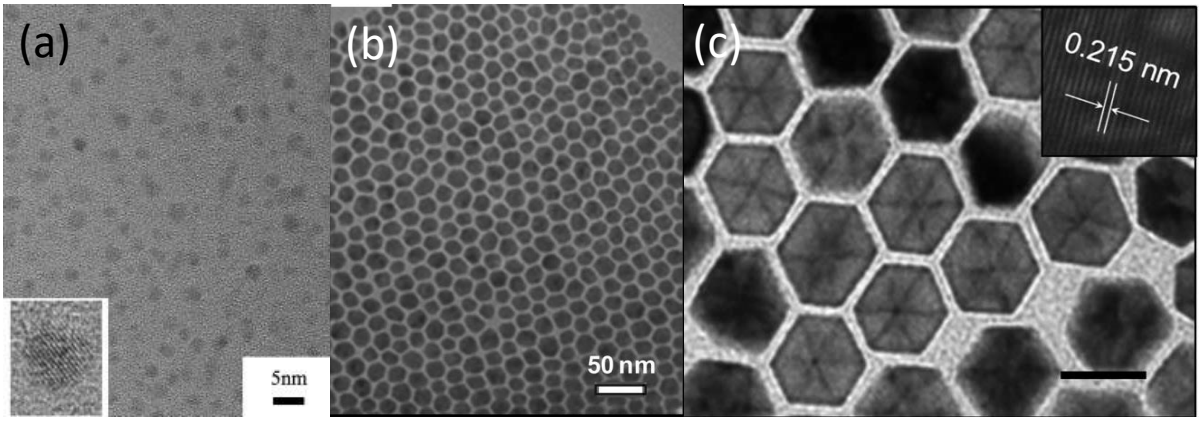


Figure I.35. Images de MET de NPs métalliques préparées en milieu mono-alcool : (a) Cu dans l'heptan-1-ol,[173] (b) Ni dans l'octan-2-ol[174] et (c) NiPt dans l'heptan-1-ol.[175]

Des observations différentes ont été effectuées par l'équipe de B. Jeyadevan, très active dans ce domaine. La nature même du mono-alcool permet de moduler la taille moyenne et la distribution en taille de NPs de Cu comme le montrent les clichés de MET de la Figure I.36. Les plus faibles tailles et dispersions en taille sont obtenues avec l'heptan-1-ol tandis qu'une synthèse effectuée avec l'éthylène glycol ne conduit qu'à des particules polydisperses mal définies.

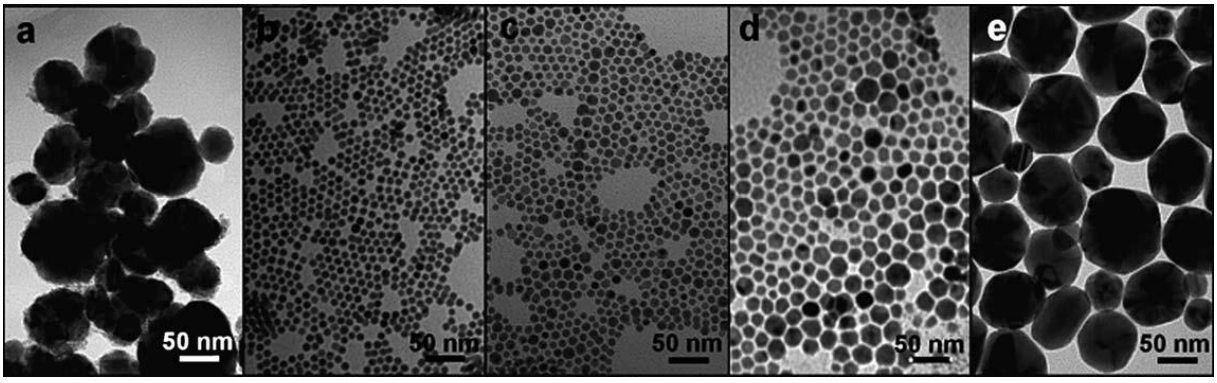


Figure I.36. NPs de Cu préparées en présence d'oleylamine et de soude dans : (a) le butan-1-ol, (b) l'heptan-1-ol, (c) l'octan-1-ol, (d) l'octan-2-ol et (e) l'éthylène glycol.[176]

Cette même équipe a réussi à produire des nanocristaux de Ni dans l'octan-2-ol (Figure I.35b).[174] Les auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir des NPs de métaux non nobles à l'aide de cet alcool. Toutefois, l'utilisation de NaOH semble nécessaire, sans doute pour pouvoir déprotoner l'alcool. Ils ont également synthétisé des nanocubes de Ni-Pt par nucléation hétérogène dans l'heptan-1-ol (Figure I.35c).[175] L'emploi de l'oleylamine comme agent complexant permet de former

un complexe de Pt stable en solution et de retarder ainsi la réduction du Pt pour générer des germes de Pt de façon contrôlée sur lesquelles le Ni et le Pt pourront se déposer par la suite.

I.6 Objectifs de la thèse

A travers ce chapitre, nous avons pu voir l'intérêt de développer des catalyseurs efficaces pour l'oxydation des alcools, l'une des transformations les plus importantes en synthèse organique. Il est clair que les oxydations stœchiométriques effectuées avec des oxydants inorganiques forts sont à proscrire car elles conduisent à la production de grandes quantités de déchets. En revanche, les réactions de déshydrogénation, qui conduisent également à la formation de composés carbonylés, correspondent à une voie nettement plus attractive surtout lorsque cette déshydrogénation est effectuée sans accepteur d'hydrogène car, dans ce cas, du dihydrogène très pur peut être produit. Cette réaction est plus difficile d'un point de vue thermodynamique et a été moins étudiée que la déshydrogénation oxydante, mais ces dernières années, il est possible de voir un nombre de plus en plus important de publications à ce sujet.

Par ailleurs, afin d'améliorer les performances en termes de conversions et de sélectivités, il peut être intéressant d'utiliser des nanoparticules métalliques non supportées qui sont considérées par certains auteurs comme des catalyseurs modèles en raison du bon contrôle morphologique qui est maintenant obtenu.

Cette thèse s'inscrit dans un projet financé par l'ANR, réunissant quatre laboratoires de recherche : l'ITODYS, l'ENS de Lyon, l'IRCELYON et le LPCNO, ou les objectifs étaient multiples : i) préparer et caractériser des NPs de Co, de Ru et de Cu de taille et de forme contrôlées, ii) évaluer leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène et iii) comprendre la réactivité de ces alcools à l'échelle moléculaire à l'aide de calculs DFT.

Ces travaux font suite à la thèse d'Arnaud Viola qui s'est intéressé à l'élaboration de NPs de Co et de Cu par chimie douce. Les résultats obtenus avec le Co ont montré qu'ils étaient d'excellents catalyseurs pour la DAA d'alcools secondaires et que la présence de NPs de Ru à leur surface permettait d'obtenir une bonne stabilité catalytique. Dans cette thèse nous nous proposons de développer des NPs de Ru pur et des alliages Co_xRu_{100-x} de taille et de morphologie contrôlées par des méthodes de chimie douce. Rappelons à nouveau que le contrôle morphologique de NPs de Ru est un réel défi et que seuls quelques exemples figurent dans la littérature. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats obtenus dans le cadre de la synthèse de NPs de Ru de taille et de morphologie contrôlées par la méthode polyol.

Références du Chapitre I

1 R. A. Sheldon, *Catal. Today*, 2015, **247**, 4–13.

2 T. Mallat and A. Baiker, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3037–3058.

3 C. Keresszegi, T. Mallat and A. Baiker, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 1163–1167.

4 R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1233–1246.

5 P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practiceo Title*, Oxford University Press, New York, 1998.

6 D. V. Das T. Nejat and D. Das, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26**, 13–28.

7 T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2008, **47**, 138–141.

8 S. E. Davis, M. S. Ide and R. J. Davis, *Green Chem.*, 2013, **15**, 17–45.

9 M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, 2000, **57**, 127–141.

10 K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10657–10666.

11 B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock and R. J. Davis, *Science (80-.).*, 2010, **533**, 74–79.

12 P. Pandey, I. Dutta and J. K. Bera, *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A - Phys. Sci.*, 2016, **86**, 561–579.

13 J. Yi, J. T. Miller, D. Y. Zemlyanov, R. Zhang, P. J. Dietrich, F. H. Ribeiro, S. Suslov and M. M. Abu-Omar, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 833–836.

14 R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 9228–9246.

15 T. Fujii and Y. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 757–758.

16 N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez and G. J. Hutchings, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 258–268.

17 C. O. Tuck, E. Pérez, I. T. Horváth, R. A. Sheldon and M. Poliakoff, *Science (80-.).*, 2012, **337**, 695–699.

18 R. Garcia, M. Besson and P. Gallezot, *Appl. Catal. A Gen.*, 1995, **127**, 165–176.

19 D. I. Enache, D. W. Knight and G. J. Hutchings, *Catal. Letters*, 2005, **103**, 43–52.

20 V. C. Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González and A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. A Gen.*, 2014, **474**, 211–223.

21 H. Ait Rass, N. Essayem and M. Besson, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1206–1217.

22 T. Gerez, M. Besson, C. Pinel, J. M. Joerger and V. Henryon, *Top. Catal.*, 2014, **57**, 1498–1504.

23 C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan and G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 527–549.

24 C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado and J. A. Carvalho, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **27**, 475–493.

25 M. hua Li, J. Wu, X. Liu, J. ping Lin, D. zhi Wei and H. Chen, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 8294–8299.

26 K. Zhou and Y. Li, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2012, **51**, 602–613.

27 Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang and Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3480–3524.

28 A. Dobson and S. D. Robinson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 137–142.

29 D. Morton and D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, **1**, 248–249.

30 D. Morton and D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, **2**, 1154–1156.

31 C. Gunanathan and D. Milstein, *Science (80-.).*, 2013, **341**, 1229712–1229712.

32 A. Friedrich and S. Schneider, *ChemCatChem*, 2009, **1**, 72–73.

33 J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon and D. Milstein, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2006, 107–113.

34 J. Zhao and J. F. Hartwig, *Organometallics*, 2005, **24**, 2441–2446.

35 K. I. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori and R. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2278–2281.

36 C. W. Lim and I. S. Lee, *Nano Today*, 2010, **5**, 412–434.

37 V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara and J.-M. Basset, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3036–3075.

38 K. Kon, S. M. A. Hakim Siddiki and K. I. Shimizu, *J. Catal.*, 2013, **304**, 63–71.

39 S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**, 389–394.

40 S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker and J. A. Horsley, *Science (80-.).*, 1981, **211**, 1121–1125.

41 K. Kon, W. Onodera, T. Toyao and K. I. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5864–5870.

42 W. Fang, Q. Zhang, J. Chen, W. Deng and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1547–1549.

43 M. Tamura, K. Kon, A. Satsuma and K. I. Shimizu, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1904–1909.

44 W. H. Kim, I. S. Park and J. Park, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2543–2545.

45 K. I. Shimizu, K. Sugino, K. Sawabe and A. Satsuma, *Chem. - A Eur. J.*, 2009, **15**, 2341–2351.

46 K. I. Shimizu, K. Kon, M. Seto, K. Shimura, H. Yamazaki and J. N. Kondo, *Green Chem.*, 2013, **15**, 418–424.

47 G. Jaiswal, V. G. Landge, D. Jagadeesan and E. Balaraman, *Nat. Commun.*, , DOI:10.1038/s41467-017-01603-3.

48 K. I. Shimizu, K. Kon, K. Shimura and S. S. M. A. Hakim, *J. Catal.*, 2013, **300**, 242–250.

49 F. Zaccheria, N. Ravasio, R. Psaro and A. Fusi, *Chem. Commun.*, 2005, 253–255.

50 D. Damodara, R. Arundhathi and P. R. Likhar, *Adv. Synth. Catal.*, 2014, **356**, 189–198.

51 Y. Zhu, M. Shen, Y. Xia and M. Lu, *Appl. Organomet. Chem.*, 2015, **29**, 152–156.

52 T. Mitsudome, Y. Mikami, K. Ebata, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 2008, **2**, 4804–4806.

53 F. Wang, R. Shi, Z.-Q. Liu, P.-J. Shang, X. Pang, S. Shen, Z. Feng, C. Li and W. Shen, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 890–894.

54 R. K. Marella, C. K. Prasad Neeli, S. R. Rao Kamaraju and D. R. Burri, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 1833–1838.

55 E. Marceau, X. Carrier and M. Che, ed. K. P. de Jong, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 59–82.

56 A. P. Umpierre, E. deJesús and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1413–1418.

57 K. R. Kahsar, D. K. Schwartz and J. W. Medlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 520–526.

58 T. Chen and V. O. Rodionov, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 4025–4033.

59 Z. Niu and Y. Li, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 72–83.

60 H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9374–9375.

61 H. Tsunoyama, T. Tsukuda and H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 212–213.

62 H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki and S. Kobayashi, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2007, **46**,

4151–4154.

63 W. Hou, N. A. Dehm and R. W. J. Scott, *J. Catal.*, 2008, **253**, 22–27.

64 N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su and L. Prati, *J. Catal.*, 2006, **244**, 113–121.

65 N. Toshima and T. Yonezawab, *New J. Chem.*, 1998, 1179–1201.

66 Z. Li, C. Chen, E. Zhan, N. Ta and W. Shen, *Catal. Commun.*, 2014, **51**, 58–62.

67 A. Viola, J. Peron, K. Kazmierczak, M. Giraud, C. Michel, L. Sicard, N. Perret, P. Beaunier, M. Sicard, M. Besson and J. Y. Piquemal, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 562–572.

68 A. Viola, M. Peboscq, J. Peron, M. Giraud, L. Sicard, R. K. Ramamoorthy, B. Azeredo, S. Nowak, P. Decorse, G. Viau and J. Y. Piquemal, *Catal. Today*, 2019, **333**, 97–104.

69 G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet and B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 2002, **233**, 263–281.

70 P. Sonström and M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 19270–19284.

71 A. Z. Moshfegh, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, , DOI:10.1088/0022-3727/42/23/233001.

72 M. Boudart, *Adv. Catal.*, 1969, **20**, 153–166.

73 Q. Zhang, W. Deng and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9275–9292.

74 N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard and J. K. Nørskov, *J. Catal.*, 2004, **223**, 232–235.

75 F. Li, Q. Zhang and Y. Wang, *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **334**, 217–226.

76 J. Chen, Q. Zhang, Y. Wang and H. Wan, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 453–464.

77 K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang and G. A. Somorjai, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 3097–3101.

78 R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 12663–12676.

79 R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Langmuir*, 2005, **21**, 2027–2033.

80 R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1343–1348.

81 G. D. Barmparis, Z. Lodziana, N. Lopez and I. N. Remediakis, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 361–368.

82 H. Lee, S. E. Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G. A. Somorjai and P. Yang, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2006, **45**, 7824–7828.

83 N. Saliba, D. H. Parker and B. E. Koel, *Surf. Sci.*, 1998, **410**, 270–282.

84 R. J. and S. A. G. Madix, *Surf. Sci.*, 1986, **169**, 347–356.

85 K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5493–5496.

86 E. K. Abo-Hamed, T. Pennycook, Y. Vaynzof, C. Toprakcioglu, A. Koutsioubas and O. A. Scherman, *Small*, 2014, **10**, 3145–3152.

87 J. L. Mi, Y. Shen, J. Becker, M. Bremholm and B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11104–11110.

88 C. Song, O. Sakata, L. Singgappulige, R. Kumara and S. Kohara, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 31400.

89 Y. Nanba, T. Ishimoto and M. Koyama, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 27445–27452.

90 C. Wang, H. Zhao, H. Wang, L. Liu, C. Xiao and D. Ma, *Catal. Today*, 2012, **183**, 143–153.

91 A. Y. Khodakov, R. Bechara and A. Griboval-Constant, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **254**, 273–288.

92 R. Bechara, D. Balloy and D. Vanhove, *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, **207**, 343–353.

93 D. B. Bukur, L. Nowicki and X. Lang, *Energy and Fuels*, 1995, **9**, 620–629.

94 C. X. Xiao, Z. P. Cai, T. Wang, Y. Kou and N. Yan, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2008, **47**, 746–749.

95 W. Z. Li, J. X. Liu, J. Gu, W. Zhou, S. Y. Yao, R. Si, Y. Guo, H. Y. Su, C. H. Yan, W. X. Li, Y. W. Zhang and D. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2267–2276.

96 S. Alayoglu and B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 17479–17486.

97 R. F. Zhang, X. F. Kong, H. T. Wang, S. H. Zhang, D. Legut, S. H. Sheng and S. Srinivasan, *Sci. Rep.*, 2017, 1–12.

98 B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4643–4646.

99 B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, M. Haneda, W. Xie, Y. Nanba, M. Koyama, F. Wang, S. Kawaguchi, Y. Kubota and H. Kitagawa, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2019, **58**, 2230–2235.

100 K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 1864–1871.

101 H. Kobayashi, H. Morita, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, S. Toh and S. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12390–12393.

102 S. Zhou, G. S. Jackson and B. Eichhorn, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3099–3104.

103 Y. Vasquez, Z. Luo and R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11866–11867.

104 T. Komatsu, H. Kobayashi, K. Kusada, Y. Kubota, M. Takata, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka and H. Kitagawa, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 57–60.

105 V. K. Lamer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847–4854.

106 Y. Xia, K. D. Gilroy, H. C. Peng and X. Xia, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2017, **56**, 60–95.

107 N. T. K. Thanh, N. Maclean and S. Mahiddine, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 7610–7630.

108 K. M. Cook, S. Poudyal, J. T. Miller, C. H. Bartholomew and W. C. Hecker, *"Applied Catal. A, Gen.*, 2012, **449**, 69–80.

109 M. P. Pileni, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 145–150.

110 A. R. Tao, S. Habas and P. Yang, *Small*, 2008, **4**, 310–325.

111 K. Zhou, J. Zhang and Q. Wang, *Small*, 2015, **11**, 2505–2509.

112 G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 2003, 486–494.

113 S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1465–1476.

114 C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante and M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7584–7593.

115 J. Yang, F. Ye, H. Liu, J. Yang and H. Cao, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 12309–12316.

116 C. K. Yee, R. Jordan, A. Ulman, H. White, A. King, M. Rafailovich and J. Sokolov, *Langmuir*, 1999, **15**, 3486–3491.

117 C. Petit and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **103**, 1805–1810.

118 A. Taleb, C. Petit and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **102**, 2214–2220.

119 B. A. Korgel and D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 661–665.

120 P. C. Ohara, J. R. Heath and W. M. Gelbart, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 1997, **36**, 1078–1080.

121 X. Yan, H. Liu and Kong Yong Liew, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 3387–3391.

122 S. Peng, J. Liu, Q. Li, J. Zhang and Q. Niu, *Integr. Ferroelectr.*, 2016, **170**, 83–91.

123 W. Baaziz, B. P. Pichon, S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J. M. Greneche, M. Toumi, T. Mhiri and S. Begin-Colin, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 3795–3810.

124 Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao and S. Sun, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1778–1780.

125 H. Hiramatsu and F. E. Osterloh, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2509–2511.

126 G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun and J. P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7214–7215.

127 J. Kim, C. Rong, Y. Lee, J. P. Liu and S. Sun, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7242–7245.

128 M. Aslam, L. Fu, M. Su, K. Vijayamohanan and V. P. Dravid, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1795–1797.

129 H. Zeng and S. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 391–400.

130 C. Wang, S. Peng, L. M. Lacroix and S. Sun, *Nano Res.*, 2009, **2**, 380–385.

131 C. Wang, Y. Hou, J. Kim and S. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2007, **46**, 6333–6335.

132 S. Peng and S. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2007, **46**, 4155–4158.

133 L. M. Lacroix, N. Frey Huls, D. Ho, X. Sun, K. Cheng and S. Sun, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1641–1645.

134 H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White and S. Sun, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 379–382.

135 J. Kim, C. Rong, J. Ping Liu and S. Sun, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 906–909.

136 M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1994, 801–802.

137 N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain and F. Fiévet, *Langmuir*, 2005, **21**, 6788–6796.

138 Y. Soumare, J. Y. Piquemal, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, A. Falqui and G. Viau, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5696–5702.

139 Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J. Y. Piquemal and G. Viau, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1971–1977.

140 D. K. Smith and B. A. Korgel, *Langmuir*, 2008, **24**, 644–649.

141 C. Li, K. L. Shuford, M. Chen, E. J. Lee and S. O. Cho, *ACS Nano*, 2008, **2**, 1760–1769.

142 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (Internet Version 2010)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA, 90th edn., 2010.

143 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2005.

144 L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver and J. Kollar, *Surf. Sci.*, 1998, **411**, 186–202.

145 C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerwerg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica and K. Philippot, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3374–3401.

146 B. Cormary, F. Dumestre, N. Liakakos, K. Soulantica and B. Chaudret, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 12546–12553.

147 P. Lara, K. Philippot and B. Chaudret, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 28–45.

148 L. K. Kurihara, G. M. Chow and P. E. Schoen, *Nanostructured Mater.*, 1995, **5**, 607–613.

149 F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. H. Urbina and P.-Y. Silvert, *Nanostruct. Mater.*, 1999, **11**, 1277–1284.

150 R. Harpeness, Z. Peng, X. Liu, V. G. Pol, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **287**, 678–684.

151 H. Ye, Q. Wang, M. Catalano, N. Lu, J. Vermeylen, M. J. Kim, Y. Liu, Y. Sun and X. Xia, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 2812–2817.

152 J. Watt, C. Yu, S. L. Y. Chang, S. Cheong and R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 606–609.

153 A. X. Yin, W. C. Liu, J. Ke, W. Zhu, J. Gu, Y. W. Zhang and C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 20479–20489.

154 F. Ye, H. Liu, J. Yang, H. Cao and J. Yang, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 12309–12316.

155 G. P. Rachiero, U. B. Demirci and P. Miele, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 7051–7065.

156 Z. Wei, Y. Liu, Z. Peng, H. Song, Z. Liu, B. Liu, B. Li, B. Yang and S. Lu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 7014–7023.

157 M. N. Efimov, E. Y. Mironova, A. A. Vasilev, D. G. Muratov, A. A. Averin, N. A. Zhilyaeva, E. L. Dzidziguri, A. B. Yaroslavtsev and G. P. Karpacheva, *Catal. Commun.*, , DOI:10.1016/j.catcom.2019.105717.

158 C. Menghuan, L. Zhou, L. Di, L. Yue, N. Honghui, P. Yaxi, X. Hongkun, P. Weiwei and Z. Shuren, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 1439–1450.

159 H. Gao, J. Zang, X. Liu, Y. Wang, P. Tian, S. Zhou, S. Song, P. Chen and W. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **494**, 101–110.

160 D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M.-C. Fromen, P. Lecante, M.-J. Casanove and M. Respaud, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 6997–7005.

161 S. B. Qadri, T. M. Keller, M. Laskoski, C. A. Little, M. S. Osofsky and H. R. Khan, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 2005–2008.

162 L. Vegard, *Zeitschrift fuer Phys.*, 1921, **5**, 17–26.

163 F. Fiévet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 1989, **33**, 198–205.

164 F. Fievet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J. Y. Piquemal, L. Sicard and G. Viau, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 5187–5233.

165 W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry, a Unified Approach*, Academic Press, San Diego, USA, 1993.

166 T. Gaudisson, M. Artus, U. Acevedo, F. Herbst, S. Nowak, R. Valenzuela and S. Ammar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2014, **370**, 87–95.

167 A. A. Maryott and E. R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, National Bureau of Standards, 1951.

168 G. Viau, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Solid State tonics*, 1995, **84**, 259–270.

169 F. Bonet, C. Guéry, D. Guyomard, R. Herrera Urbina, K. Tekaia-Elhsissen and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 1999, **126**, 337–348.

170 A. J. Biacchi and R. E. Schaak, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8089–8099.

171 H. Yue, Y. Zhao, X. Ma and J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4218–4244.

172 K. Aït Atmane, C. Michel, J. Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno and G. Viau, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2682–2692.

173 T. Nakamura, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, Y. Kanbe, H. Bessho and Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, **80**, 224–232.

174 J. L. Cuya Huaman, N. Hironaka, S. Tanaka, K. Shinoda, H. Miyamura and B. Jeyadevan, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 729–737.

175 J. L. Cuya Huaman, S. Fukao, K. Shinoda and B. Jeyadevan, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3364–3369.

176 J. L. Cuya Huaman, K. Sato, S. Kurita, T. Matsumoto and B. Jeyadevan, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 7062–7069.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de ruthénium par chimie douce

Sommaire du chapitre II

II.1 Introduction 65

II.2 Synthèse de nanoparticules de Ru à partir de $RuCl_3$ par nucléation homogène 65

II.2.1 Synthèse de référence en présence d'ions acétate 65

II.2.1.1 Protocole de synthèse 65

II.2.1.2 Caractérisation des nanoparticules de Ru 66

II.2.2 Etude de la réduction du ruthénium lors de la synthèse de référence en présence d'ions acétate 67

II.2.2.1 Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 67

II.2.2.2 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X 69

II.2.2.2.1 Evolution en fonction de la température 70

II.2.2.2.2 Caractérisation fine des espèces initiales et finales par ajustement des données EXAFS. 72

II.2.2.2.2.1 Espèce de ruthénium en solution à l'état initial dans le propan-1,2-diol à 20 °C. 73

II.2.2.2.2.2 Espèce de ruthénium en solution dans le 1,2-PD après 15 min à 150 °C. 76

II.2.3 . Conclusion sur le suivi cinétique par SAXS et EXAFS de NPs de Ru préparées à partir du système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/NaOAc/1,2-PD 79

II.3 Stratégies de contrôle de la taille et de la forme de NPs de Ru en milieu 1,2-propanediol 79

II.3.1 Influence de la présence de ligands coiffants 81

II.3.1.1 Synthèse de nanoparticules en présence d'ions carboxylate 81

II.3.1.2 Synthèse de nanoparticules de Ru en présence d'acide laurique 83

II.3.2 Conclusion sur les synthèses dans le 1,2-propanediol 86

II.4 Synthèse de nanoparticules de ruthénium à partir d'acétylacétonate de Ru(III) 86

II.4.1 Chauffage convectif 87

II.4.1.1 Protocoles de synthèse 87

II.4.1.1.1 Sans palier de température 87

II.4.1.1.2 Avec palier de température 87

II.4.1.2 Influence du palier de température 87

II.4.1.3 Evolution des NPs en fonction du temps de synthèse 89

II.4.1.4 Caractérisation de la solution lors du palier à 160°C 91

II.4.2 Synthèse assistée par micro-ondes 93

II.5 Conclusion 95

Références du Chapitre II 96

II.1 Introduction

Notre premier objectif, en termes de synthèse, était d'obtenir des nanoparticules anisotropes de ruthénium par chimie douce. De telles particules pourraient d'une part présenter des réactivités différentes de leurs homologues isotropes et d'autre part constituer des objets modèles pour étudier la réactivité de nanocristaux présentant des plans cristallins exposés bien définis. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, ce genre d'objets n'a été que très rarement rapporté dans la littérature et leur obtention constitue donc un défi. Pour commencer, nous avons repris la synthèse de G. Viau *et al.*[1] développée dans l'équipe et étudié le mécanisme de formation des nanoparticules. Nous avons ensuite modifié les conditions de nucléation et de croissance pour tenter de rendre les particules anisotropes. Un protocole de synthèse différent, toujours en milieu polyol mais à partir de l'acétylacétonate et non plus de chlorure de Ru, a ensuite été développé.

II.2 Synthèse de nanoparticules de Ru à partir de $RuCl_3$ par nucléation homogène

Le protocole de synthèse de nanoparticules de ruthénium développé au laboratoire ITODYS par G. Viau *et al.* dès 2003[1–3] est basé sur la réduction de $RuCl_3$ par un polyol en présence d'acétate de sodium jouant le rôle de stabilisant électrostatique. Dans cette thèse, une étude fondamentale par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par spectroscope d'absorption des rayons X a été entreprise pour comprendre les facteurs clés de la synthèse. Puis, deux types de stratégies ont été mises en place pour tenter de rendre les particules anisotropes : une nucléation hétérogène ou l'ajout de tensioactifs.

II.2.1 Synthèse de référence en présence d'ions acétate

II.2.1.1 Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse de référence consiste à introduire $3{,}25.10^{-4}$ mol (67,4 mg) de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ et 10^{-3} mol d'acétate de sodium trihydraté (136,1 mg) dans un ballon tétracol contenant 100 mL de 1,2-propanediol, noté par la suite 1,2-PD. Ces quantités correspondent à un rapport molaire entre la quantité de ligand et celle de ruthénium R = 3. Des travaux antérieurs ont montré que la nature du précurseur de chlorure de ruthénium avait une influence sur la morphologie des objets générés pour ce qui est de la préparation de nanobâtonnets de Co par ensemencement avec des germes de Ru.[4] Ici, c'est le précurseur portant la référence 463779 de chez Aldrich qui a été utilisé. La solution est chauffée à 150 °C sous agitation mécanique en utilisant une rampe en température de 8 °C/min. La température d'ébullition du 1,2-PD étant de 188 °C, le système n'est pas à reflux. Cependant, un réfrigérant permet tout de même d'éviter l'évaporation du solvant. Au cours du chauffage, la couleur du milieu réactionnel passe du rouge au marron foncé, presque noir. Après 15 minutes à 150°C, le système est refroidi à température ambiante.

La solution colloïdale est très stable et il est difficile de récupérer quantitativement les particules de Ru par centrifugation, même à 22 000 rpm en présence d'un co-solvant (acétone, eau ou éthanol). C'est pour cette raison que les particules sont extraites dans du toluène pour l'analyse

en microscopie électronique en transmission (MET). Pour ce faire, 40 mL du milieu réactionnel sont prélevés et ajoutés à un volume identique d'une solution de dodécanethiol dans du toluène (concentration de 2.10^{-2} M). La fonction thiol ayant une bonne affinité pour le ruthénium,[5] les alcanethiols remplacent les ions acétate en surface des nanoparticules. En raison de l'hydrophobicité des longues chaînes carbonées, les nanoparticules enrobées migrent dans la phase toluène apolaire qui est alors récupérée. Pour aider l'extraction des nanoparticules, il est possible d'ajouter 10 mL d'eau distillée à la phase polyol.

II.2.1.2 Caractérisation des nanoparticules de Ru

Les particules obtenues avec la synthèse de référence ont été observées en MET. Les images données sur la Figure II.1 montrent qu'il s'agit de nanoparticules isotropes non agrégées, de taille moyenne égale à 1,9 nm. L'écart-type σ, calculé sur 196 nanoparticules, est de 0,3 nm, ce qui correspond à une dispersité σ/d de 16 %.

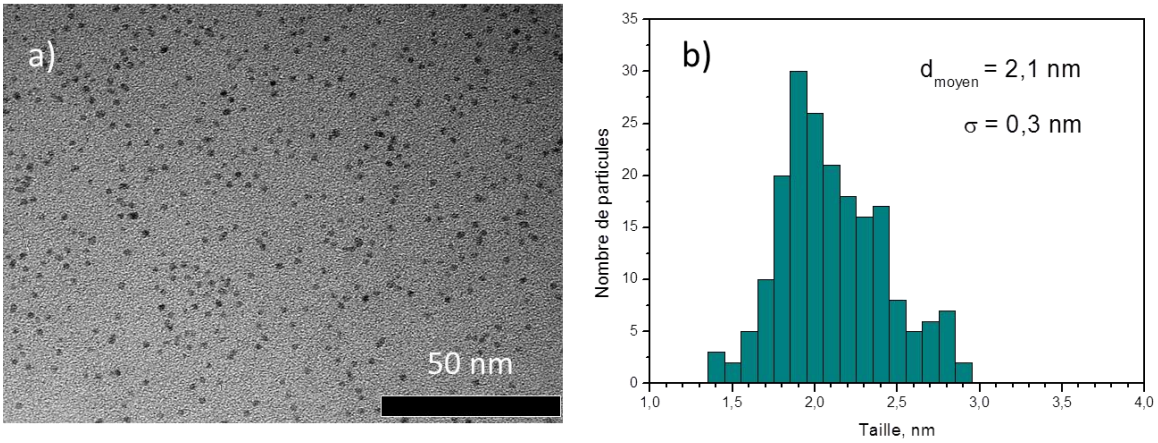


Figure II.1. (a) Image MET des nanoparticules de Ru synthétisées en présence d'ions acétates et (b) distribution en taille déduite sur un échantillonnage de 200 particules

Il est à noter que ce protocole de synthèse doit donner, d'après G. Viau *et al.*,[2,3] des nanoparticules d'environ 4 nm. D'après ces auteurs, des particules d'environ 2 nm sont obtenues lorsque la température est augmentée (à 165°C) et/ou que la concentration en acétate de sodium est plus élevée. Les différences entre les résultats que nous avons obtenus et ceux qui ont été publiés peuvent s'expliquer par i) une différence de vitesse de chauffe (celle-ci n'est pas précisée dans les articles) ou ii) un dépassement de la température de consigne avant stabilisation étant donné la difficulté de bien réguler la température avec un chauffe-ballon lorsque la vitesse de chauffe est importante.

La taille mesurée est en accord avec le fait que les particules ne peuvent pas être centrifugées. En effet, G. Viau *et al.* précisent que les particules de 4 nm floculent contrairement à celle de 2 nm.[2] Cette petite taille correspond à un rapport surface/volume très élevé, avec une surface spécifique calculée de l'ordre de 248 m^2/g si l'on considère des particules sphériques de

masse volumique égale à 12,1 g/cm^3, ce qui est très intéressant en catalyse. Cependant, le fait qu'il est difficile de récupérer les particules constitue un frein pour leur utilisation comme catalyseur.

La structure cristalline des particules peut être analysée par MET haute résolution cependant il a été montré que la présence d'alcanethiol en surface de particules aussi petites que 2 nm résultait en la formation d'une structure cœur-coquille avec un cœur de Ru mal cristallisé entouré d'une couche de sulfure de Ru d'environ 1,2 nm.[3]

II.2.2 Etude de la réduction du ruthénium lors de la synthèse de référence en présence d'ions acétate

Une étude fondamentale par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par absorption des rayons X a été entreprise afin de mieux comprendre le mécanisme de réduction des ions Ru^{3+} et de pouvoir ensuite contrôler les facteurs clés de cette synthèse pour à terme obtenir des particules anisotropes.

II.2.2.1 Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'obtenir des informations notamment sur la forme, la taille et l'état d'agrégation d'objets colloïdaux, renseignements précieux pour comprendre les mécanismes de croissance des nanoparticules.[6] Les analyses SAXS ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Benjamin Abécassis au Laboratoire de Physique des Solides (LPS UMR 8502) au sein du campus universitaire d'Orsay (Paris-Sud) sur l'appareil « MOMAC » cogéré avec le laboratoire LIONS (CEA Saclay).

Une synthèse a été faite selon le protocole de référence mais 10 fois plus concentrée ([$RuCl_3$] = 3,25.10^{-2} M) afin d'augmenter le signal. Il est à noter que la poudre obtenue en fin de synthèse a été analysée et qu'aucun changement de forme et de taille des objets n'a été noté. Des prélèvements à plusieurs moments de la montée en température et à différents temps au cours du palier à 150°C ont été réalisés. 10 prélèvements ont été faits à 20°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C, 130°C puis à 150°C après 0, 5, 10, et 15min. Les récipients contenant les solutions prélevées sont immédiatement plongés dans un bain d'eau froide afin de figer la réaction.

Les solutions sont introduites dans des capillaires en verre de diamètre intérieur égal à 1,5 mm (± 0,1 mm). Les échantillons sont placés sur le chemin d'un faisceau de rayons X ($\lambda_{K\alpha}$(Mo) = 0,711 Å) et le signal diffusé dans des angles compris entre 0,1 et 10 ° environ est recueilli. L'intensité est tracée en fonction du vecteur d'onde défini par : $q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta)$.

Sur la Figure II.2, sont représentées les courbes brutes obtenues. Celles-ci font apparaître deux bosses dues au solvant. En outre, les courbes obtenues à des températures inférieures à 150°C ou à 150°C pendant 0 minutes présentent une très faible différence d'intensité par rapport à celle du solvant, au contraire des courbes obtenues pour des temps supérieurs ou égaux à 5 minutes pour lesquelles l'intensité remonte à des angles inférieurs à 0,3 Å^{-1}. Ceci est le signe qu'un solide est formé après quelques minutes à 150°C.

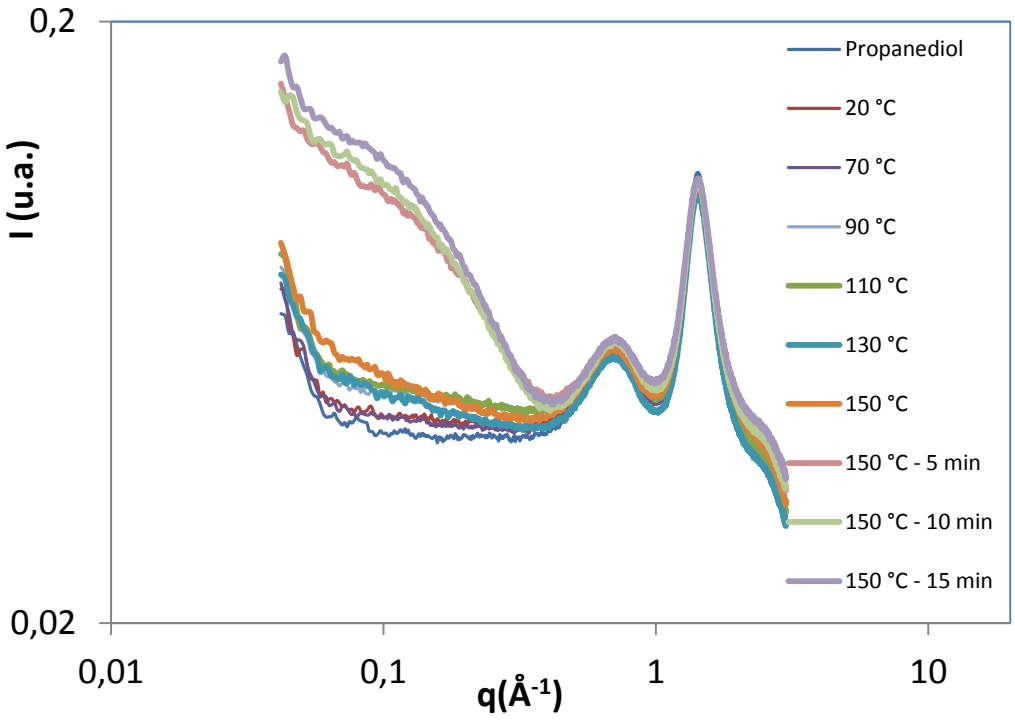


Figure II.2. Courbes de SAXS « brutes » obtenues sur des aliquots au cours de la synthèse de NPs de Ru en présence d'ions acétate.

La courbe réalisée à 20 °C, correspondant au blanc pour l'expérience, a été soustraite et le résultat obtenu est tracé sur la Figure II.3 pour les températures les plus élevées.

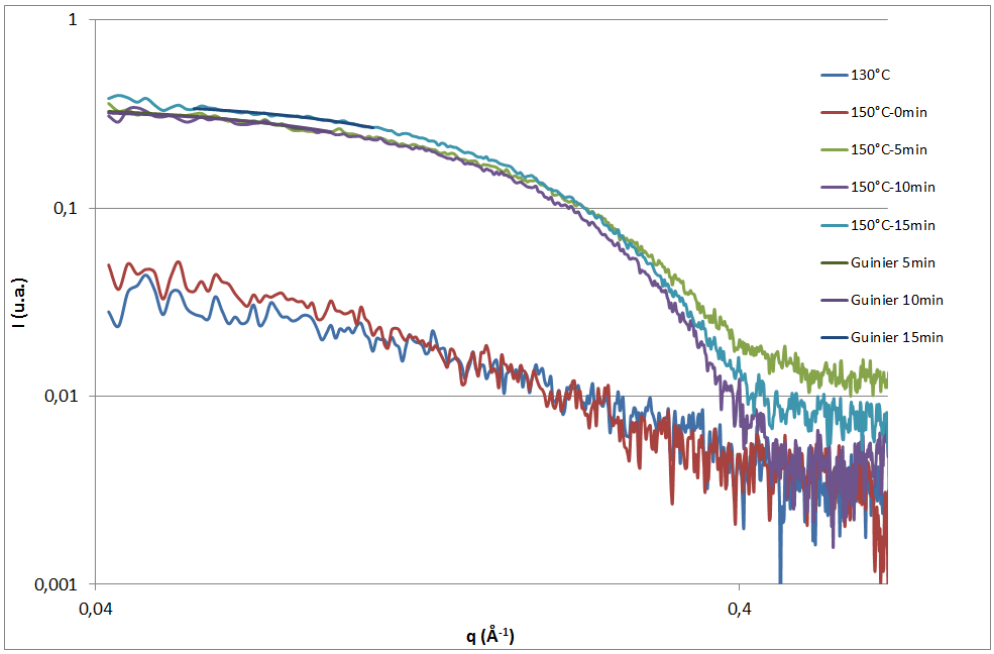


Figure II.3. Courbes de SAXS obtenues après soustraction du solvant et analyse Guinier des données obtenues à 150°C pour des temps de 5, 10 et 15 min.

Le signal obtenu à 130 °C et 150 °C sans palier est faible, même s'il n'est pas constant. Ceci peut être dû à une soustraction pas tout à fait correcte du solvant. En effet, les capillaires peuvent présenter une légère variation d'épaisseur. Les courbes obtenues à 150°C pendant 5 à 15 minutes sont similaires et se démarquent très nettement du premier groupe de courbes. La forme des courbes, un palier à bas angles suivi d'une décroissance de l'intensité, montre la présence de nanoparticules non agrégées (au moins à l'échelle de la dizaine de nanomètres).

Une analyse Guinier a été réalisée. La loi de Guinier permet d'évaluer le rayon de giration R_g des particules à partir du signal aux plus bas angles. Elle s'écrit :

$$I = I(0)\exp(\frac{-q^2 {R_g}^2}{3})$$

avec I(0) l'intensité diffusée à q = 0. En pratique, il s'agit de faire une régression linéaire de la courbe lnI *vs.*q^2. La pente de cette droite est égale à $-{R_g}^2/3$ et l'ordonnée à l'origine à ln(I(0)) si l'intensité a été préalablement calibrée. Il est à noter que cette loi n'est valable que si le tracé a été fait dans le domaine $R_g q < 1{,}3$, condition à vérifier *a posteriori*.

Pour des particules sphériques, le rayon de giration est relié au rayon des particules R par la relation : ${R_g}^2 = \frac{3}{5}R^2$. Les résultats obtenus donnent des rayons de giration de 10,8, 12 et 9,3 Å pour 5, 10 et 15 minutes à 150°C. Ceci correspond à des diamètres de 2,8, 2,6 et 2,4 nm, respectivement. De façon étonnante, la taille des particules semble diminuer légèrement avec le temps mais ceci n'est pas significatif au vu de la précision de la mesure (difficulté à soustraire les bandes du solvant). Cependant, l'ordre de grandeur est similaire à celui trouvé par MET (1,9 nm).

Le résultat marquant de cette étude est que la formation du solide se fait à 150°C en moins de 5 minutes. Cette étude ayant été réalisée en laboratoire, il est difficile de suivre une cinétique rapide de précipitation. Pour cela, il faudrait réaliser des analyses *in situ*. Cette étude a été complétée par des analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X qui permettent de suivre la réduction des espèces Ru^{3+} et leur changement d'environnement au cours de la synthèse.

II.2.2.2 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X

Un suivi cinétique de la réaction de formation de NPs de Ru en milieu 1,2-PD suivant le protocole de réfrence[1] a été réalisé par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Ru (22 217 eV). Cette technique spectroscopique permet d'avoir accès tout d'abord au suivi du degré d'oxydation du Ru au cours de la synthèse grâce à la zone d'énergie autour du seuil (XANES, *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Elle permet aussi, par l'analyse fine du signal EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) de donner des informations sur l'environnement local de l'élément Ru dans l'échantillon, notamment sur la première sphère de coordination.

Les analyses ont été effectuées sur une série d'aliquots (10 mL) prélevés au cours de la montée en température puis pendant le palier à 150 °C : température de début de réaction (T ambiante), 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C, 130 °C, 150 °C (0 min), 150 °C (5 min) et 150 °C (15 min) qui est la température et la durée de fin de réaction, comme rapporté par G. Viau et al.[1]

Les spectres EXAFS en solution ont été enregistrés pour chaque aliquot sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) calibrée au seuil K du Ru. Les spectres des références commerciales Ru (feuille métallique), Ru (poudre métallique), $RuCl_3$ anhydre, $RuCl_3.xH_2O$ et RuO_2 ont aussi été enregistrés, cette fois en poudre, sous forme de pastilles, dispersées dans une matrice de SiO_2. Les données collectées ont été normalisées par rapport à l'intensité incidente du faisceau (mesurée dans une chambre à ionisation située en amont du porte-échantillon) et traitées avec les logiciels ATHENA et IFFEFIT du package DEMETER.[7] Une valeur de E_0 de 22217 eV a été utilisée pour la feuille de Ru métallique et les énergies de seuil ont été mesurées à partir de l'énergie du premier point d'inflexion (le maximum de la dérivée première du signal).

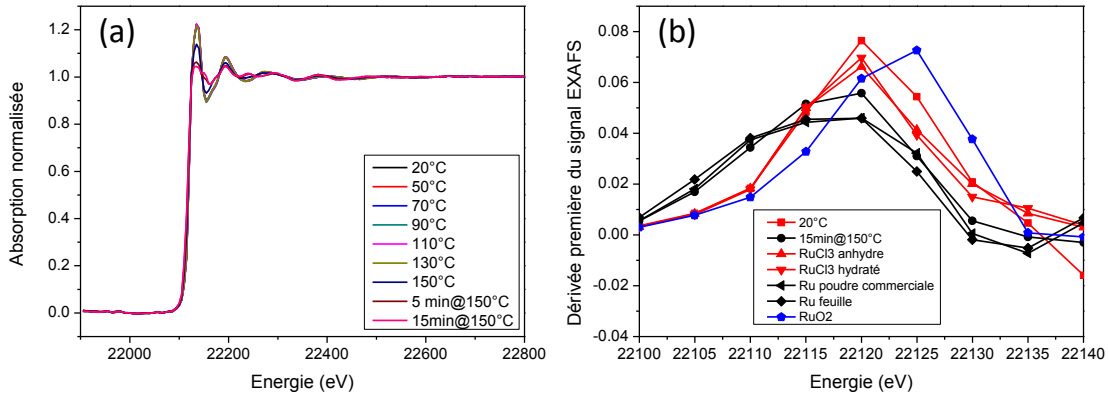


Figure II.4. (a) Evolution des spectres EXAFS du milieu réactionnel en fonction de la température et de la durée de synthèse ; (b) Première dérivée du signal EXAFS pour les échantillons à 20 °C et à 150 °C- 15 min et comparaison avec celle des signaux EXAFS de références choisies.

II.2.2.2.1 Evolution en fonction de la température

L'observation des spectres EXAFS présentés Figure II.4a montre que ce signal est fortement modifié au fur et à mesure de l'avancée de la réaction. Deux évolutions plus spécifiques sont à noter :

1) L'allure globale du spectre est modifiée, notamment la ligne blanche et les oscillations post-seuil, ce qui indique que l'environnement local autour du Ru évolue en termes de nature des atomes voisins et de géométrie autour du Ru absorbeur.
2) Le seuil subit un léger décalage (environ 4 eV) vers les plus basses énergies quand la température augmente, ce qui indique que le Ru(III) initial se transforme en une espèce plus réduite.

Pour le point 1, les analyses et ajustements des données EXAFS vont permettre de mieux comprendre cette évolution et seront détaillées dans la suite au paragraphe 2.2.2.2. Concernant le point 2, une manière plus claire de visualiser l'évolution du seuil est de regarder le premier maximum de la dérivée du signal EXAFS comme présenté sur la Figure II.4b. Ce maximum se déplace bien d'environ 4 eV vers les plus basses énergies entre le premier spectre à 20 °C (E_0 = 22120,5 eV) et le spectre de la solution en fin de réaction au bout de 15 min à 150 °C (E_0 = 22117,6 eV). Si on trace, pour les composés de référence, l'évolution de l'énergie de seuil en fonction du degré d'oxydation formel du Ru dans ces composés, on observe une relation linéaire (cf Figure II.5) telle que :

$$E_0\,(eV) = 1{,}46 \times (\text{Degré d'oxydation du Ru}) + 22117 \qquad \text{Éq. II.1}$$

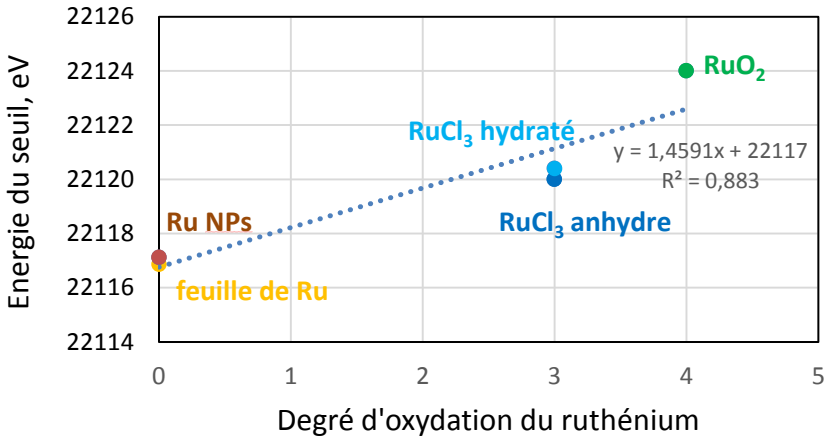


Figure II.5. Evolution de l'énergie de seuil en fonction du degré d'oxydation du Ru

Cette relation permet de tirer deux conclusions :

1) L'espèce de ruthénium présente dans le polyol en début de synthèse est une espèce au degré d'oxydation +III, car la valeur de seuil observée 22120,5 eV correspond bien à ce degré +III des références $RuCl_3$ anhydre et hydraté.
2) En fin de réaction la valeur moyenne de l'énergie de seuil du Ru contenu en solution (22117,6 eV) est très proche de celles obtenues pour les références où Ru est au degré d'oxydation 0.

Ces expériences confirment donc, comme attendu, la réduction du précurseur de chlorure de ruthénium hydraté en NPs de ruthénium métallique.

Regardons plus précisément la cinétique de transformation de cet état initial correspondant à Ru(III) en l'état final, correspondant à Ru(0). Pour cela, nous avons supposé que cette transformation se déroulait sans espèce intermédiaire entre l'état initial et l'état final, c'est-à-dire qu'à tout instant, il y a une conversion directe de Ru(III) en Ru(0). Nous verrons au chapitre IV qu'un résultat équivalent est obtenu pour un autre système synthétique : $Ru(acac)_3$/octan-1-ol. Etant donné que l'absorption des rayons X obéit à une loi de type Beer-Lambert, un tel système permet de décrire à tout instant le spectre EXAFS du milieu réactionnel comme une combinaison linéaire des spectres EXAFS respectifs des espèces Ru(0) et Ru(III), pondérée par les concentrations respectives en chacun de ces deux espèces.

En utilisant la fonctionnalité « LCF fitting » du logiciel ATHENA,[8] nous avons pu réaliser un ajustement de la partie XANES de chaque spectre dans la gamme 22100-22300 eV et obtenir les proportions (en pourcentages molaires) en espèce Ru(III) et Ru(0) à chaque moment de la synthèse. Ces résultats sont reportés sur la Figure II.6 ci-après, où le pourcentage molaire en espèces Ru(0) est tracé en fonction du temps de réaction. On observe que, jusqu'à 110 °C (12 min de synthèse), l'espèce initiale Ru(III) n'évolue absolument pas et reste stable. A partir de 130 °C, on observe un début de conversion en Ru(0) (2%) qui s'accentue évidemment à mesure qu'on augmente la température. Quand cette dernière atteint 150 °C, la conversion est largement avancée et au bout de 5 min à cette température, la transformation est quasiment totale (91 % de conversion). Nous

pouvons donc voir que la conversion de Ru(III) en Ru(0) est relativement rapide puisqu'en moins de 10 min toutes les espèces de Ru(III) ont été réduites.

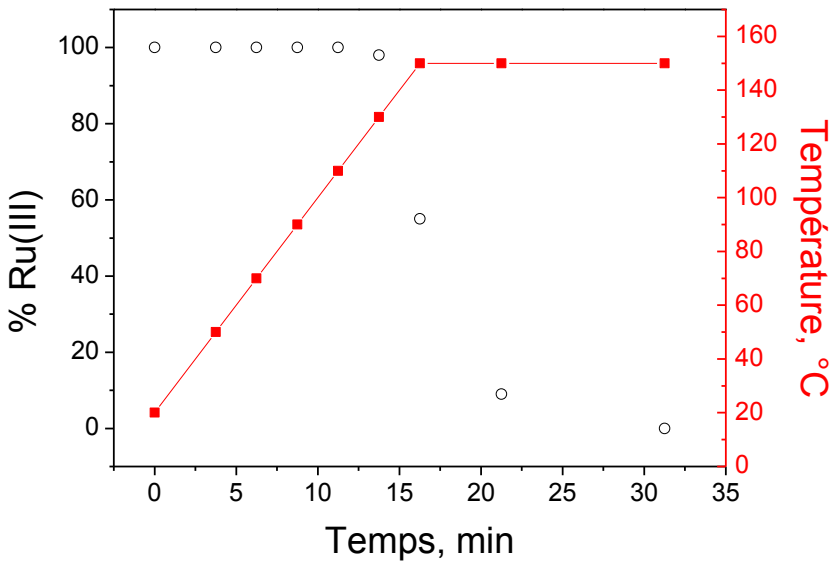


Figure II.6. Evolution de la fraction molaire en Ru(III) en fonction du temps de réaction et profil de températures associé.

II.2.2.2.2 Caractérisation fine des espèces initiales et finales par ajustement des données EXAFS.

Les données EXAFS ont été simulées à l'aide des logiciels ARTEMIS et IFEFFIT du package DEMETER, en utilisant des calculs *ab initio* de phase et d'amplitude à l'aide du programme FEFF 7.02.[8,9] Ces phases et amplitudes *ab initio* ont été utilisées dans l'équation de l'EXAFS :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} f_j(\pi, k, R_j) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin\left(2kR_j + \phi_{ij}(k)\right) \qquad \text{Éq. II.2}$$

Les atomes voisins sont regroupés en *j* couches, où tous les atomes de même numéro atomique et à égale distance de l'atome central absorbeur sont regroupés dans la même couche. A l'intérieur de chaque couche, le nombre de coordination N_j représente le nombre d'atomes *j* à la distance R_j de l'atome central. $f_j(\pi, k, R_j)$ est la fonction d'amplitude *ab initio* pour la couche *j*, et le terme de Debye-Waller $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ rend compte de l'amortissement lié au désordre thermique et statique dans les distances absorbeur-rétrodiffuseur. Le terme de libre parcours moyen $e^{-2Rj/\lambda j(k)}$ retranscrit les pertes dues à la diffusion inélastique, avec $\lambda_j(k)$ le libre parcours moyen de l'électron. Les oscillations du spectre EXAFS se traduisent par le terme sinusoïdal $\sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))$, où $\phi_{ij}(k)$ est la phase *ab initio* de la couche *j*.

S_0^2 représente le facteur de réduction d'amplitude et tire son origine des processus de shake-up/shake-off sur les atomes centraux. Les paramètres utilisés comme variables lors de l'ajustement de l'équation de l'EXAFS avec les données expérimentales sont N_j, R_j, et les facteurs de Debye-Waller (σ^2). Pour la conversion de l'énergie (eV) en vecteur d'onde (k, $Å^{-1}$), E_0 est définie comme la valeur de

seuil expérimental du spectre à analyser et la valeur de S_0^2 a été fixée à 0,76. Tous les ajustements ont été réalisés dans l'espace des R.

II.2.2.2.2.1 Espèce de ruthénium en solution à l'état initial dans le propan-1,2-diol à 20 °C.

Sur la Figure II.7 est représentée la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS de l'échantillon à 20 °C ainsi que celles des références RuO_2, $RuCl_3$ hydraté et Ru poudre (dont l'intensité est divisée par 3 pour ce dernier composé).

On remarque tout d'abord que la TF associée à la solution initiale de Ru présente deux pics principaux, un de grande intensité pour une distance apparente R' = 1,57 Å[a] et un de plus petite intensité à 2,17 Å. L'absence de pics au-delà de 3 Å indique qu'il y a une structure sans ordre à longue distance autour de l'atome absorbeur. Le premier pic coïncide avec le premier pic de la TF de RuO_2 et se trouve à une distance beaucoup plus courte que le premier pic dans le précurseur hydraté $RuCl_3$ solide (R' = 1,87 Å). Ceci suggère que la première couche de voisins du Ru dans l'état initial est une couche d'atomes (ou d'ions) oxygène autour de l'atome central et non une couche d'ions chlorure. Le deuxième pic se situe à une distance apparente plus proche de la distance Ru-Ru dans le métal (qui est de 2,36 Å en distance apparente – entre 2,65 et 2,70 Å).

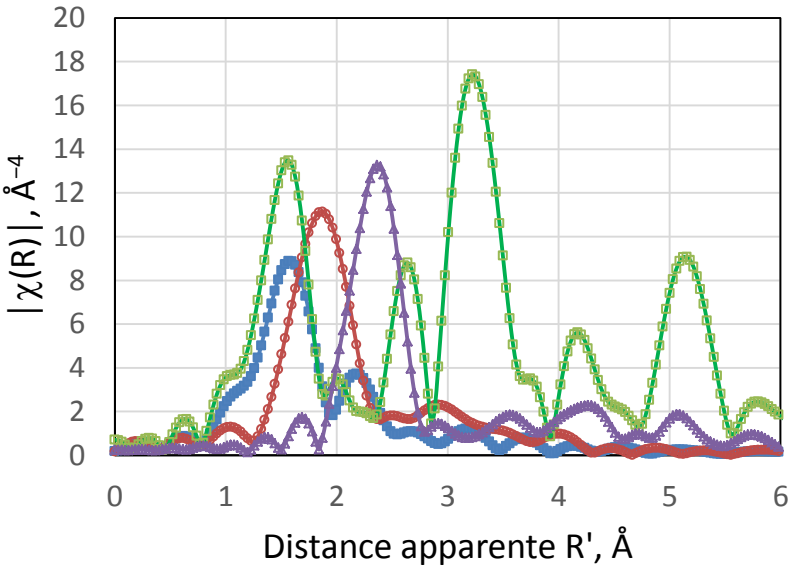


Figure II.7. Transformées de Fourier du signal EXAFS de l'échantillon correspondant au système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/1,2-PD/NaOAc à température ambiante (■)et des références solides RuO_2 (□), $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (○) et Ru poudre (△). Pour la poudre de Ru, l'intensité a été divisée par 3.

Plusieurs affinements ont été réalisés (voir Figure II.8), les données EXAFS étant ajustées dans l'espace des R' (gamme 1-3 Å). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Résultats des simulations[a] des oscillations EXAFS au seuil K du Ru pour le système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/1,2-PD/NaOAc à température ambiante.

[a] R' désigne la distance apparente telle que lue directement sur la transformée de Fourier du signal EXAFS. Elle se distingue des distances interatomiques « réelles ».

Echantillon	Affinement n°	Couche	R_j/ Å	N_j	σ^2_j	ΔE_0	R/%	$\chi^2\nu$
Ru initial	1	Ru-O	2,04 ± *0,017*	5,25 *± 0,92*	0,0018 *± 0,0023*	3,03 ± *2,27*	5,7	1514
	2	Ru-O	2,04 ± *0,016*	6,57 *± 1,09*	0,0040 *± 0,0021*	0,97 ± *2,35*	2,2	937
		Ru-Ru	2,60 ± *0,029*	3,07 *± 2,09*	0,013 *± 0,007*			
	3	Ru-O	2,04 ± *0,016*	6,07 *± 0,89*	0,0035 *± 0,0020*	1,89 ± *2,14*	1,8	896
		Ru-Ru	2,58 ± *0,026*	1[b]	0,0040 *± 0,0030*			

[a] S_0^2 a été fixé à 0,76 en ajustant les données de RuO_2

[b] La valeur de ce paramètre était imposée au cours de l'affinement

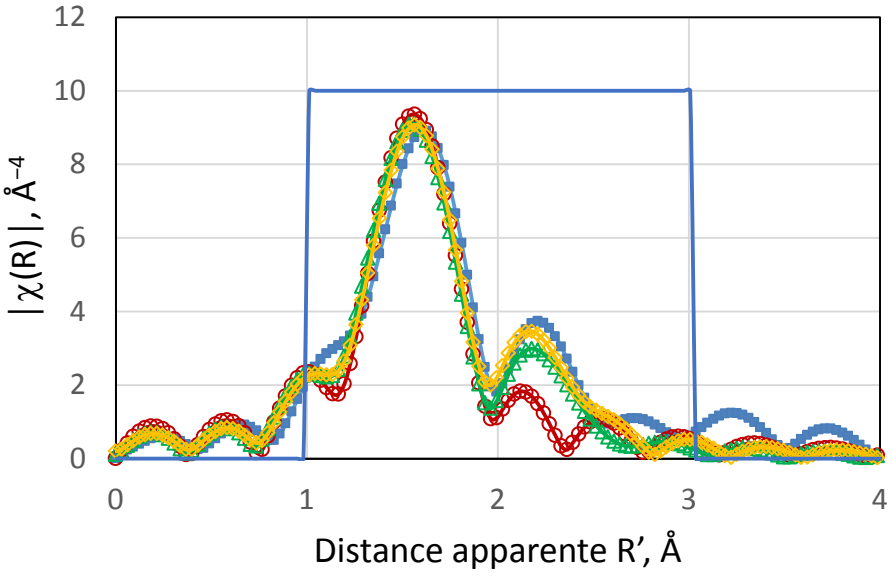


Figure II.8. Comparaison des transformées de Fourier expérimentale (■) et calculées (○,△,◇) des signaux EXAFS obtenus au seuil K du Ru pour le système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/1,2-PD/NaOAc à température ambiante : premier affinement (○), second affinement (△) et troisième affinement (◇).

Les résultats de l'affinement montrent un bon accord entre les données expérimentales et les données calculées lorsque l'on considère une première couche d'oxygènes comme premiers voisins puis une couche de Ru à une distance proche de celle de la distance intermétallique dans le ruthénium massif. **Le précurseur $RuCl_3 \cdot xH_2O$ se dissocie donc en milieu polyol, non déshydraté, pour former une espèce où le Ru^{3+} s'entoure d'atomes d'oxygène**. Cette constatation est similaire à celle effectuée par Roucoux *et al.*[10] très récemment et peut s'expliquer par la grande oxophilie du ruthénium. En effet, pensant former des NPs de Ru métallique lors de la dissolution de $RuCl_3.xH_2O$ dans de l'eau ultrapure pendant toute une nuit à température ambiante, les auteurs ont cherché à

étudier le mécanisme de formation de ces NPs en solution en utilisant la spectroscopie EXAFS. Ils ont alors mis en évidence que, dans le milieu réactionnel, se forment des complexes dinucléaires de Ru octaédriques (où le Ru est plus oxydé que le Ru métallique) pontés par un ligand μ-oxo et dont la sphère de coordination renferme pour chaque Ru, deux ligands chloro apicaux et trois autres atomes d'oxygène (H_2O ou HO^- par exemple) dans la sphère de coordination (Figure II.9).

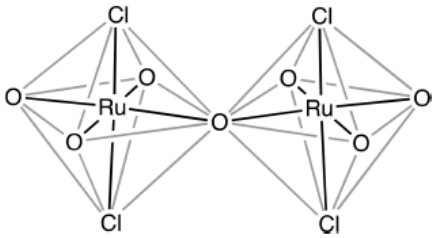


Figure II.9. Structure proposée pour les espèces de Ru générées lors de la dissolution de $RuCl_3$ dans de l'eau.[10]

Dans notre cas, il semblerait que le ruthénium(III) soit entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène puisque le nombre de coordination trouvé pour la première couche est d'environ 6. La distance Ru-O de 2,04 Å est plus longue que celle obtenue par Roucoux *et al.* pour les oxygènes planaires (1,824 Å) mais plus longue que celle obtenue pour le pont μ-oxo (3,396 Å). Elle se trouve cependant dans la gamme de distances Ru-O déjà observées comme par exemple pour des hydroxydes de ruthénium (2,01-2,02 Å)[11] ou pour des Ru-O supposées de surface à la surface de NPs de Ru métallique (2,00 Å).[11] Il peut donc s'agir de liaisons établies entre les atomes de ruthénium et soit (i) des molécules d'eau contenues dans le polyol, (ii) des molécules de polyol elles-mêmes, (iii) des ions acétate présents en solution ou (iv) une combinaison des trois.

L'ajustement optimal de cette TF (affinement 3) est obtenu en rajoutant exactement 1 atome de Ru dans la sphère de coordination pour correspondre au deuxième pic à R' = 2,17 Å. Cette analyse est en faveur d'un complexe dinucléaire de Ru(III) ponté par un des ligands O mais formant un angle d'environ 78° entre eux, voire une structure *diamond-core*.

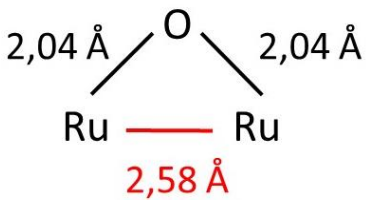


Figure II.10. Structure locale au niveau du Ru dans les espèces générées par dissolution de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ dans une solution de NaOAc dans le 1,2-PD.

Malheureusement dans différentes structures reportées comme le complexe $[(bpy)_2(OH_2)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$,[12] ou un complexe dinucléaire de Ru avec une structure *diamond-core* avec des ponts μ-chloro,[13] la distance que l'on observe entre les deux ions Ru^{3+} se situe autour de 3,7 Å. Si on conserve ce modèle de *diamond-core* avec les mêmes angles (dont l'angle Ru-Cl-Ru reporté à 81,78 °) et qu'on l'applique à un système hypothétique où les chlores sont remplacés par des oxygènes, on tombe sur une distance Ru-Ru, certes plus courte qu'avec des chlores (3,1 Å) car les

oxygènes sont moins volumineux, mais on ne retrouve pas la très courte distance Ru-Ru de 2,58 Å de la simulation. Les ajustements pour mieux comprendre l'origine de ce pic sont encore en cours.

II.2.2.2.2.2 Espèce de ruthénium en solution dans le 1,2-PD après 15 min à 150 °C.

Après chauffage jusqu'à 150 °C et maintien de cette température pendant 15 min, le signal EXAFS du milieu réactionnel a radicalement changé comme en témoigne la TF de ce signal présentée Figure II.11. Sur cette figure sont également données les TFs du précurseur $RuCl_3 \cdot xH_2O$ et de la poudre de Ru métallique.

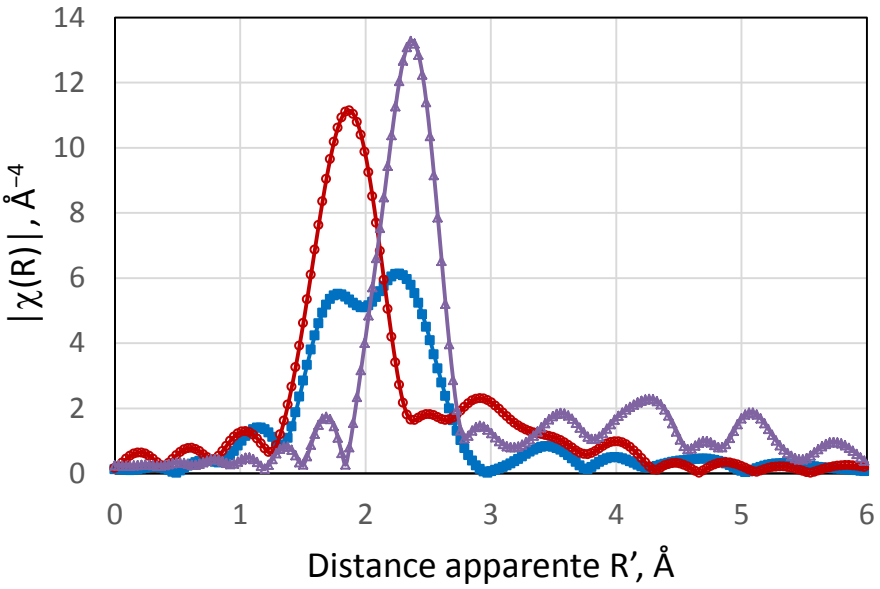


Figure II.11. Transformées de Fourier du signal EXAFS de l'échantillon correspondant au système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/1,2-PD/NaOAc après 15 min à 150°C (■) et des références commerciales solides, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (○) et Ru poudre (△). Pour la poudre de Ru, l'intensité a été divisée par 3.

Le spectre présente deux pics à R' = 1,77 Å et R' = 2,26 Å puis plusieurs pics au-dessus de cette valeur. Comme indiqué plus haut dans le paragraphe 2.2.2.1 et dans l'article de Viau *et al.*,[1] le Ru(III) est réduit en solution par le 1,2-PD pour former des NPs de ruthénium métallique. Si l'on compare la TF du spectre EXAFS de la poudre de ruthénium, on observe que le pic principal sur ces TF se situe à R' = 2,37 Å, ce qui est proche de la valeur du deuxième pic observé sur la TF de l'échantillon en fin de réaction (R' = 2,26 Å). Ce pic peut donc être attribué au pic caractéristique de la distance intermétallique Ru-Ru dans le métal et corroborer l'existence de NPs de Ru en solution. En revanche, l'intensité de ce pic est au moins divisée par 6, ce qui correspond sans doute à un nombre moyen de plus proches voisins bien inférieur à celui de 12 attendu pour un échantillon massif de Ru de structure hexagonale compacte.

Le pic à plus courte distance (R' = 1,77 Å) ne correspond pas à la valeur attendue pour une distance Ru-O apparente (R' = 1,57 Å, voir ci-dessus) mais se rapproche des valeurs des liaisons Ru-Cl ($RuCl_3$ hydraté R' = 1,86 Å et $RuCl_3$ anhydre R' = 1,91 Å). Les affinements de la TF de l'échantillon final

ont donc été réalisés dans l'espace des R', sur la gamme R'=1-3 Å, en utilisant ces deux couches et les résultats sont regroupés dans le Tableau II.2 suivant.

Le premier affinement (voir Figure II.12) reproduit assez bien l'allure de la TF du signal EXAFS mais on obtient un facteur de Debye-Waller qui est négatif pour le chemin de diffusion Ru-Cl, ce qui est impossible. Pour s'affranchir de cela, on décide de fixer ce facteur à la même valeur absolue mais d'imposer un signe positif et de réaliser un deuxième affinement. Le facteur d'accord de ce fit R ne s'améliore pas mais la valeur de $\chi^2\nu$ diminue fortement ce qui permet de dire que le fit est sensiblement meilleur.

Tableau II.2. Résultats des simulations[a] des oscillations EXAFS au seuil K du Ru pour le système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/1,2-PD/NaOAc après 15 min à 150°C.

Echantillon	Affinement n°	Couche	R_j/ Å	N_j	σ^2_j	ΔE_0	R/%	$\chi^2\nu$
Ru final	1	Ru-Cl	2,20 *± 0,020*	0,85 *± 0,44*	-0,0011 *± 0,0043*	-10,14 *± 2,26*	3,24	874,6
		Ru-Ru	2,63 *± 0,018*	3,57 *± 1,50*	0,008 *± 0,003*	0,97 *± 2,35*		
	2	Ru-Cl	2,20 *± 0,019*	1,04 *± 0,22*	0,001[b]	-10,46 *± 1,94*	3,57	694,8
		Ru-Ru	2,63 *± 0,014*	3,55 *± 1,31*	0,006 *± 0,002*	1,89 *± 2,14*		

[a] S_0^2 a été fixé à 0,76 en ajustant les données de RuO_2

[b] La valeur de ce paramètre était imposée au cours de l'affinement

On observe donc une distance intermétallique Ru-Ru de 2,63 Å, ce qui est proche des 2,66 Å obtenus par Chakroune *et al.* pour des poudres métalliques isolées à partir du même système.[2] Mais il y a de nombreuses différences entre les deux affinements et les deux séries de valeurs alors que la synthèse est la même :

1) Le nombre de plus proche voisins est de 3,6 dans notre affinement alors qu'il est de 8,2 dans cet article. Il existe une relation forte entre la taille des NPs et ce nombre de plus proches voisins obtenus par EXAFS.[14] Pour un cluster de structure hexagonale compacte, les auteurs de cet article montrent que le nombre de plus proche voisins n_1 obtenu par ajustement de la TF du signal EXAFS doit augmenter avec la taille de la NPs selon l'évolution rapportée dans le Tableau II.3. Pour des NPs sphériques de 1,9 nm de diamètre comme reporté dans l'article de Chakroune *et al.*, le cluster contient 266 atomes environ ce qui correspondrait à un nombre n_1 entre 9,10 et 9,42. Or, dans l'article les particules sont légèrement oxydées et le nombre de plus proches voisins est donc plus faible. Notre fit parait peu réaliste aussi puisque le nombre de voisins est de 4,5 au total ce qui ne peut correspondre à un arrangement hexagonal compact.

2) Les NPs de l'article présentent une légère oxydation comme l'atteste la présence d'une couche de 0,5 oxygène à 2,00 Å. Or ce n'est pas ce que l'on observe dans notre fit, les données avec les chlorure donnant de meilleurs ajustements qu'avec de l'oxygène. Il est important de noter que, dans cet article, les données EXAFS de ces NPs ont été enregistrées sur des poudres lavées et centrifugées alors qu'elles ont été enregistrées directement en

solution dans notre cas. Il est possible que les ions chlorure présents en solution (en quantité molaire trois fois supérieure à celle du ruthénium) viennent s'adsorber à la surface des particules et compléter les insaturations de coordination des atomes de ruthénium de surface. Cette hypothèse est appuyée par des études qui proposent une interaction favorable entre le ruthénium métallique et le chlore.[15]

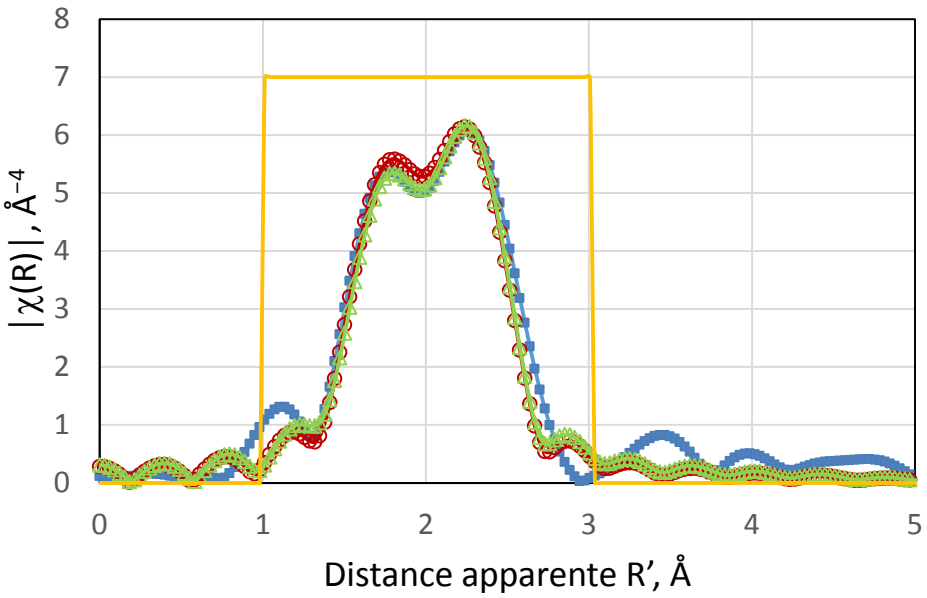


Figure II.12. Comparaison des transformées de Fourier expérimentale (■) et calculées (○,△) des signaux EXAFS obtenus au seuil K du Ru pour le système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/1,2-PD/NaOAc après 15 min à 150°C : premier affinement (○) et second affinement (△).

Tableau II.3. Nombres de coordination pour un cluster de structure hexagonale compacte. Adapté de la référence [14].

N	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
13	5,54	1,85	0,46	2,77	0,92	0,46
26	6,92	2,31	0,54	5,77	1,85	1,85
57	8	3,16	0,91	7,58	4,63	2
89	8,56	3,51	0,97	9,03	5,12	2,76
153	9,10	3,92	1,16	10,12	6,51	3,10
214	9,42	4,09	1,21	11,02	6,84	3,53
323	9,73	4,35	1,33	11,70	7,65	3,73

N : nombre d'atomes du cluster, n_i : nombre théorique moyen de voisins contenus dans la $i^{ème}$ couche.

II.2.3. Conclusion sur le suivi cinétique par SAXS et EXAFS de NPs de Ru préparées à partir du système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/NaOAc/1,2-PD

Le suivi cinétique *ex situ* de la réaction de formation de ces NPs de ruthénium en solution a été réalisé à l'aide des spectroscopies SAXS et EXAFS. Ces deux techniques ont permis d'avoir une vision plus précise de l'évolution du milieu réactionnel au cours de cette synthèse. **Elles montrent toutes deux que la réduction du Ru(III) en Ru(0) s'opère rapidement, environ en 5 minutes**. S'agissant des résultats EXAFS, nous avons tout d'abord mis en évidence que le précurseur $RuCl_3$ hydraté se dissociait en milieu polyol pour former une espèce trivalente de ruthénium entourée d'un octaèdre d'atomes d'oxygène. Il s'agit sans doute d'une espèce moléculaire. A partir de 130 °C, cette espèce moléculaire évolue vers la formation de NPs de ruthénium métallique. A ce stade, la méthode utilisée (prélèvements au cours du temps puis enregistrement du spectre EXAFS sur chacun des aliquots) ne nous a pas permis de mettre en évidence des espèces intermédiaires comme cela aurait pu être le cas sur la ligne ROCK. Nous pouvons donc conclure à une réduction directe du Ru(III) en Ru(0) en moins de 5 min. En fin de réaction, nous retrouvons bien la signature du ruthénium métallique dans la TF du signal EXAFS : il s'agirait de très petits clusters où les atomes de surface sont coordinés à des ions chlorure. Cette description semble encore sujette à caution et les affinements sont encore en cours pour aboutir à une description plus réaliste du milieu réactionnel.

II.3 Stratégies de contrôle de la taille et de la forme de NPs de Ru en milieu 1,2-propanediol

Dans cette thèse, un des objectifs était d'obtenir des nanoparticules anisotropes de Ru de façon à étudier les différences de réactivité des différentes facettes cristallines. Une des stratégies envisagées a été de se servir des nanoparticules décrites précédemment comme germes et d'ajouter ensuite des sels de ruthénium en essayant de rester sous le seuil de la concentration critique de nucléation afin que la réduction des ions ruthénium se fasse à la surface des nanoparticules préformées. Nous avons vu au chapitre I que la variation d'enthalpie associée à l'étape de nucléation était plus faible dans le cas d'une nucléation hétérogène que dans le cas d'une nucléation homogène. Cette procédure a déjà été utilisée pour faire grossir des particules d'or.[16] La structure du ruthénium étant hexagonale, une croissance préférentielle selon l'axe c à partir de germes doit être possible selon les conditions opératoires. Pour ce faire, il est possible d'avoir recours à deux stratégies : i) augmenter la concentration en Ru(III) à iso-température tout en restant sous la concentration critique de nucléation et ii) augmenter la concentration en Ru(III) en diminuant la température de réaction. En effet, la vitesse de nucléation dN/dt s'exprime suivant :[17]

$$\frac{dN}{dt} = Ae^{\left(\frac{-16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 N_A^2 (lnS)^2}\right)} \qquad \text{Éq. II.3}$$

Avec γ, la tension interfaciale solide/solution, V_m le volume du monomère métallique dans le solide, k_B la constante de Boltzmann, T, la température, N_A, la constante d'Avogadro et S, la sursaturation. Diminuer S et T permet donc de réduire considérablement la vitesse de nucléation.

Deux protocoles ont donc été définis. Le premier consiste à préparer d'abord 80 mL d'une solution colloïdale de ruthénium ([Ru] = $3{,}25.10^{-3}$ M) dans le 1,2-PD en présence d'acétate de sodium

([NaOAc] = 10^{-2} M). Après 5 minutes de réaction à 150°C, 20 mL d'une autre solution réactionnelle contenant du chlorure de ruthénium hydraté ($3{,}25.10^{-2}$ M) et de l'acétate de sodium trihydraté (10^{-1} M) dans du 1,2-PD est ajoutée à l'aide d'un pousse-seringue à une vitesse de 2 mL/min afin de maintenir la concentration en ions Ru faible, si possible en-dessous de la concentration critique de nucléation homogène. Le ballon est ensuite maintenu à cette température pendant 15 min puis refroidi à température ambiante. Un deuxième essai a été fait en ajoutant la deuxième solution après avoir abaissé la température à 100 °C.

Les nanoparticules sont récupérées par transfert de phase à l'aide d'une solution de dodécanethiol (2.10^{-2} M) dans du toluène.

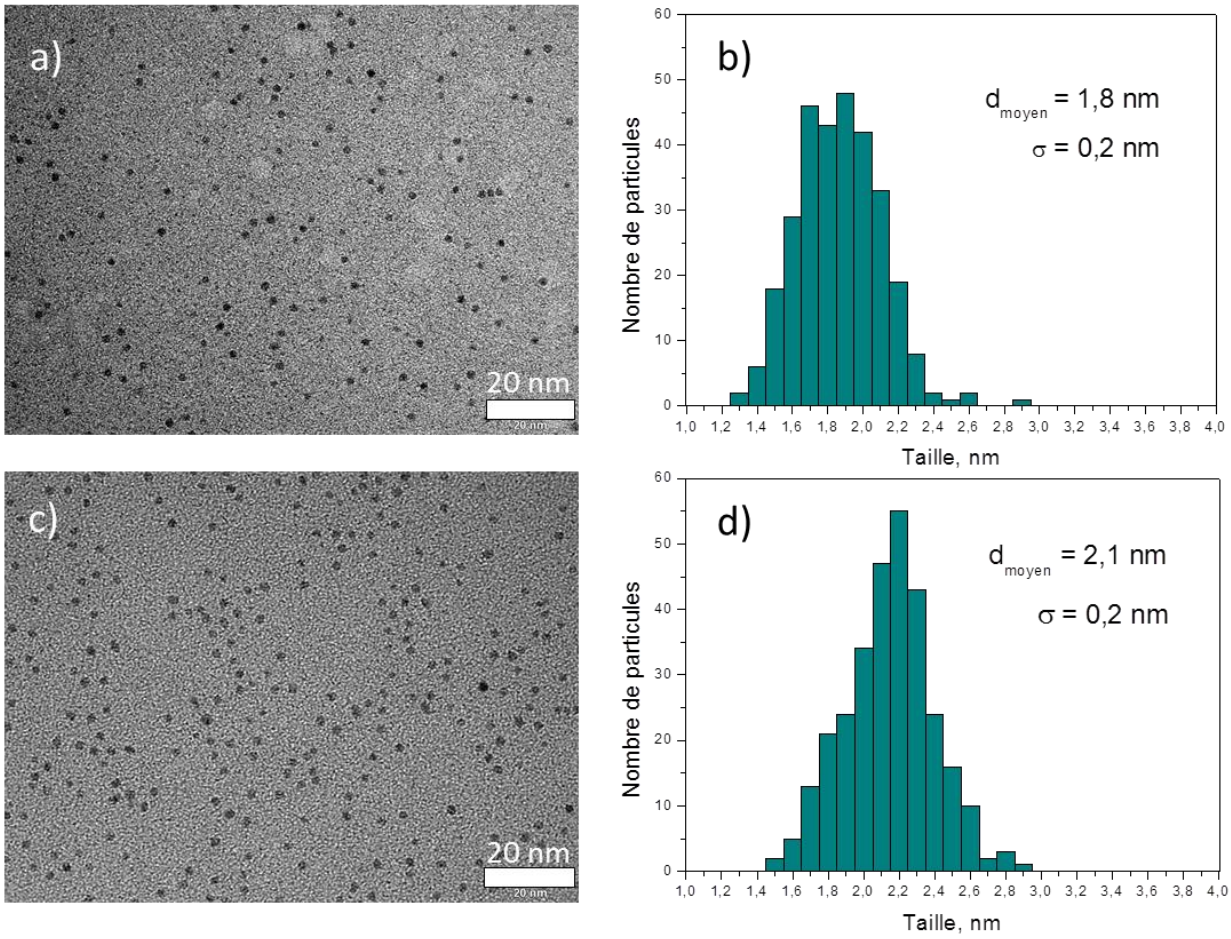


Figure II.13. Images de MET et statistiques des synthèses par injection : à 150 °C (a et b) et à 100 °C (c et d). Les statistiques ont été effectuées sur un échantillonnage de 300 particules.

Les images MET des objets obtenus après injection de chlorure de Ru(III), données sur la Figure II.13, ne montrent aucune différence majeure par rapport à la synthèse de référence, mis à part une très faible différence de taille moyenne, qui n'est pas significative vu l'écart-type mesuré. Il est possible que le débit ait été trop important et que le ruthénium, ajouté par l'intermédiaire de la seringue, ait nucléé directement à côté des particules déjà formées. Une troisième synthèse a été effectuée, avec injection à 100 °C d'une solution 2 fois moins concentrée que précédemment et avec un débit 3 fois plus faible en espérant se placer en-dessous de la sursaturation critique et d'éviter

ainsi la nucléation en solution. Les images des nanoparticules issues de cette synthèse sont montrées sur la Figure II.14. Les particules obtenues sont également sphériques mais leur taille a augmenté de 0,7 nm, soit une augmentation de 30%.

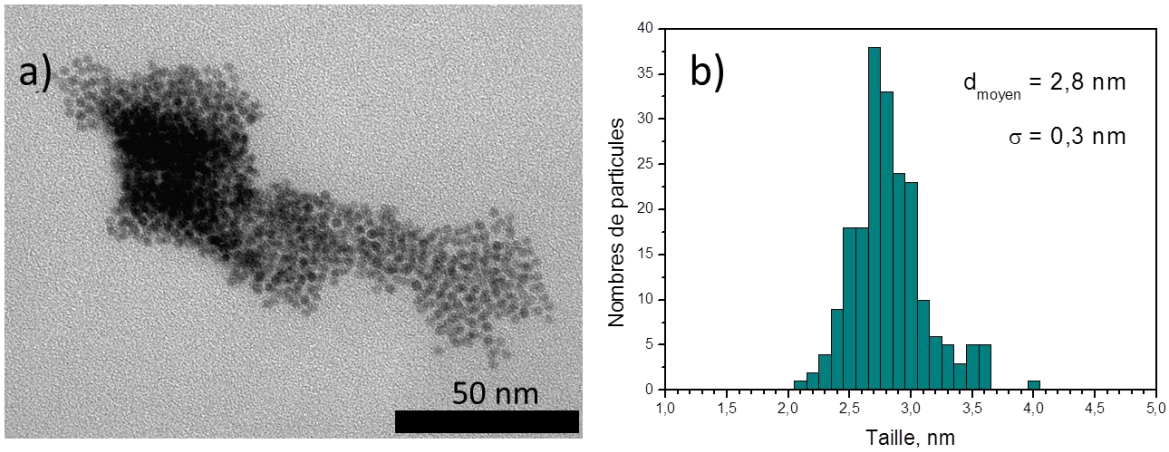


Figure II.14. Image MET des nanoparticules issues de la synthèse par injection à 100°C avec une concentration de la solution injectée 2 fois plus faible et un débit d'injection de 0,7 mL/min.

Cette stratégie qui consiste à faire croître du ruthénium sur des particules pré-formées de même nature ne nous a pas permis d'obtenir des particules anisotropes, peut-être à cause d'une vitesse d'injection trop élevée ou de l'impossibilité de créer de l'anisotropie avec ces réactifs. Cependant, il existe un autre moyen de contrôler la morphologie des nanoparticules : l'utilisation de tensioactifs.

II.3.1 Influence de la présence de ligands coiffants

Une stratégie couramment utilisée pour contrôler la croissance préférentielle de certaines facettes cristallines par rapport à d'autres et pour obtenir ainsi une croissance anisotrope, est l'utilisation d'additifs. En s'adsorbant préférentiellement sur certaines facettes, ils bloquent la croissance selon cette direction.[18,19] Plusieurs additifs ont été testés : des carboxylates et des acides carboxyliques à longue chaîne. Le fait que le ligand soit protoné ou non peut, entres autres, avoir une incidence sur la charge de surface des objets et donc sur leur stabilité. Les carboxylates étant basiques, des essais ont également été faits par ajout d'un acide carboxylique.

II.3.1.1 Synthèse de nanoparticules en présence d'ions carboxylate

La synthèse en présence d'acétate a abouti seulement à des objets isotropes. Récemment, You et Yang ont montré que l'énergie d'adsorption de ligands de surface décroissait quasiment linéairement avec la longueur de la chaîne pour différentes surfaces métalliques.[20] Ainsi, l'utilisation de ligands carboxylate à plus longue chaîne que l'acétate pourrait-elle permettre de conduire à une interaction ligand/surface métallique moins énergétique et favoriser la croissance anisotrope. Deux

carboxylates à longue chaîne ont été retenus : le dodécanoate de sodium, communément appelé laurate de sodium, et l'oléate de potassium. Ce dernier présente une insaturation en position C_9 qui diminue sa flexibilité. Des particules de Ru ont été obtenues en appliquant le même protocole de synthèse que celui décrit précédemment en utilisant un rapport molaire d'acide carboxylique sur Ru de 4. Contrairement aux particules synthétisées en présence d'acétate la poudre peut être récupérée par centrifugation. Après lavage à l'éthanol et à l'acétone puis séchage, quelques milligrammes de poudre sont redispersés dans l'éthanol et une goutte de cette suspension est déposée sur une grille pour analyse en MET. Les images sont présentées sur la Figure II.15**.**

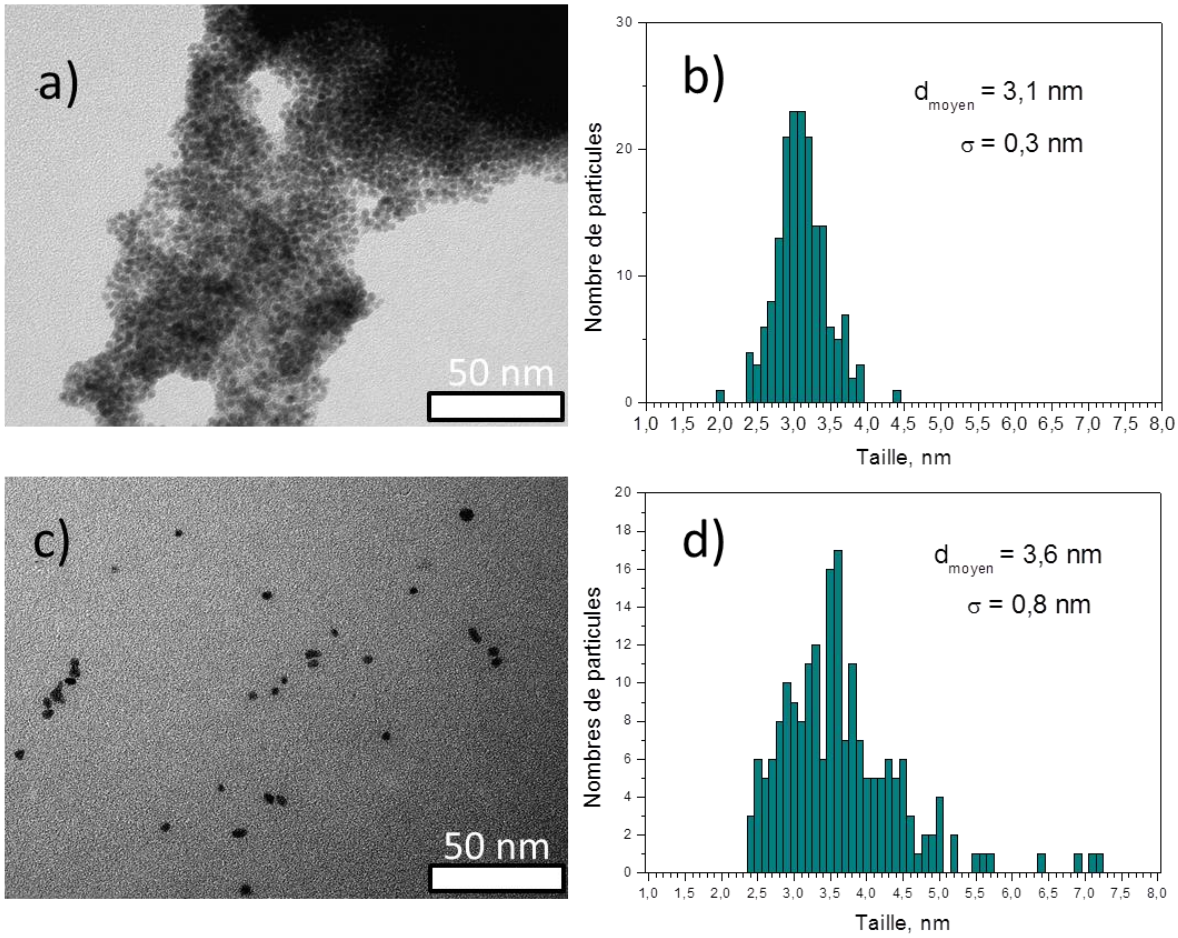


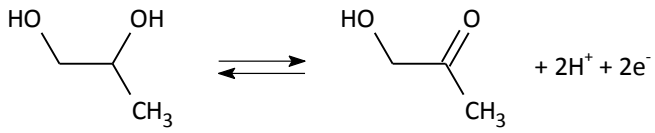
Figure II.15. Images MET et statistiques de la taille des nanoparticules obtenues en présence de laurate (a et b) et d'oléate (c et d) pour un rapport ligand/Ru = 4 mol/mol.

Les nanoparticules obtenues en présence d'ions laurate sont très agrégées tandis que celles synthétisées avec l'oléate de potassium sont bien dispersées. Il semble peu probable que la longueur de la chaîne ou même l'insaturation de l'oléate ait une si grand influence sur l'état d'agrégation. En fait, il sera montré plus loin que les particules qui peuvent sembler agrégées sur la grille MET lorsque de la poudre séchée est redispersée dans de l'éthanol absolu, sont au contraire bien dispersées lorsque les particules sont extraites dans du toluène en présence de dodécanethiol.

Sur la Figure II.15a, on distingue un voile autour des particules. Il est probable que les particules obtenues avec le laurate soient entourées d'une gangue d'ions laurate ou de polyol qui n'a pas été éliminée au lavage. Dans le cas du ligand oléate, certaines particules sont légèrement allongées, probablement en raison de la coalescence de deux particules primaires, alors qu'elles semblent plus sphériques dans le cas du laurate. **L'utilisation d'ions carboxylate à longue chaîne n'a donc pas permis d'obtenir un contrôle morphologique avec les conditions retenues dans ce travail.**

II.3.1.2 Synthèse de nanoparticules de Ru en présence d'acide laurique

La même synthèse a été réalisée en présence d'acide laurique, c'est-à-dire en milieu plus acide. L'influence du rapport R = [acide laurique]/[Ru] et du temps de synthèse sur la morphologie des objets obtenus a été étudiée. Pour cela, les particules obtenues ont été extraites dans une solution de toluène contenant du dodécanethiol, selon la procédure décrite au paragraphe II.2.1.1. Les images obtenues pour des rapports R = 3 et 20 et pour des temps de synthèse de 1 h et 24 h sont données sur la Figure II.16. Une observation rapide des images permet de conclure que les particules obtenues après 1 jour sont plus anisotropes que celles récupérées après 1 h de synthèse, en accord avec la littérature. En effet, dans le chapitre I nous avons vu que les très rares particules anisotropes de Ru avaient été obtenues pour des temps de synthèse longs, sans doute dans des conditions de croissance sous contrôle thermodynamique.[21,22] De même, les particules obtenues avec R = 20 sont plus anisotropes que celles obtenues avec R = 3. En milieu acide, la réaction d'oxydation du 1,2-propanediol est plus difficile, comme l'indique la demi-réaction redox suivante, pour laquelle il est considéré que c'est la fonction alcool secondaire qui est oxydée :



Éq. II.4

Il est donc probable que la capacité réductrice du polyol vis-à-vis des ions Ru^{3+} s'en trouve diminuée. Il est cependant à noter que même les particules obtenues avec R = 3 après 1h ne sont pas vraiment isotropes : il s'agit vraisemblablement de plaquettes, certaines étant posées sur la tranche (voir Figure II.16c.). L'image de MET haute résolution des particules obtenues avec R = 3 et 24 h de temps de réaction présentée en Figure II.16d montre des plans espacés de 2,31 Å, correspondant aux plans $(10\bar{1}0)$ du Ru. Ceci indique que les faces basales de ces plaquettes sont probablement les plans compacts (0001), et que l'axe c du système hexagonal est perpendiculaire à ces plaquettes. Cette morphologie plaquettaire avait déjà été décrite par G. Viau *et al.*[1] pour des nanoparticules de Ru de 4 nm préparées par la méthode décrite au paragraphe II.2.1.1. De même G. Viau *et al.* ont observé l'auto-organisation de particules enrobées de dodécanethiol après transfert dans le toluène conduisant à la formation de super-réseaux de symétrie hexagonale. Sur la Figure II.16b, on peut voir un bel exemple d'une mono-couche, à gauche, et d'une bi-couche, à droite, de nanoparticules. Cet arrangement nécessite une bonne monodispersité des objets, ce qui est le cas ici puisque, pour toutes les particules préparées, $\sigma/\bar{d} \leq 10\%$ (Figure II.17).

La taille moyenne des particules a été évaluée. La distribution en taille est montrée pour les deux rapports et les deux temps de synthèse sur la Figure II.17. Pour R = 3, une taille de 4,7 nm a été évaluée quel que soit le temps de synthèse. Pour R = 20, la taille est du même ordre de grandeur

après 1 h de synthèse. En revanche, elle croît à 6,3 nm après 24 h. Cet accroissement de taille s'accompagne d'une augmentation de l'anisotropie : la face basale apparaît moins régulière.

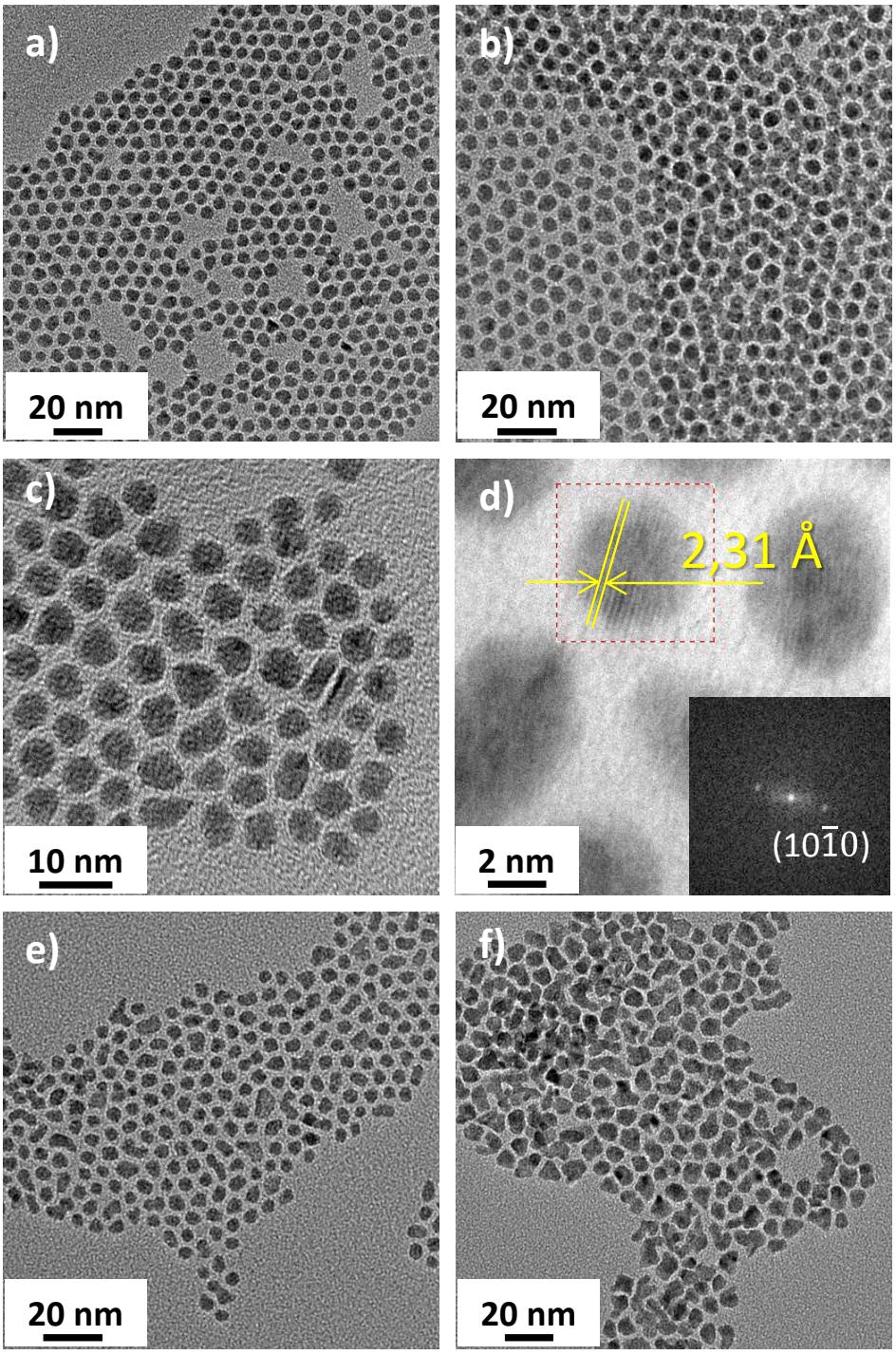


Figure II.16. Images de MET des nanoparticules de Ru obtenues en présence d'acide laurique avec un rapport molaire R = 3 (a-d) ou 20 (e-f) après 1h (a, c, e) ou 24h (b, d, f) de synthèse. c) et d) correspondent à des agrandissements de a) et b). L'encart dans d) correspond à la transformée de Fourier de la zone encadrée en rouge dans d).

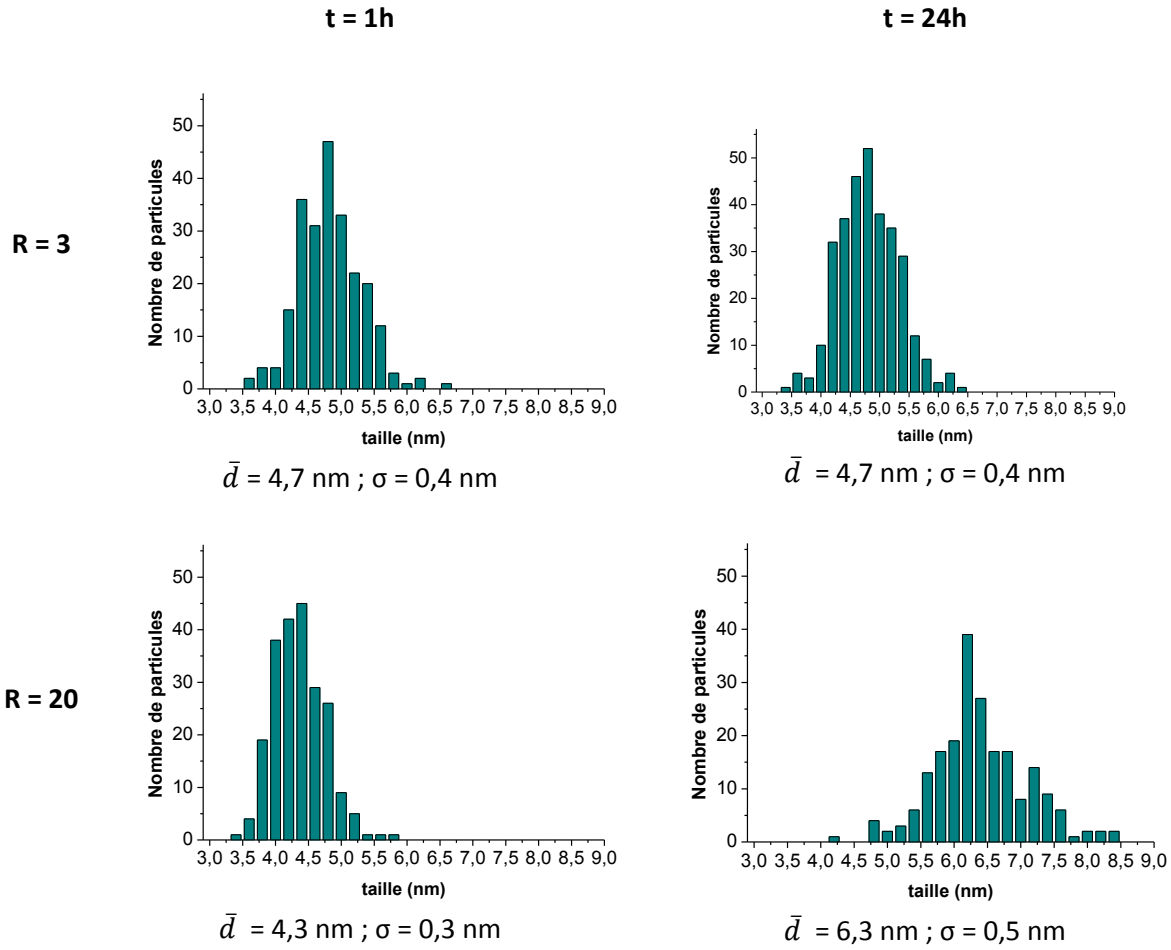


Figure II.17. Distribution en taille des particules obtenues avec l'acide laurique en fonction du rapport R = [acide laurique]/[Ru] et du temps.

II.3.2 Conclusion sur les synthèses dans le 1,2-propanediol

Les synthèses effectuées à partir de $RuCl_3$ dans le 1,2-PD ont conduit à l'obtention de nanoparticules de Ru isotropes bien dispersées d'environ 2 nm de diamètre en présence d'ions acétate, cristallisant avec la structure hexagonale compacte. Cette petite taille s'explique par une nucléation et une croissance rapide des nanoparticules. Une croissance en deux étapes, avec formation d'abord de ces nanoparticules puis croissance de Ru à leur surface n'a pas permis d'obtenir des particules anisotropes. Une autre approche a consisté à utiliser des ligands à chaînes longues, de type carboxylate ou amine, et de faire varier le pH selon l'utilisation du ligand sous sa forme acide ou basique. Une variation de la forme des particules a été obtenue avec l'utilisation d'acide laurique : des plaquettes ont ainsi pu être synthétisées. Le caractère réducteur du polyol diminuant en milieu acide, il est probable que cette anisotropie, qui n'est pas observée en présence de laurate de sodium, soit due à un ralentissement de la vitesse de réduction. D'ailleurs, il a déjà été souligné dans le chapitre I que les rares exemples de particules anisotropes de Ru avaient été obtenus après des temps de synthèse très longs (par exemple 72 h pour les nanosabliers obtenus par Watt *et al.*).[22]

II.4 Synthèse de nanoparticules de ruthénium à partir d'acétylacétonate de Ru(III)

Au vu des conclusions précédentes, nous avons décidé de modifier profondément le mode opératoire de la synthèse pour réduire la cinétique de réduction des ions Ru^{3+}. Pour ce faire, nous pouvons agir sur trois paramètres : i) la nature du complexe de Ru(III), ii) la nature du polyol et iii) la nature de l'agent coiffant. A priori, il faudrait essayer de trouver des conditions moins réductrices permettant d'accéder à un meilleur contrôle de l'étape de croissance. S'agissant du polyol, nous avons vu au chapitre I que Biacchi et Schaak ont montré des différences de comportement notables entre polyols par électrochimie : le triéthylèneglycol s'avère ainsi beaucoup moins réducteur que l'éthylèneglycol ou le diéthylèneglycol.[23] C'est ce solvant que nous avons donc choisi dans la suite. De la même façon, les amines sont de moins bons ligands que les acides carboxyliques et les carboxylates pour les surfaces métalliques.[24] Elles sont donc moins liées à la surface métallique, ce qui peut permettre une incorporation plus aisée des monomères métalliques. En revanche, les amines sont de très bons complexant du Ru^{3+}.C'est le ligand oleylamine qui a été mis en œuvre dans cette partie. On espère ainsi contrôler la réduction du Ru^{3+} en Ru métallique grâce à ces ligands. Enfin, plutôt que d'utiliser du chlorure de ruthénium hydraté dont la structure est mal définie, nous avons dans cette partie mis en œuvre le complexe $Ru(acac)_3$ dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal.[25]

Deux protocoles différents ont été utilisés, l'un incluant un palier de température à une température intermédiaire, l'autre en chauffant directement à la température de consigne. Qui plus est, nous avons également utilisé soit un chauffage convectif classique, soit un réacteur micro-ondes qui permet de travailler avec des rampes de montée en température très élevées qui ne peuvent pas être obtenues avec un dispositif de chauffage conventionnel.

II.4.1 Chauffage convectif

II.4.1.1 Protocoles de synthèse

II.4.1.1.1 Sans palier de température

129,5 mg de $Ru(acac)_3$ ($3{,}25.10^{-3}$ M) sont dissous dans 100 mL de triéthylène glycol (TEG) en présence de 430 µL (13.10^{-3} M) d'oleylamine. Ceci correspond à un rapport R = [oleylamine]/[Ru] = 4. La solution est chauffée sous agitation à 210°C pendant la durée voulue. La couleur du mélange réactionnel passe du rouge, à température ambiante, au marron foncé puis au noir au cours du chauffage, signe de la réduction du Ru. La poudre est ensuite récupérée par centrifugation à 22 000 rpm pendant 15 min et lavée 3 fois à l'éthanol absolu avant d'être séchée à 50°C à l'étuve.

II.4.1.1.2 Avec palier de température

Une alternative a consisté à faire un palier à 160 °C pendant une nuit sous agitation avant de chauffer à 210°C. La solution, initialement rouge, devient orange lors de ce palier, puis noire lorsque la température est élevée à 210 °C, température finale de la réaction.

II.4.1.2 Influence du palier de température

Les particules obtenues après 24h à 210 °C selon les deux protocoles, avec et sans palier de température, ont été comparées par MET. Les images, données sur la Figure II.18b, montrent que les particules obtenues sans le palier de température sont de petite taille ($\bar{d}$ = 2,1 nm ; σ/d = 10%) et plutôt isotropes tandis que celles avec le palier sont globalement plus grosses et présentent des morphologies différentes, dont des triangles. La synthèse réalisée avec un palier en température à 160°C permet d'obtenir des particules non isotropes, notamment des particules triangulaires, présentant parfois des coins tronqués. Il est difficile de savoir si ces triangles sont tronqués car leur formation est incomplète ou s'ils sont rongés à leur extrémité en raison de la faible coordination des atomes. Ce type de particule n'a été obtenu que par Yin et al.[21] Ces objets ne peuvent être obtenus que grâce à ce palier en température comme il est montré sur la Figure II.18a.

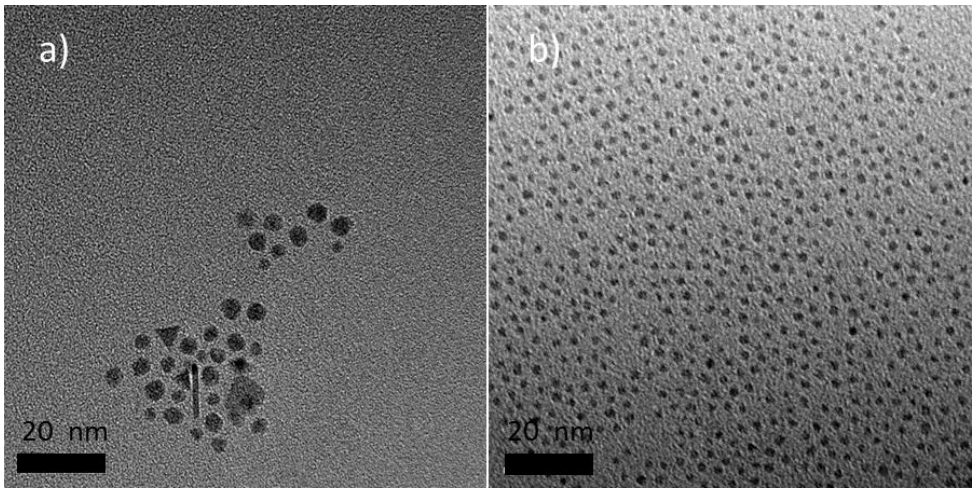


Figure II.18. Images de MET des nanoparticules de Ru obtenues après 24 h à 210 °C a) avec palier et b) sans palier à 160°C.

La structure des objets a été analysée par diffraction des rayons X (Figure II.19). Le diffractogramme des nanoparticules obtenues sans palier montre des pics très larges, en accord avec la petite taille de particules observées par MET, mais qui rendent difficile son analyse. Celui des nanoparticules avec le palier en température montre des pics plus fins, en accord avec un accroissement de la taille ; il indique également la présence de deux phases, la phase cubique et la phase hexagonale. Les diffractogrammes des nanoparticules ont été analysés avec le logiciel MAUD.[26] Un mélange de 60 % de phase CFC et 40 % de phase hexagonale a été trouvé pour la synthèse avec le palier de température après 24h de chauffage.

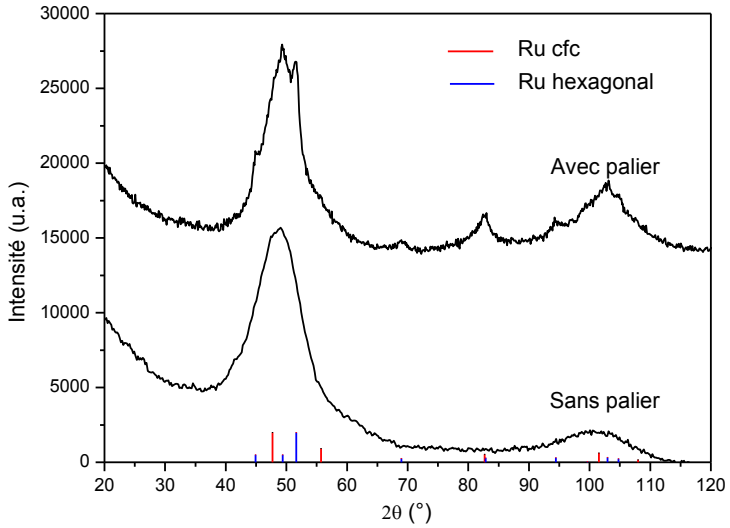


Figure II.19. Diffractogrammes des nanoparticules obtenues avec et sans palier en température à 160°C.

Il est à noter que, jusqu'à présent, toutes les particules de ruthénium synthétisées avaient une structure hexagonale, la phase thermodynamiquement stable pour ce métal. Cependant, Kusada

et al.[27] ont récemment rapporté l'obtention de nanoparticules de Ru de structure cfc en chauffant à 200 °C (sans palier intermédiaire de température) pendant 3 h une solution de $Ru(acac)_3$ dans le TEG en présence de PVP. Dans ce cas, 100 % des particules avaient une structure cfc.

Sachant que la structure cfc n'est pas la phase thermodynamiquement stable du Ru et que nous avons obtenu un mélange des phases cubique et hexagonale, nous avons décidé d'étudier l'influence du temps de synthèse sur la proportion respective des deux structures, et son impact éventuel sur la morphologie.

II.4.1.3 Evolution des NPs en fonction du temps de synthèse

L'influence du temps de synthèse à 210 °C a été étudiée pour le protocole incluant un palier à 160°C puisqu'il permet d'obtenir partiellement la structure cfc et conduit à des objets anisotropes. Le temps de palier intermédiaire à 160 °C reste inchangé (une nuit) ; seul le temps du palier final à 210 °C est modifié. Des temps de synthèse de 1 h, 24 h et 72 h à 210°C ont été considérés. Les diffractogrammes présentés proviennent d'échantillons différents car il nous a été impossible de récupérer suffisamment de poudre lors des prélèvements de la solution. En revanche, les clichés de microscopie présentés par la suite correspondent aux particules d'une même synthèse.

La structure des nanoparticules après 1 h correspond à la phase cubique métastable du Ru qui évolue au cours du temps de synthèse à 210 °C vers la phase hexagonale (voir Figure II.20). Une analyse Rietveld avec le logiciel HighScore Plus de la firme Panalytical a permis de déterminer les proportions relatives de chacune des phases. Elles sont données dans le Tableau II.4. Après 24 h de réaction, la proportion de phase hexagonale devient égale à 63 % puis à 75 % au bout de 72 h. Ce résultat pouvait être attendu, la phase hexagonale étant la phase thermodynamiquement stable du Ru.

Tableau II.4. Evolution de la proportion de phase cubique faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hc) des nanoparticules de Ru en fonction du temps de synthèse à 210°C obtenue par affinement Rietveld grâce au logiciel Highscore Plus.

Temps de synthèse à 210°C, h	% cfc[a]	% hc[a]
1	100	0
24	37	63
72	25	75

[a] arrondi à l'entier. Les pourcentages sont des pourcentages massiques.

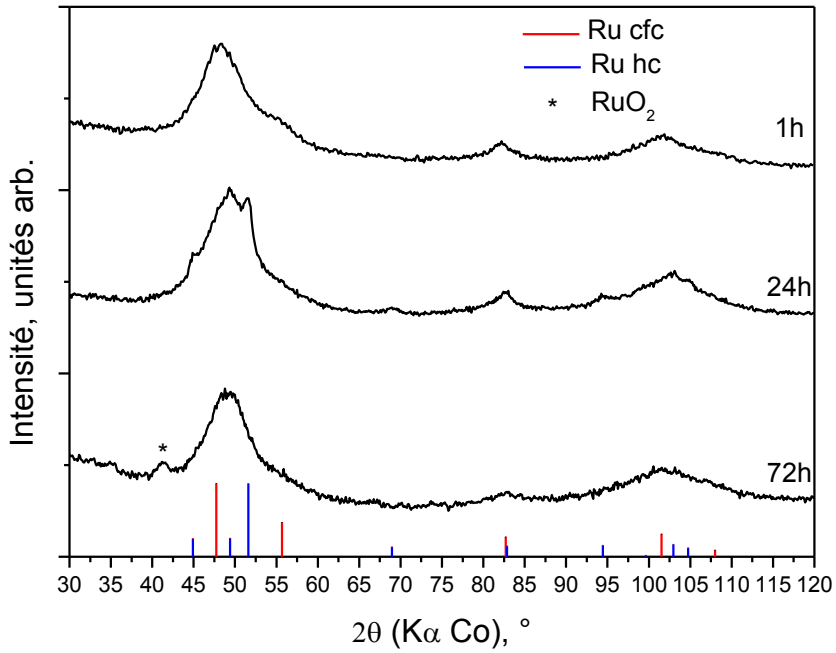


Figure II.20. Diffractogrammes des nanoparticules de Ru obtenues avec un palier de température à 160°C et un temps de synthèse à 210°C pendant 1h, 24h et 72h.

La forme des objets, visible sur la Figure II.21, ne semble pas beaucoup évoluer entre 1h et 24h. Les particules sont majoritairement sphériques avec quelques particules triangulaires. Il est difficile d'estimer, à première vue, la proportion de ces particules triangulaires vis-à-vis des objets isotropes.

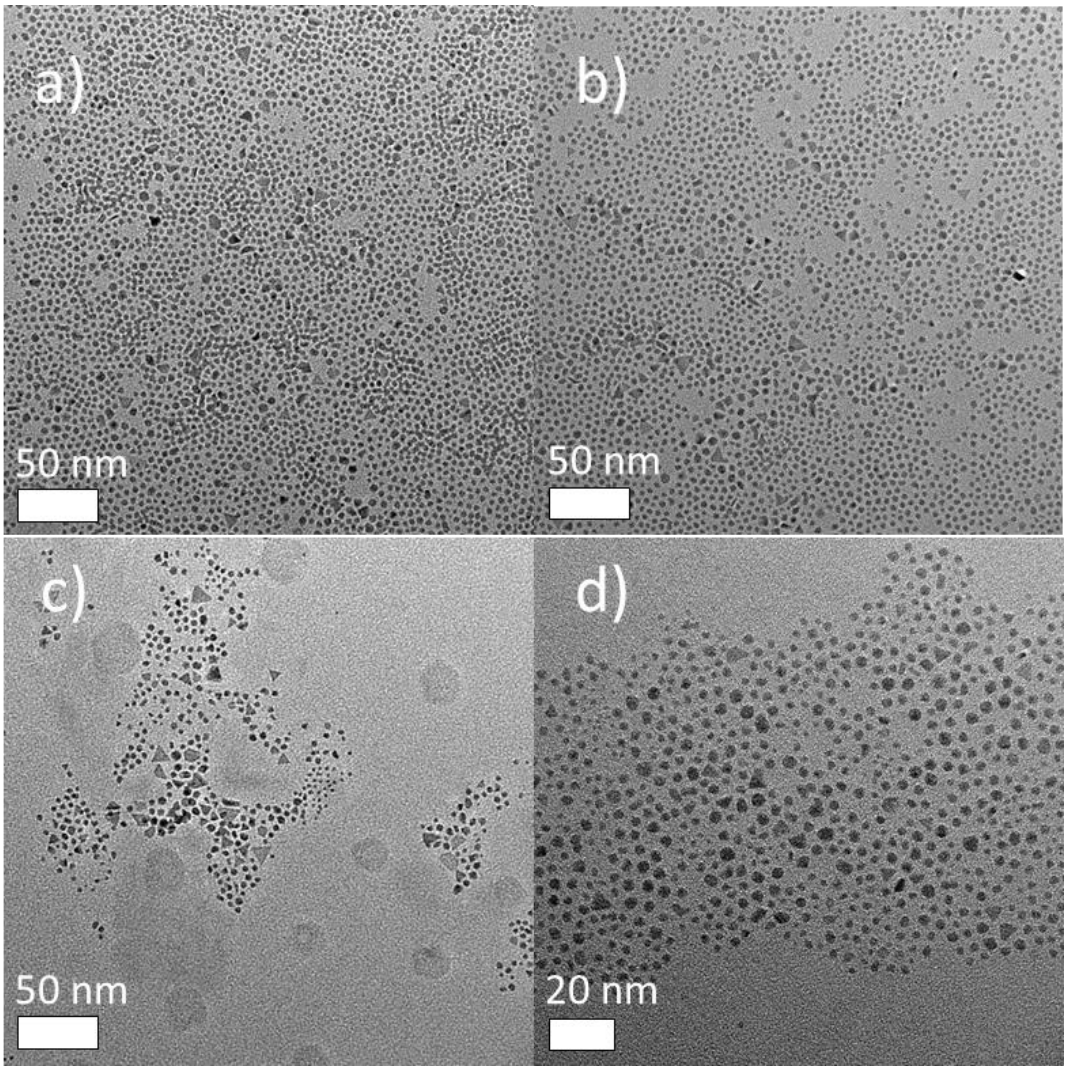


Figure II.21. Images MET des nanoparticules de Ru obtenues avec un palier de température à 160°C et un temps de synthèse à 210°C pendant (a) 1h, (b) 7h, (c) 24h et (d) 72h.

II.4.1.4 Caractérisation de la solution lors du palier à 160°C

Nous avons vu que le palier à 160°C était primordial pour le contrôle de la structure et la morphologie des nanoparticules. Lors de ce palier, la couleur de la solution passe du rouge au jaune orangé. Deux explications pourraient expliquer ce changement de coloration : (i) la formation d'un complexe entre les ions ruthénium dont la nature reste à définir ou (ii) la formation de germes. Pour trancher entre ces deux hypothèses, des analyses SAXS ont d'abord effectuées à l'aide du module SAXS dont est équipé la diffractomètre Empyrean de la plateforme de RX de l'Université Paris Diderot. Malheureusement, seuls des objets dont la taille est supérieure à environ 3 nm peuvent être détectés avec cet équipement et dans notre cas, les analyses n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de nano-objets. Cela ne veut pas dire que des clusters de Ru de très petite taille ou des *nuclei* ne se sont pas formés. Des analyses doivent être effectuées sur un appareil permettant d'aller à plus grands angles. Nous avons donc entrepris d'analyser la solution obtenue après le palier à 160°C par spectroscopie UV-visible.

Les résultats sont présentés sur la Figure II.22. Le spectre d'une solution d'oleylamine dans le TEG ne montre, à part les bandes de vibration du solvant, aucun signal dans la gamme 200 – 800 nm, indiquant que l'amine n'absorbe pas dans ce domaine de longueurs d'ondes (Figure II.22a et b). Le spectre de $Ru(acac)_3$ dans le TEG est donné Figure II.22c. Il montre trois transitions caractéristiques à 271, 349 et 506 nm correspondant respectivement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand acac et à deux transitions de transfert de charge métal-ligand (ceci est discuté en détails dans le chapitre IV). Pour le système impliquant à la fois l'amine et $Ru(acac)_3$, i.e. avant le palier à 160°C, les mêmes pics sont observés mais d'intensité moindre (Figure II.22d). Ceci pourrait s'expliquer par la coordination de l'oleylamine sur les deux positions apicales du Ru(III), comme ce qui a été rapporté avec l'éthanol,[28] conduisant à une modification de la densité électronique sur le métal (l'amine est un ligand σ donneur).

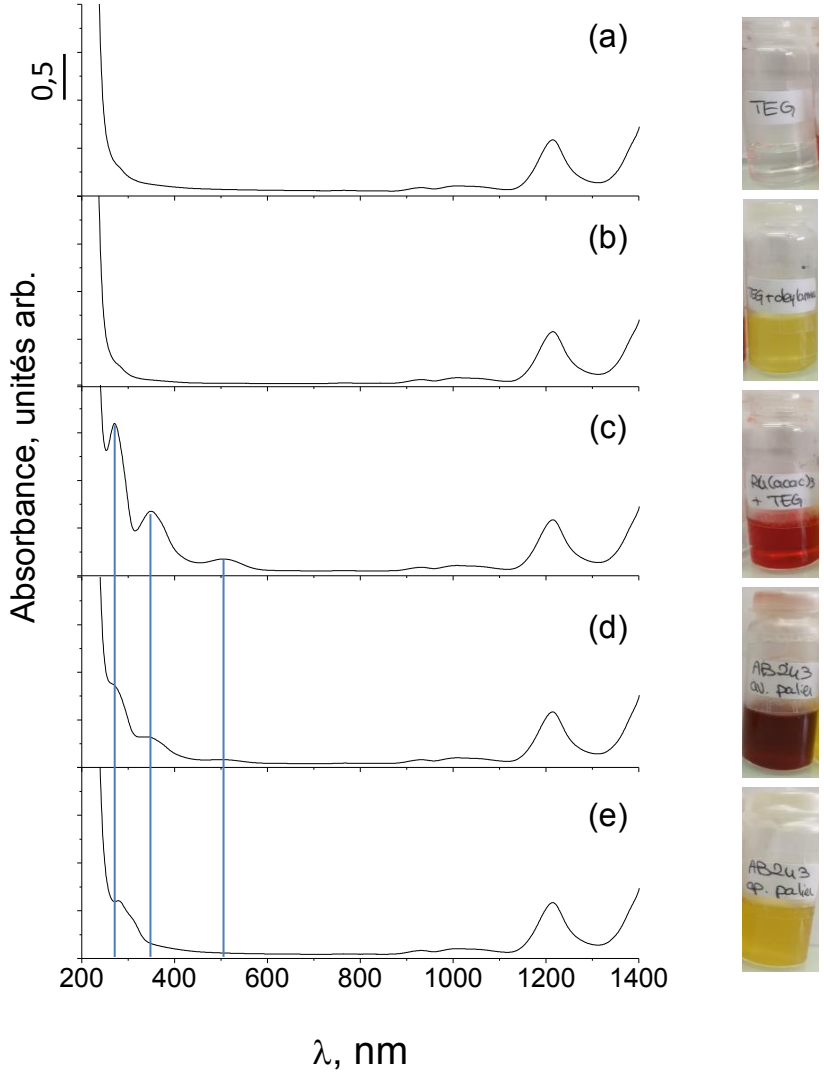


Figure II.22. Spectres UV-vis-PIR : (a) du TEG pur, (b) d'une solution d'oleylamine (13 mM) dans le TEG, (c) d'une solution de $Ru(acac)_3$ (3,25 mM) dans le TEG, (d) d'une solution de $Ru(acac)_3$ (3,25 mM) et d'oleylamine (13 mM) dans le TEG avant palier à 160°C et (e) de cette solution après un palier d'une nuit à 160 °C. Pour l'enregistrement de ces spectres, les solutions ont été diluées 100 fois et un trajet optique de l = 1 cm a été utilisé. Droite : photos correspondantes aux différentes solutions.

Le spectre obtenu après le palier d'une nuit à 160 °C (Figure II.22e) est quant à lui assez différent de ce qui est obtenu avant palier : les trois transitions du précurseur $Ru(acac)_3$ ne sont plus visibles en accord avec le changement de couleur observé et seule une transition électronique assez mal définie est observée vers 280 nm ainsi qu'un épaulement à 308 nm. La première pourrait être attribuée au ligand acac, libre ou lié. Il est plus difficile d'attribuer l'épaulement observé, mais ces données montrent indubitablement une évolution du complexe tris(acac) initial, dont la nature reste à définir. Des mesures EXAFS au seuil K du Ru pourraient permettre d'y voir plus clair. Des essais de recristallisation ont également été entrepris à partir de la solution réactionnelle traitée à 160°C pendant une nuit et ramenée à température ambiante afin d'obtenir des mono cristaux permettant une analyse par diffraction des rayons X, mais n'ont pour le moment pas aboutis.

II.4.2 Synthèse assistée par micro-ondes

Les synthèses réalisées avec un chauffage par convection ont montré des résultats intéressants, avec l'obtention de triangles et une variation des teneurs en phases cfc et hc avec le temps de synthèse. Cependant, les temps de synthèses sont assez longs. De plus, la transformation de phase cristalline n'est pas complète après 3 jours alors que la morphologie des particules se détériore partiellement. Une solution est d'utiliser un chauffage micro-onde pour le processus de maturation.

Le protocole en deux étapes a été conservé, la première étant identique à celle présentée au paragraphe précédent : la solution de $Ru(acac)_3$ et d'oleylamine dans le triéthylèneglycol est chauffée en ballon, avec un chauffage convectif. Elle est laissée 1 nuit sous agitation à 160°C. Après refroidissement de cette solution, celle-ci est transférée dans des réacteurs fermés qui sont ensuite placés dans un four micro-onde multimode de type Synthos 3000 de chez Anton Paar, opérant à 2,45 GHz. La réaction est alors poursuivie en chauffant le mélange réactionnel à 210°C sous irradiation micro-ondes avec une rampe de 8°C/min pendant 5 h sous agitation magnétique.

La forme des particules obtenues, visible sur la Figure II.23a, ressemble plus à la synthèse réalisée par chauffage convectif sans palier qu'avec palier : les particules ont une forme plutôt isotrope et les triangles ne sont pas observés.

Une alternative a consisté à ajouter des réactifs après le palier à 160°C, à froid, au moment du transfert dans les réacteurs micro-onde. La Figure II.23b montre la forme des objets obtenus en ajoutant 1 équivalent de $Ru(acac)_3$ (c'est-à-dire en ajoutant une quantité équivalente à celle déjà présente dans le ballon) et les Figure II.23c-d la forme de ceux obtenus par addition de 3 équivalents molaires d'acétate de Ru par rapport au Ru initial. Dans le premier cas, les plaquettes triangulaires déjà observées semblent être présentes en plus grande quantité qu'avec le chauffage convectif. L'ajout d'acétate de sodium supplémentaire après le palier a, quant à lui, permis d'obtenir des particules penta-maclées de formes pentagonales dont les faces sont des plans (111) de la structure cubique faces centrées du Ru comme le montre la transformée de Fourier de la particule en insert de la Figure II.23c. Ces objets ont déjà été rapportés dans la littérature pour des systèmes synthétiques analogues, mais en utilisant la PVP comme agent stabilisant.[27] Avec notre système, la proportion de ces objets est faible, tout comme dans la synthèse de Kusada et al.,[27] et, malheureusement assez inégale d'une synthèse à l'autre ; la majorité étant des particules sphériques de plus petite taille comme on peut le voir en Figure II.21d. De plus d'une synthèse à l'autre, la taille de ces objets n'est

pas identique. Des études supplémentaires doivent être menées afin de comprendre le mécanisme de formation de ces objets.

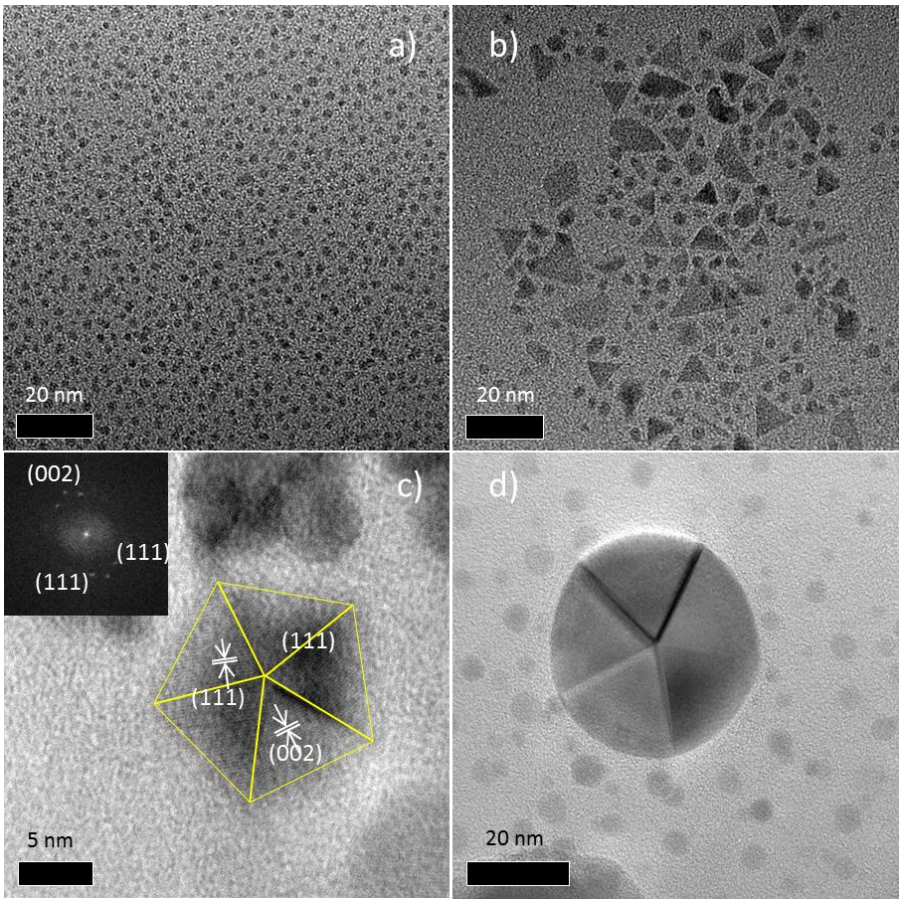


Figure II.23. Images de MET des nanoparticules obtenues par synthèse micro-ondes à partir d'une solution de $Ru(acac)_3$ et d'oleylamine dans le TEG murie une nuit à 160°C sans autre additif (a) ou avec ajout ultérieur de $Ru(acac)_3$ supplémentaire (b) ou d'acétate de sodium (c et d).

II.5 Conclusion

La synthèse de nanoparticules de Ru de forme contrôlée est un véritable défi à l'heure actuelle. Nous avons fait le choix de considérer tout d'abord une synthèse développée précédemment dans notre laboratoire impliquant la réduction de $RuCl_3$ par le 1,2-propanediol en présence d'acétate de sodium. Cette synthèse conduit à l'obtention de particules isotropes d'environ 2 nm. L'étude de la cinétique de nucléation/croissance par SAXS et XAS a permis d'établir que la réduction se faisait en quelques minutes. Avec cette constatation et nous basant sur la littérature montrant que les exemples de particules anisotropes de Ru étaient obtenus avec des cinétiques de réduction lentes (voir chapitre I), notre stratégie a été de tenter de réduire cette cinétique. L'utilisation de ligands à chaîne longue (carboxylates, acides carboxyliques) a permis d'obtenir des particules légèrement anisotropes : des plaquettes plutôt monodisperses dont la taille moyenne est comprise entre 4 et 6 nm avec l'acide oléique. L'examen des données de la littérature montre que de tels objets ne sont pas si fréquents.

Dans un deuxième temps, nous avons décidé de changer totalement le protocole et d'utiliser une amine à longue chaîne comme stabilisant. Dans ce cas, les objets sont obtenus par réduction de $Ru(acac)_3$ dans un milieu triéthylèneglycol en présence d'oleylamine. L'introduction d'une étape intermédiaire pendant la synthèse a permis l'obtention d'un mélange de particules isotropes et de plaquettes triangulaires. Les analyses UV-vis-PIR ont montré la transformation du précurseur $Ru(acac)_3$, mais il sera nécessaire d'avoir recours à la spectroscopie EXAFS pour caractériser les espèces formées. La phase cfc est obtenue dans un premier temps et elle évolue vers la phase hc au cours du temps. Une synthèse sous irradiation micro-ondes et l'ajout d'acétate de sodium a permis d'obtenir des objets de forme triangulaire ainsi que des particules sous forme de bipyramides à base pentagonale, morphologies rarement rencontrées avec le ruthénium. Cependant, ceux-ci ne constituent pas la majorité de l'échantillon et des efforts doivent encore être fournis pour mieux comprendre ce système.

Dans le chapitre I, nous avons discuté du fait que des activités catalytiques accrues pouvaient être observées dans des particules bimétalliques. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, nous avons cherché à synthétiser des alliages de Ru avec du Co. En effet, le Co est également un bon catalyseur pour la réaction de déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène qui nous intéresse et c'est un métal ferromagnétique, permettant une récupération aisée à l'aide d'un simple aimant permanent. En outre, notre équipe a développé depuis plusieurs années la synthèse de nano-bâtonnets de Co et a montré que la présence de Ru à leur surface améliorait leur stabilité catalytique.[29]

Références du Chapitre II

1 G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 2003, 486–494.
2 N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain and F. Fiévet, *Langmuir*, 2005, **21**, 6788–6796.
3 N. Bedford, C. Dablemont, G. Viau, P. Chupas and V. Petkov, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18214–18219.
4 M. Pousthomis, E. Anagnostopoulou, I. Panagiotopoulos, R. Boubekri, W. Fang, F. Ott, K. A. Atmane, J. Y. Piquemal, L. M. Lacroix and G. Viau, *Nano Res.*, 2015, **8**, 2231–2241.
5 P. Lara, K. Philippot and B. Chaudret, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 28–45.
6 O. Taché, S. Rouzière, P. Joly, M. Amara, B. Fleury, A. Thill, P. Launois, O. Spalla and B. Abécassis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2016, **49**, 1624–1631.
7 B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 2005, **12**, 537–541.
8 M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 2001, **8**, 96–100.
9 J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **72**, 621–654.
10 A. Lebedeva, B. L. Albuquerque, J. B. Domingos, J. F. Lamonier, J. M. Giraudon, P. Lecante, A. Denicourt-Nowicki and A. Roucoux, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 4141–4151.
11 K. Yamaguchi, T. Koike, J. W. Kim, Y. Ogasawara and N. Mizuno, *Chem. - A Eur. J.*, 2008, **14**, 11480–11487.
12 J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3855–3864.
13 J. Canivet, B. Therrien and G. Süss-Fink, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2005, **61**, m1090–m1091.
14 D. Glasner and A. I. Frenkel, *AIP Conf. Proc.*, 2007, **882**, 746–748.
15 G. Horányi and E. M. Rizmayer, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **181**, 199–208.
16 N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2313–2322.
17 S. G. Kwon and T. Hyeon, *Small*, 2011, **7**, 2685–2702.
18 Y. Xia, X. Xia and H. C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7947–7966.
19 Z. Niu and Y. Li, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 72–83.
20 H. You, W. Wang and S. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 19035–19040.
21 A. X. Yin, W. C. Liu, J. Ke, W. Zhu, J. Gu, Y. W. Zhang and C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 20479–20489.
22 J. Watt, C. Yu, S. L. Y. Chang, S. Cheong and R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 606–609.
23 A. J. Biacchi and R. E. Schaak, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8089–8099.
24 C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerwerg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica and K. Philippot, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3374–3401.
25 G. Kung-Jou Chao, R. L. Sime and R. J. Sime, *Acta Cryst.*, 1973, **B29**, 2845–2849.
26 L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari and J. Ricote, *Thin Solid Films*, 2004, **450**, 34–41.
27 K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5493–5496.
28 V. D. Vreshch, J. H. Yang, H. Zhang, A. S. Filatov and E. V. Dikarev, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8430–8434.
29 A. Viola, M. Peboscq, J. Peron, M. Giraud, L. Sicard, R. K. Ramamoorthy, B. Azeredo, S. Nowak, P. Decorse, G. Viau and J. Y. Piquemal, *Catal. Today*, 2019, **333**, 97–104.

Chapitre III

Elaboration de nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x} par chimie douce

Sommaire du chapitre III

III.1 Introduction 103

III.2 Réductibilité des précurseurs de Co(II) et de Ru(III) dans le butane-1,2-diol et l'octan-1-ol. 103

III.2.1 Potentialités réductrices du BEG et de l'octan-1-ol : apport de l'électrochimie. 103

III.2.2 Réductibilité des précurseurs 105

III.3 Synthèse de nanoparticules de $Co_{80}Ru_{20}$ 107

III.3.1 Protocole de synthèse 107

III.3.2 Influence du solvant et des précurseurs pour la synthèse des alliages $Co_{80}Ru_{20}$ 108

III.3.2.1 Synthèses dans le 1,2-butanediol 108

III.3.2.2 Synthèses dans l'octan-1-ol 110

III.3.3 Bilan sur les particules de $Co_{80}Ru_{20}$ préparées dans l'octan-1-ol. 119

III.4 Elaboration d'alliages Co_xRu_{100-x} : variation de la composition 119

III.4.1 Analyses de microscopie électronique en transmission et cartographies EDX... 119

III.4.2 Analyses par diffraction des rayons X sur poudre 122

III.4.3 Analyses de la composition chimique et de surface des nanoparticules bimétalliques 124

III.4.3.1 Spectroscopie de fluorescence X 124

III.4.3.2 Analyses thermo-gravimétriques et thermo-différentielles couplées à la spectrométrie infrarouge et à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. 125

III.4.3.3 Analyses chimiques 126

III.4.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X 126

III.4.3.5 Spectrométrie infrarouge 129

III.4.4 Détermination des surfaces spécifiques des échantillons 131

III.4.4.1 Physisorption du diazote à 77 K 131

III.4.4.2 Mesures SAXS 133

III.4.5 Mesures magnétiques 134

III.5 Conclusion 136

Références du chapitre III 138

III.1 Introduction

Les résultats concernant la synthèse d'alliages de Co_xRu_{100-x} sont présentés dans cette partie. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il y a assez peu d'études rapportant la formation d'alliages de ce type et encore moins lorsqu'il s'agit de particules non supportées. Ce chapitre constitue donc une première approche de la synthèse de nanoparticules de Co_xRu_{100-x} par réduction de sels métalliques en milieu (poly)alcool.

Les choix effectués au niveau du protocole de synthèse sont le fruit d'une approche réfléchie du système, qui est présentée dans ce chapitre. La synthèse d'alliages bimétalliques est en effet plus complexe que la synthèse de nanoparticules monométalliques car il s'agit *a priori* de trouver les conditions permettant de s'assurer de la précipitation conjointe des deux éléments de l'alliage et d'éviter la précipitation d'un métal avant l'autre.

III.2 Réductibilité des précurseurs de Co(II) et de Ru(III) dans le butane-1,2-diol et l'octan-1-ol.

Le butane-1,2-diol (BEG) est un solvant largement utilisé dans l'équipe ces dernières années. Son utilisation a conduit à la préparation de particules bien isolées de $Co_{80}Ni_{20}$ ou de Co pur.[1–3] Tout comme le BEG, l'octan-1-ol est un solvant réducteur communément utilisé pour la synthèse de NPs métalliques.[4] Le BEG et l'octan-1-ol ont été sélectionnés comme solvants pour la synthèse de nanoparticules d'alliages Co_xRu_{100-x}. En effet, étant respectivement un di- et un mono-alcool, ces deux solvants doivent bien entendu posséder des potentialités réductrices différentes qui permettent d'envisager diverses conditions de nucléation pour nos synthèses. Nous avons donc d'abord entrepris une étude préliminaire par voltamétrie à balayage linéaire afin de caractériser les propriétés redox de ces solvants. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.2.1 Potentialités réductrices du BEG et de l'octan-1-ol : apport de l'électrochimie

Il y a étonnamment assez peu d'études menées en électrochimie afin de déterminer les potentialités réductrices des différents polyols généralement employés en synthèse de particules métalliques. Citons les travaux de Bonet *et al.* qui ont déterminé les potentiels de réduction de différents sels de métaux nobles dans l'éthylèneglycol (EG).[5] Avec les conditions retenues, l'oxydation de l'EG débute à des potentiels plus positifs que ceux correspondant à la réduction des métaux, suggérant que l'EG ne devrait pas pouvoir les réduire. Pourtant, il est possible de préparer de fines particules d'or ou d'argent à température ambiante dans ce solvant. Cette apparente contradiction a été expliquée en considérant que le potentiel mesuré est en fait la somme du potentiel thermodynamique et d'une surtension qui peut être importante. En outre, la barrière d'énergie à franchir pour obtenir la réduction du métal est habituellement atteinte en travaillant à plus haute température expliquant pourquoi les particules de métaux nobles sont généralement préparées à des températures au moins égales à 100°C.

Plus récemment, dans le cadre d'une étude portant sur la préparation de particules de Rh dans différents polyols, Biacchi *et al.* ont montré qu'il était possible de différencier les propriétés réductrices de polyols sur la base des données obtenues en voltamétrie à balayage linéaire : le polyol est d'autant plus réducteur que la vague d'oxydation est déplacée vers les bas potentiels (voir Chapitre I).[6] Par ailleurs, ces auteurs ont également montré qu'à plus haute température, le potentiel correspondant au début de l'oxydation du solvant était déplacé vers les plus faibles potentiels. De la même façon que Bonet *et al.*, ils ont conclu que la réduction du métal ne se produit spontanément que lorsque la température est suffisamment élevée, permettant de vaincre la différence entre les potentiels redox associés au métal et au solvant.

Une étude a été menée par voltamétrie à balayage linéaire avec l'aide du Dr. Delphine Schaming de l'équipe I2M du laboratoire ITODYS. Les conditions expérimentales et les résultats sont donnés Figure III.1. A température ambiante (30°C), les résultats obtenus montrent que les deux solvants s'oxydent à peu près au même potentiel, soit environ 1,3 V/ECS. En revanche, le courant d'oxydation du BEG augmente nettement plus rapidement que celui de l'octan-1-ol à des potentiels supérieurs à 2.3 V/ECS environ, traduisant une cinétique d'oxydation beaucoup plus marquée sur cette électrode pour le BEG que pour l'octan-1-ol.

A 60°C, les potentiels auxquels sont oxydés les deux solvants sont déplacés vers les plus basses valeurs de potentiel, en accord avec ce qui a été observé avec d'autres polyols.[6] Ces potentiels sont égaux à 1,1 et 0,8 V/ECS pour l'octan-1-ol et le BEG, respectivement. La comparaison des données obtenues à 30°C et à 60°C montre également que le courant d'oxydation est nettement plus important à plus haute température pour le BEG, ce qui n'est en revanche pas le cas pour l'octan-1-ol. Ceci suggère que, sur cette électrode, la cinétique d'oxydation du BEG est beaucoup plus rapide à haute température tandis que celle de l'octan-1-ol est peu affectée.

Il est à noter la présence d'un épaulement très marqué pour le BEG, beaucoup moins pour l'octan-1-ol, situé avant la vague d'oxydation du solvant. Cet épaulement a déjà été mentionné dans d'autres travaux sans que son origine n'ait été expliquée.[5,6] Ceci dépasse de toute façon le cadre de notre étude.

Même s'il convient d'être prudent dans l'analyse de ces données car le potentiel de début d'oxydation mesuré n'est pas forcément égal au potentiel thermodynamique, nos résultats tendent à prouver que le BEG est un solvant plus réducteur que l'octan-1-ol avec une cinétique d'oxydation beaucoup plus marquée, surtout à haute température.

A côté du pouvoir réducteur du solvant, il convient également de considérer la nature du précurseur métallique mis en œuvre, les ligands ayant également un impact sur la réductibilité du métal considéré. La synthèse de nanoparticules d'alliages homogènes par réduction de sels métalliques nécessite en effet soit que les ions métalliques soient réduits simultanément de telle sorte que les éléments se structurent ensemble au sein d'un même grain, soit que l'homogénéisation se fasse par diffusion à l'état solide pendant la synthèse à partir de structures de type cœur-coquille ou Janus, qui auraient été formées dans un premier temps.

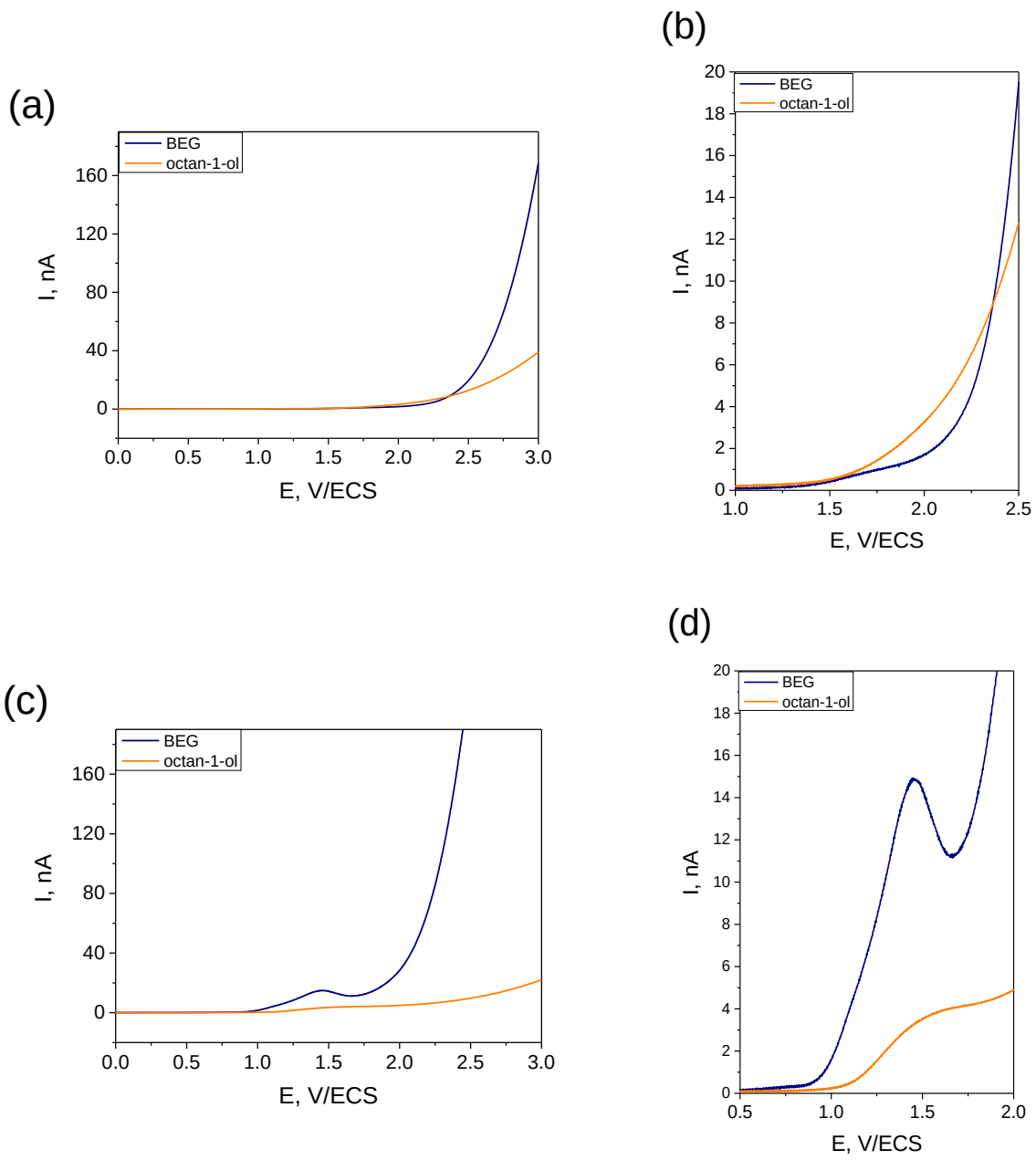


Figure III.1. Courbes de voltamétrie à balayage linéaire correspondant à l'oxydation du BEG et de l'octan-1-ol à 30°C (a,b) et à 60°C (c,d) en présence de 100 mM de $[N(C_4H_9)_4]PF_6$ d'électrolyte support. (b,d) sont les agrandissements respectifs de (a,c). Les expériences ont été réalisées avec un balayage linéaire de 5 mV/s. Les électrodes de travail, de référence et la contre-électrode étaient respectivement une micro-électrode de Pt de 25 µm de diamètre, une électrode au calomel saturé (ECS) et un fil de platine.

III.2.2 Réductibilité des précurseurs

Les mécanismes de formation mis en œuvre et les objets obtenus sont directement liés au choix du précurseur, du solvant et des paramètres de synthèse, comme la température ou l'atmosphère de synthèse. Il est très probable que les systèmes qui conduiront à la formation d'alliages sont ceux pour lesquels les températures de réduction des deux précurseurs métalliques

sont les plus proches, excepté si l'un des deux métaux est un promoteur de la réduction de l'autre. Il nous a donc semblé important, dans un premier temps, de déterminer, au moins approximativement, leurs valeurs pour différents précurseurs métalliques utilisés dans cette thèse pour les deux solvants considérés (BEG et octan-1-ol). Nous verrons au chapitre suivant qu'il est possible de suivre de façon quantitative l'évolution des espèces de Ru(III) et du Co(II).

Pour réaliser cette étude préalable, 1.63 mmol du précurseur de Co(II) ou de Ru(III) considéré a été placé dans 100 mL du solvant choisi (BEG ou octan-1-ol) et la température du système a été portée à 190°C avec une rampe de 10°C/min sous une agitation de 150 rotations par minute (rpm). Lors de ce traitement, la précipitation d'un solide noir est observée. Bien qu'il ne soit pas possible à ce stade d'affirmer qu'il s'agisse bien de la formation d'un métal (ceci sera traité au niveau du chapitre suivant), nous faisons l'hypothèse que ce sont bien des particules métalliques qui sont générées en raison des conditions réductrices utilisées. Dans ce qui suit, nous considérons donc que la température d'apparition du solide correspond à la température de réduction des différents précurseurs pris en compte dans cette étude. Elle est évaluée via un simple examen visuel du système réactionnel. Les températures approximatives de réduction ainsi déterminées sont reportées dans le Tableau III**.**1. L'examen de ces données permet de tirer plusieurs conclusions :

i) **Dans le BEG**, tous les précurseurs de Co semblent se réduire à des températures similaires, environ 190°C. En revanche, $RuCl_3$ se réduit environ 20°C plus bas que $Ru(acac)_3$. En outre, ces deux précurseurs se réduisent à une température plus faible que les précurseurs de Co. Dans le BEG, nous voyons donc que le système le plus favorable correspondrait à l'association $Ru(acac)_3$ et l'un des trois précurseurs de Co envisagés dans ce travail. C'est finalement les systèmes impliquant $Ru(acac)_3$ et $Co(OAc)_2$, d'une part, et $Ru(acac)_3$ et $Co(acac)_2$, d'autre part, que nous avons choisi de mettre en œuvre dans le BEG. Les résultats sont présentés dans le paragraphe III.3.2.1.

ii) **Dans l'octan-1-ol**, c'est à nouveau le $Ru(acac)_3$ qui se réduit à plus haute température que $RuCl_3$. La température de réduction des précurseurs de Co(II) croît, quant à elle, dans le sens $Co(OAc)_2$, $Co(acac)_2$, $Co(laurate)_2$. Avec $RuCl_3$, c'est a priori $Co(OAc)_2$ qu'il convient d'utiliser en raison du très bon accord des températures de réduction de ces deux précurseurs métalliques. Pour $Ru(acac)_3$, aucun précurseur de Co(II) ne se réduit à la même température. Toutefois, le plus faible écart (10°C) entre la température de réduction de $Ru(acac)_3$ et l'un des précurseurs de Co(II) est obtenu avec le laurate de Co(II). Notons cependant que la réduction n'est observée qu'après 10 min à cette température. $Co(acac)_2$ est, quant à lui, réduit 20°C en-dessous de $Ru(acac)_3$. Le couple $Ru(acac)_3$/Co(OAc), qui apparait comme le moins favorable ne sera pas envisagé ici.

Différentes compositions Co_xRu_{1-x} sont possibles puisque Co et Ru sont miscibles en toute proportion à température ambiante (voir Chapitre I). C'est donc un paramètre supplémentaire qu'il faudra envisager dans la suite de ce chapitre. Dans un premier temps, nous présentons d'abord les résultats obtenus pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$.

Tableau III.1. Température approximative, déterminée visuellement, de réduction de différents sels de Ru(III) et de Co(II) dans le butane-1,2-diol et l'octan-1-ol.

	Température de réduction (°C)[a]	
Précurseur	**Butane-1,2-diol**	**Octan-1-ol**
$Co(OAc)_2$	193	150
$Co(acac)_2$	193	160
$Co(laurate)_2$	190	190[b]
$RuCl_3$	150	150
$Ru(acac)_3$	170	180

[a]L'incertitude absolue sur la température est évaluée à $\pm$ 5°C
[b]10 minutes sont nécessaires à cette température pour obtenir la réduction du Co.

III.3 Synthèse de nanoparticules de $Co_{80}Ru_{20}$

Dans ce paragraphe, la préparation et la caractérisation de nanoparticules $Co_{80}Ru_{20}$ en milieu BEG et octan-1-ol sont présentées. D'autres compositions ont bien sûr été envisagées et les résultats obtenus seront présentés plus avant. Mais ce choix initial a été motivé par le fait de disposer de particules ayant une quantité en métal noble (supposé plus actif) relativement faible tout en conservant les propriétés magnétiques du Co, qui sont clairement un atout pour la récupération de particules métalliques non supportées.

III.3.1 Protocole de synthèse

Les nanoparticules d'alliage $Co_{80}Ru_{20}$ sont synthétisées d'une façon très similaire aux nanoparticules de Ru. Le protocole de synthèse est illustré Figure III.2. Les deux précurseurs de Co et de Ru sont dispersés dans un ballon quadricol de 250mL contenant 100mL de solvant (BEG ou octan-1-ol) de façon à viser la composition souhaitée ; la concentration totale en sels métalliques est fixée à 16,3 mM. La couleur de la solution initiale, *i.e.* avant chauffage, est rouge. L'homogénéisation de la solution est assurée par une agitation mécanique constante de 150 rpm. Le milieu réactionnel est placé sous atmosphère inerte (Ar) pour limiter au maximum l'oxydation des particules métalliques formées.

La solution est ensuite chauffée à 190°C avec une rampe de montée en température de 10°C.min^{-1} et un palier d'1h30. Les nanoparticules sont récupérées par centrifugation à 20 000 rpm pendant 15 minutes, lavées 1 fois à l'éthanol absolu puis 1 fois à l'acétone pour être ensuite séchées dans une étuve à 50°C pendant une nuit. Avant le dernier lavage, un prélèvement (environ 0,5 mL) de la solution contenant les particules est effectué pour les analyses en microscopie électronique en transmission (MET). Dans certains cas, les particules ont été transférées de leur solution de croissance vers une solution à $2 \cdot 10^{-2}$ M de dodécanethiol dans le toluène. Cette fonctionnalisation permet de bien mieux séparer les particules qui ont tendance à s'agglomérer en raison de leurs propriétés magnétiques et, par conséquent, facilite l''observation en MET.

Les nanoparticules ont été soumises à un large éventail d'analyses physico-chimiques afin de caractériser la composition, la structure, la morphologie des objets préparés ainsi que leur état de surface : Fluorescence X, diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie infrarouge (IR) et analyses thermo-gravimétriques et thermo-différentielles (ATG-ATD).

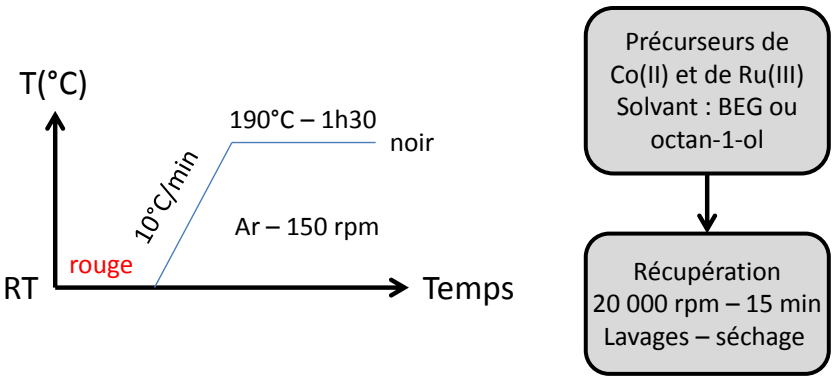


Figure III.2. Schéma illustrant le mode opératoire de synthèse de NPs de $Co_{80}Ru_{20}$.

III.3.2 Influence du solvant et des précurseurs pour la synthèse des alliages $Co_{80}Ru_{20}$

Le choix du solvant est primordial, surtout en ce qui concerne les synthèses de nanoparticules métalliques en milieu polyol ou alcool. En effet, dans ce procédé, le solvant sert non seulement de milieu de synthèse mais aussi d'agent réducteur, de complexant des ions métalliques et éventuellement d'agent coiffant à la surface des nanoparticules formées.[7] Comme indiqué précédemment un diol et un mono-alcool ont été retenus, respectivement le 1,2-butanediol et l'octan-1-ol.

III.3.2.1 Synthèses dans le 1,2-butanediol

Historiquement, le 1,2-propanediol et le 1,2-butanediol sont deux polyols utilisés pour la synthèse de nanoparticules de Ru et Co, respectivement, au sein du laboratoire.[1,2,8] Par exemple, des nanobâtonnets de cobalt ont été obtenus à partir de laurate de cobalt dans le 1,2-butanediol[2] en utilisant $RuCl_3$ comme agent nucléant (2,5% molaire). Dans ce solvant, $RuCl_3$ se réduit à une température plus faible que le laurate de Co donnant ainsi de petites particules nanométriques qui vont servir de germe pour la croissance des nanobâtonnets de cobalt. Ce n'est que très récemment que ce mécanisme par nucléation hétérogène a pu être validé expérimentalement. C'est la mise en œuvre de techniques STEM-HAADF couplées à la spectrométrie EDX qui a permis d'imager au sein d'un bâtonnet de Co, un germe de métal noble localisé très exactement au milieu de l'objet.[9]

Comme nous l'avons vu plus haut (§ III.2.2), dans ce solvant, nous avons décidé, dans un premier temps, d'associer les précurseurs $Ru(acac)_3$ et $Co(OAc)_2$ pour l'obtention de particules

d'alliages en raison du bon accord de leur température de réduction. C'est donc cette synthèse qui a été réalisée en suivant le protocole décrit au § III.3.1.

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur le produit obtenu (Figure III.3a). Le diffractogramme est caractéristique du Co de structure hexagonale compacte, tandis qu'il est aussi possible de distinguer un pic très large centré environ à 52° qui se superpose aux réflexions caractéristiques du Co hexagonal. Une analyse Rietveld, effectuée avec le logiciel Maud,[10] a permis d'une part de décomposer le diffractogramme en deux composantes, l'une associée au Co et l'autre au Ru (Figure III.3a), et, d'autre part de déterminer les tailles de cristallites associées. Un accord satisfaisant entre signal expérimental et calculé a été obtenu en considérant des domaines cohérents de diffraction anisotropes pour le Co et isotropes pour le Ru. Une taille de domaines cohérents, notée L_{hkl}, de 1,7 nm a été trouvée pour le Ru tandis que pour le Co, les valeurs obtenues sont : $L_{10\text{-}10}$ = 19,9 nm, L_{0002} = 30,0 nm, et $L_{10\text{-}11}$ = 16,9 nm. Ces résultats sont à mettre en relation avec l'image de MET, donnée Figure III.3b, qui révèle la formation d'un échantillon inhomogène avec l'existence de petites particules de 2,7 nm (σ = 0,4 nm) ainsi que des particules plus grosses, de forme légèrement allongée dont la longueur est égale à 27,9 nm (σ = 7,7 nm) et la largeur à 11,2 nm (σ = 3,6 nm). Même si nous n'avons pas effectué d'analyse haute résolution sur ces objets, il est possible de conclure que le grand axe de ces bâtonnets correspond à l'axe c du système hexagonal. Ces résultats montrent que les deux éléments ont précipité séparément et que ce système réactionnel n'a pas permis d'accéder à l'alliage recherché.

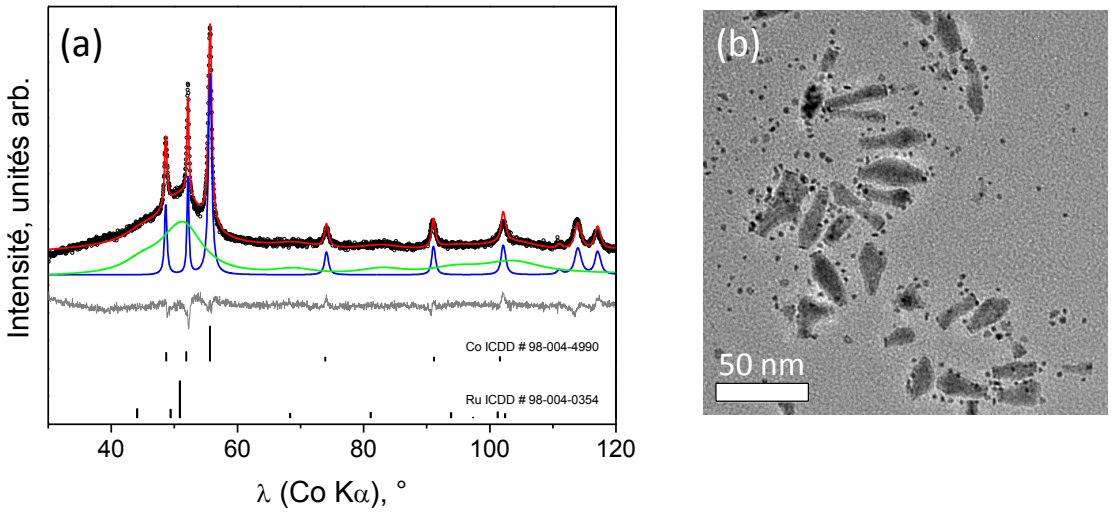


Figure III.3. (a) Diagramme de DRX et (b) image MET de l'échantillon de composition nominale $Co_{80}Ru_{20}$ synthétisé à partir de $Ru(acac)_3$ et de $Co(AcO)_2$ dans le 1,2-butanediol. Le signal expérimental est représenté par des cercles blancs, le diffractogramme calculé par la ligne rouge, la courbe différence est en gris, et les composantes du Co et du Ru sont en bleu et en vert, respectivement.

Des essais ont également été faits en associant $Ru(acac)_3$ et $Co(acac)_2$, qui correspond à l'autre combinaison a priori favorable dans le 1,2-butanediol. Le diffractogramme et deux images de MET représentatives de l'échantillon sont présentés Figure III.4. Le diffractogramme obtenu est très proche de celui donné Figure III.3a, indiquant qu'ici aussi, un échantillon correspondant à un mélange de phases est obtenu plutôt qu'un alliage. Les images de MET confirment cette analyse puisqu'elles montrent une population bimodale : de petites NPs de Ru et de plus gros objets correspondant au Co.

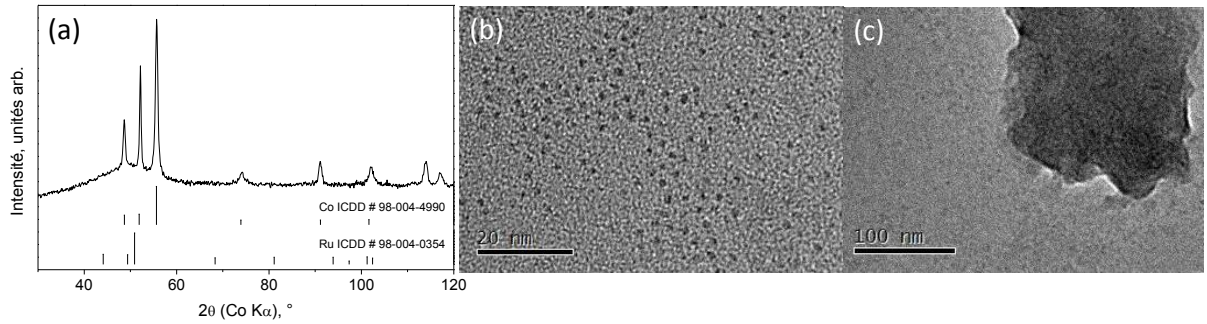


Figure III.4. (a) diffractogramme de RX et (b,c) images de MET de l'échantillon préparé dans le 1,2-butanediol à partir des précurseurs acac. L'image en (b) montre principalement des NPs de Ru tandis que celle en (c) montre des particules de Co (voir texte pour discussion).

Les synthèses effectuées dans le BEG n'ayant pas permis d'obtenir un alliage, nous avons préféré changer de solvant pour passer dans un alcool moins réducteur, l'octan-1-ol. C'est l'objet du paragraphe suivant.

III.3.2.2 Synthèses dans l'octan-1-ol

Sur la base du critère de correspondance des températures de réduction entre précurseurs de Co et de Ru, plusieurs synthèses peuvent être envisagées dans ce solvant (§ III.2.2) :

- Avec $RuCl_3$ et $Co(OAc)_2$
- Avec $Ru(acac)_3$ et $Co(laurate)_2$
- Avec $Ru(acac)_3$ et $Co(acac)_2$

III.3.2.2.1 Synthèse à partir de $RuCl_3$

La synthèse à partir des précurseurs $Co(AcO)_2$ et $RuCl_3$ conduit à la formation d'une phase assez mal définie tant au niveau de sa morphologie que de sa structure (Figure III.5). L'image MET semble en effet indiquer la formation d'une phase non réduite, sans doute de type lamellaire, alors que la diffraction des rayons X met en évidence la réduction, au moins partielle, d'une partie des sels introduits puisque des pics peuvent être distingués dans la région angulaire correspondant au Co et au Ru métalliques. Tous les pics ne sont pas indexés mais une analyse plus poussée des données de DRX n'a pas été entreprise, en raison de la mauvaise qualité morphologique de l'échantillon préparé. La couleur bleue du surnageant, caractéristique d'espèces de Co(II), est en faveur d'une réduction seulement partielle. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'ions chlorure, provenant du précurseur $RuCl_3$, dans la sphère de coordination du Co(II). Ainsi, la non-réduction de $CoCl_2$ a déjà été rapportée avec d'autres (poly)alcools.[11,12] Elle s'explique par l'existence d'une liaison Co-Cl relativement forte qui conduit à conserver le ligand chloro dans la sphère de coordination du Co, comme cela a été montré dans le système $CoCl_2$/diéthylèneglycol par spectrométrie d'absorption X.[12]

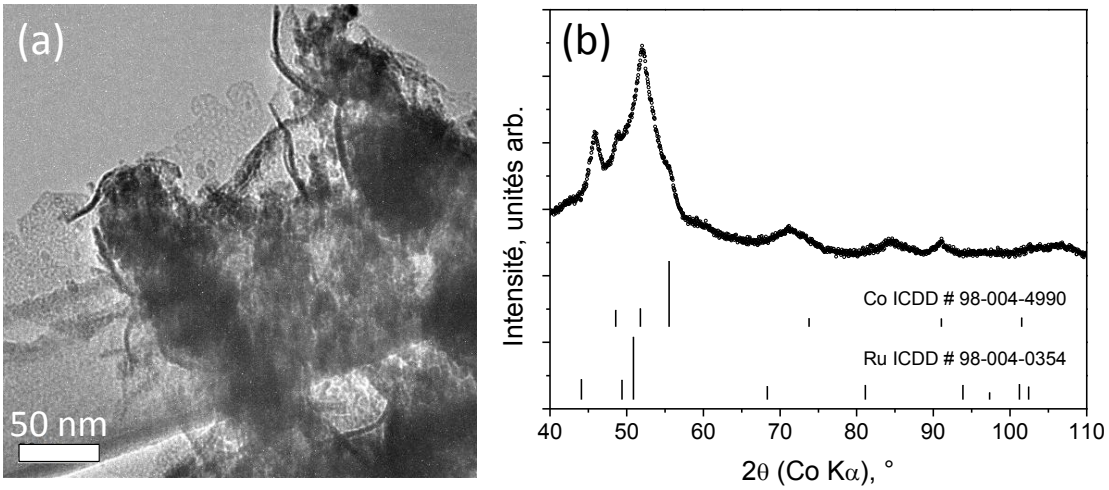


Figure III.5. Cliché MET (a) et diagramme de diffraction (b) de l'échantillon de composition nominale $Co_{80}Ru_{20}$ synthétisé à partir de $RuCl_3$ et de $Co(AcO)_2$ dans l'octan-1-ol.

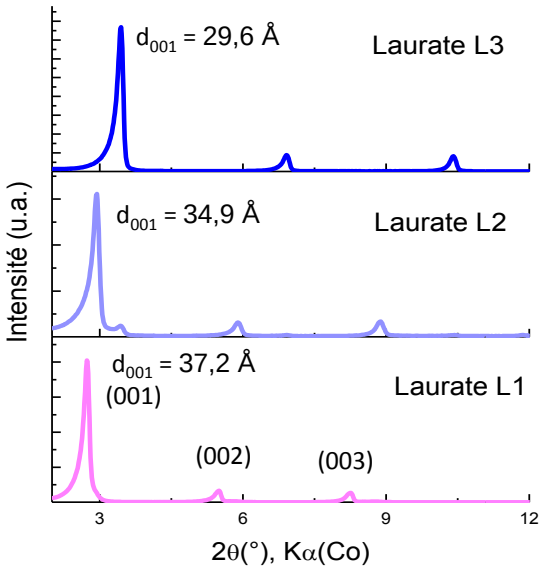
Ces résultats montrent donc qu'il est préférable d'éviter l'utilisation de $RuCl_3$ dans nos synthèses. Dans le paragraphe suivant, c'est donc le précurseur $Ru(acac)_3$ qui a été utilisé.

III.3.2.2.2 Synthèses à partir de $Ru(acac)_3$

III.3.2.2.2.1 Avec le laurate de Co(II)

Pour ces synthèses, des laurates de Co(II) présentant différents taux d'hydratation ont été testés. Ce précurseur est utilisé dans l'équipe depuis plusieurs années pour la synthèse de nanobâtonnets de Co de forme contrôlée, mais ce n'est qu'assez récemment que l'influence du taux d'hydratation de ce composé a été prise en compte, notamment dans l'équipe du Pr. G. Viau au LPCNO à Toulouse. Il a en effet été montré que le séchage du précurseur avait une influence sur la morphologie et les propriétés magnétiques des particules de Co générées à partir de celui-ci.[13,14] La structure de la forme hydratée avait déjà été résolue par Rueff *et al.* au début des années 2000 : la maille de $Co(laurate)_2{\cdot}2H_2O$ est monoclinique, avec le groupe d'espace $P2_1/a$ et les paramètres de maille : a = 9,688(1) Å, b = 7,5495(9) Å, c = 37,281(5) Å, β = 96,70(3).[15] Ce composé, de couleur rose, est appelé L1. Il s'agit d'un composé lamellaire dont la structure est donnée Figure III.6a et dont le diffractogramme présente un pic assez intense aux bas angles de Bragg, correspondant à une distance inter-réticulaire de 37,2 Å associée à l'espacement inter-feuillets.

(a)





(b)

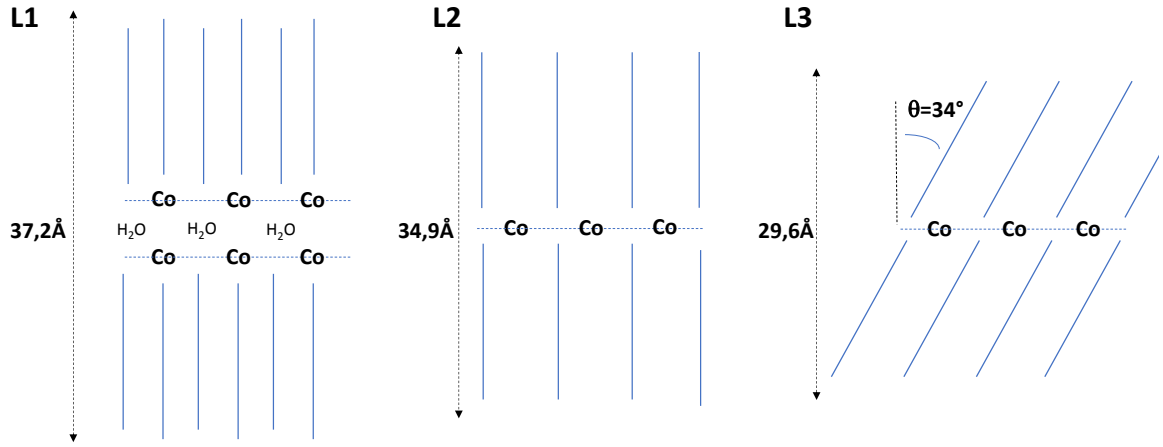


Figure III.6. Diffractogrammes et couleur des poudres obtenues (a) et modèles structuraux (b) de différents laurate de Co(II) : (a) L1 correspondant à $Co(laurate)_2{\cdot}2H_2O$, (b) L2 correspondant à $Co(laurate)_2$ et (c) L3 correspondant à $Co(laurate)_2$ avec une inclinaison des chaînes alkyle par rapport aux feuillets de Co. D'après S. Combettes, Master 2 de l'Université de Toulouse, 2017.

Lorsque le précurseur est laissé plusieurs jours dans l'étuve à 50°C, il devient successivement violet puis bleu, conduisant respectivement aux précurseurs L2 et L3 de formule $Co(laurate)_2$. Suite à la déshydratation du composé, la distance inter-feuillets diminue, passant de 37,2 Å pour L1 à 34,9 Å pour L2. Pour le composé L3 laissé à l'étuve une semaine, l'empilement des chaines est modifié : il passe d'un arrangement quasi linéaire des chaînes parallèles à l'axe c (voir Figure III.6) à un arrangement dont l'angle avec le plan des atomes de Co fait 34°. En raison de l'inclinaison des chaînes alkyle, la distance inter-feuillets diminue encore et devient égale à 29,6 Å. Notons que ce type d'arrangement a également été décrit dans le cadre du laurate de Zn.[15]

Dans ce travail, les précurseurs déshydratés L2 et L3 ont été préparés et analysés par diffraction des rayons X. Les distances inter-feuillets des composés obtenus sont en très bon accord avec celles rapportées dans la Figure III.6.

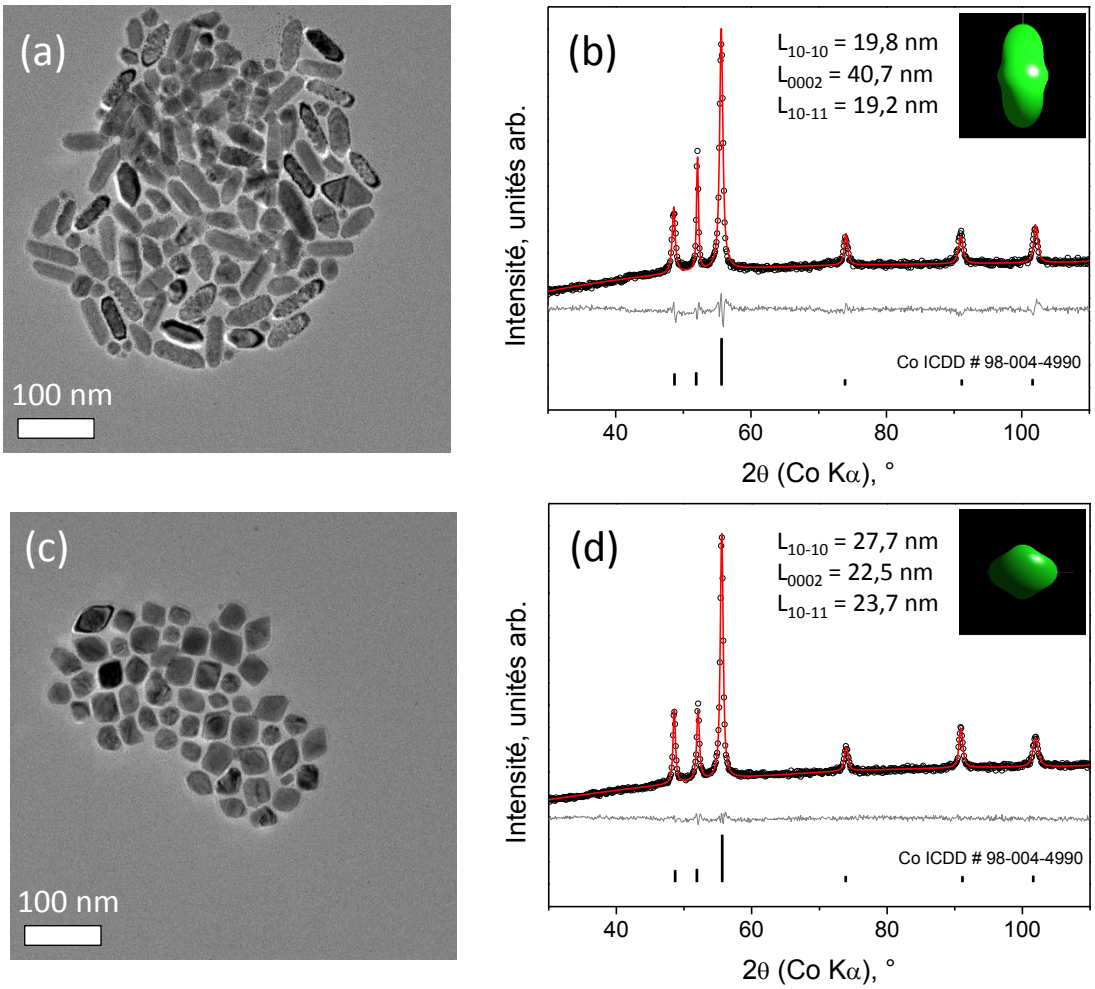


Figure III.7 Clichés de MET (a,c) et diffractogrammes de RX (b,d) des nanoparticules métalliques obtenus pour la composition initiale $Co_{80}Ru_{20}$ avec les précurseurs $Ru(acac)_3$ et différents précurseurs $Co(laurate)_2$: L2 (a,b) et L3 (b,d). Encarts : forme des domaines cohérents de diffraction déterminée à l'aide du logiciel MAUD. La ligne grise sur les diffractogrammes correspond à la différence entre le signal calculé et le signal expérimental.

Les synthèses effectuées à partir de $Co(laurate)_2$ et $Ru(acac)_3$ conduisent à la formation de 2 morphologies différentes selon la nature du précurseur de laurate de Co utilisé (Figure III.7). Des bâtonnets sont obtenus avec le laurate L2, dont les extrémités sont arrondies et dont la longueur et le diamètre moyen valent respectivement 52,9 nm (σ = 12,2 nm) et 21,3 nm (σ = 2,4 nm), conduisant à un rapport d'aspect R_A (rapport de la longueur moyenne sur la largeur moyenne) faible (R_A = 52,9/21,3 = 2,5). Avec le précurseur L3, ce sont des particules, plutôt isotropes et bien facettées, ressemblant à des bipyramides qui sont isolées, dont la valeur moyenne du grand axe est de 37,5 nm (σ = 7,6 nm).

Toutefois, dans tous les cas, il s'agit majoritairement de nanoparticules de Co et non d'alliages Co_xRu_{100-x}, comme le prouve la diffraction des rayons X : toutes les réflexions observées peuvent être indexées avec la seule phase hexagonale compacte du Co. Par ailleurs, les tailles de domaines cohérents de diffraction pour l'échantillon préparé avec le laurate L2, sont données Figure III.7b, et montrent effectivement la formation d'objets anisotropes dont le grand axe correspond à

l'axe c du système hexagonal. Pour les particules préparées avec la laurate L3, les données de la diffraction X montrent effectivement que les objets sont plutôt isotropes avec des tailles de domaines cohérents de diffraction du même ordre de grandeur (Figure III.7d). Par ailleurs, les analyses de fluorescence X ont montré qu'il s'agissait de cobalt quasi pur. Les conditions de réaction étant suffisamment réductrices pour permettre la formation de Ru métallique, l'absence de Ru dans la poudre récupérée s'explique sans doute par le fait que les NPs de Ru ont été perdues lors des étapes de centrifugation et de lavage, ou que la teneur en Ru est en dessous de la limite de détection de cette technique d'analyse.

Ces résultats montrent à nouveau l'importance de la nature du précurseur laurate de Co(II), et en particulier de son taux d'hydratation, sur la taille et la morphologie des particules préparées. Les bâtonnets préparés ici rappellent ceux obtenus avec le chlorure de ruthénium en milieu 1,2-butanediol[2,16] si ce n'est qu'ici il n'y a pas d'adjonction de soude, utilisée pour contrôler le pH du milieu et que dans notre travail, des rapports d'aspects bien plus faibles sont mesurés. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de germes de Ru, servant à la croissance du cobalt, et donc pour une quantité de matière en Co donnée, à la formation d'objets plus courts. Rappelons en effet que très récemment, nous avons pu montrer à l'aide de mesures STEM-HAADF couplées à l'EDX, l'existence d'un germe de Ru exactement localisé exactement au milieu d'un nanobâtonnet de Co.[9]

III.3.2.2.2.2 Avec l'acétylacétonate de Co(II)

La synthèse avec les différents précurseurs de laurate de Co n'ayant conduit qu'à la formation de particules de Co et non d'alliages, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de $Co(acac)_2$. Pour rappel, les données du Tableau III**.**1 montrent que $Co(acac)_2$ semble se réduire 20 °C en-dessous de $Ru(acac)_3$.

Dans ce cas, les particules obtenues sont homogènes en taille et en forme (Figure III.8a). Il s'agit principalement de plaquettes de diamètre égal à 6,6 nm (σ=1,4 nm) et d'épaisseur égale à 2,5 nm (σ=0,4 nm). L'image STEM-HAADF donnée Figure III.8b ne montre pas de différence de contraste notable au sein d'une particule, ce qui suggère que le ruthénium est réparti de façon homogène au sein de ces NPs et qu'il n'y a pas de ségrégation. Les particules sont très bien cristallisées comme l'illustrent l'image haute résolution (HR) présentée Figure III.8c et son cliché de diffraction numérique associé (Figure III.8d). L'image HR d'une plaquette reposant sur la tranche montre clairement que les plans basals sont des plans (0001) de l'alliage hexagonal (voir Figure III.8e et f).

En revanche, la diffraction des rayons X sur poudre révèle qu'il y a coexistence de deux phases : une phase de composition $Co_{86}Ru_{14}$ et une autre correspondant à la composition $Co_{50}Ru_{50}$ (Figure III.8g). Ces compositions ont été déterminées grâce à un raffinement Rietveld à l'aide du logiciel MAUD,[10] en considérant deux phases initiales : une phase $Co_{50}Ru_{50}$ et la phase Co hexagonale compacte pure. Pour cette dernière, l'affinement a été réalisé en relâchant les valeurs des paramètres de maille a et c du Co hexagonal. A partir des valeurs trouvées, il est possible de se servir, soit de la loi de Vegard, soit de la loi de Retger, pour remonter à la composition de l'alliage. La loi de Retger indique que le volume de la maille d'un composé binaire varie linéairement avec la composition molaire. Il a été rapporté que la loi de Vegard n'est pas valide de façon générale : c'est une approximation applicable à des solutions idéales seulement lorsque la différence des rayons atomiques entre les deux éléments ou entre les paramètres de maille est faible (typiquement inférieure à 5%.[17] Nous avons donc tracé Figure III.9 les évolutions des paramètres de maille a et c et

du volume de la maille en fonction de la fraction molaire en Ru à partir des fiches ICDD des 3 composés de référence à disposition dans les bases de données : Co hc (# 98-004-4990), $Co_{50}Ru_{50}$ (# 98-010-2639) et Ru (# 98-004-0354). Des valeurs de a = 253,0 pm et de c = 410,4 pm ont été obtenues, ce qui permet de calculer V = 22,75 10^6 pm^3. A partir de la relation linéaire trouvée, $V_{maillle}$ = 21,97 + 0,0584×%Ru, il a été possible d'établir que la composition de la phase recherchée était $Co_{86}Ru_{14}$.

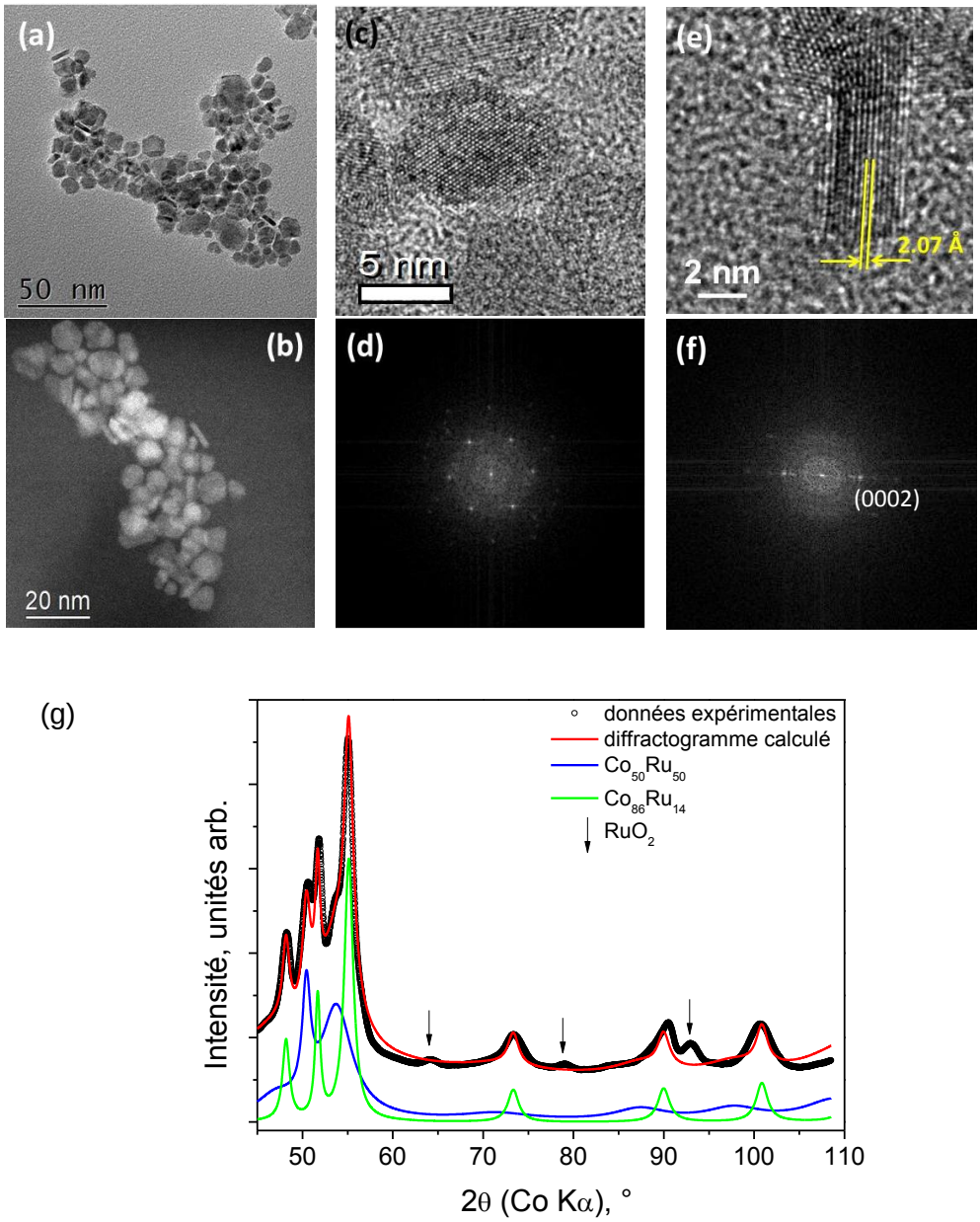


Figure III.8. a) Image MET en champ clair, b) image STEM en champ sombre (mode HAADF), c) image HRTEM d'une particule reposant sur sa base, d) cliché de diffraction numérique associé, e) image HRTEM d'une particule reposant sur sa tranche, f) cliché de diffraction numérique associé et g) diffractogramme de RX et affinement Rietveld de l'échantillon de composition initiale $Co_{80}Ru_{20}$ préparé dans l'octan-1-ol à partir de $Co(acac)_2$ et de $Ru(acac)_3$.

Il est intéressant de noter que nous n'avons pas obtenu une phase unique de composition $Co_{80}Ru_{20}$, mais ceci est un phénomène assez commun dans la synthèse d'alliages à l'échelle nanométrique.[18–21] Toutefois, les analyses XPS et FX ont montré que les rapports Co/Ru mesurés globalement étaient proches du rapport initial : $(Co/Ru)_{XPS}$ = 81/19 et $(Co/Ru)_{FX}$ = 75/25 (*vide infra*, § III.4.4).

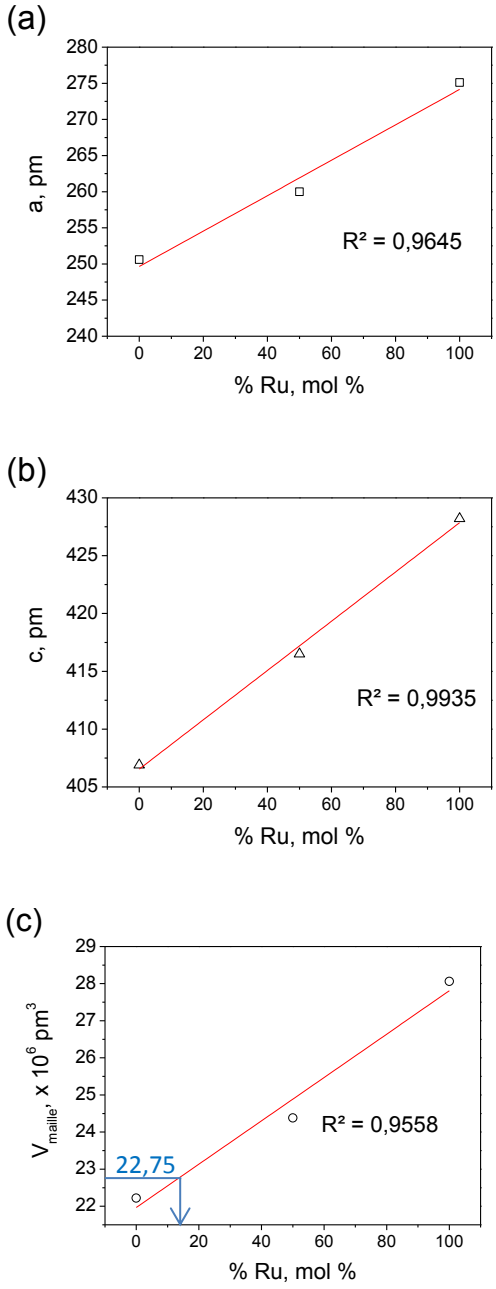


Figure III.9. Variation des paramètres de maille a (a), c (b) et du volume (c) de la maille de composés Co_xRu_{100-x} en fonction de la fraction molaire en Ru. La flèche bleue indique la composition de la phase Co_xRu_{100-x} recherchée, obtenue à partir du volume de la maille calculé.

Pour compléter la caractérisation de ces objets, des analyses EDX ont été effectuées. Les résultats sont présentés Figure III.10. Les profils de Co et Ru ont une forme équivalente au sein d'une même particule (Figure III.10b et d) ; cependant, leur intensité respective diffère d'une particule à l'autre, mettant en évidence que : i) la répartition des éléments Co et Ru est homogène au sein d'une même particule mais que ii) le rapport Co/Ru peut différer d'une particule à l'autre. Ceci est à mettre en relation avec les résultats de DRX présentés ci-dessus qui montrent clairement la coexistence de deux phases au sein de l'échantillon bien que la composition mesurée globalement corresponde à la composition initiale $Co_{80}Ru_{20}$.

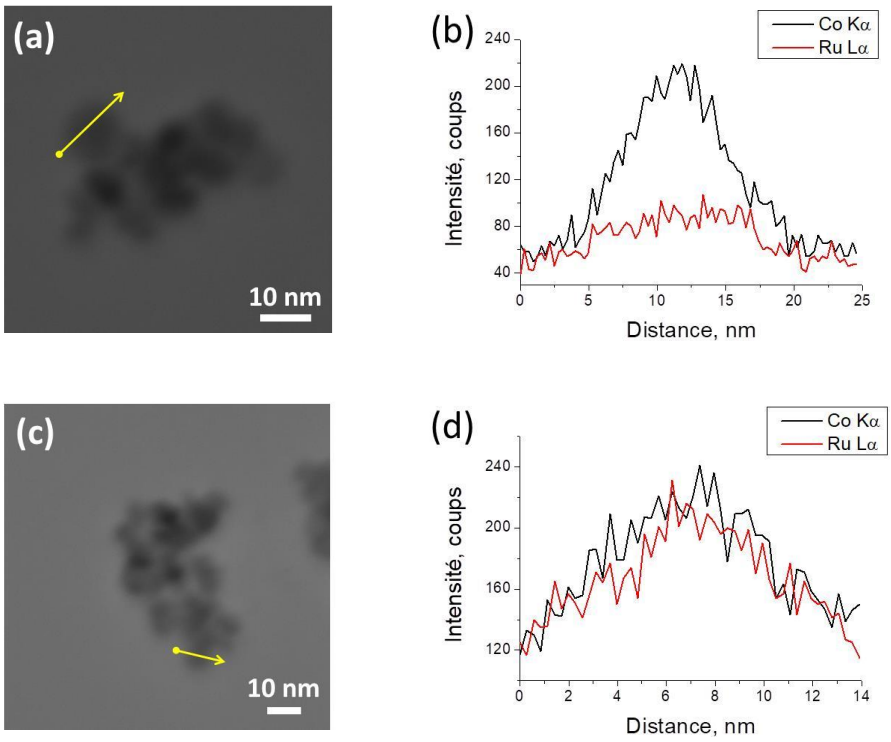


Figure III.10. Analyses EDX sur différentes particules de l'échantillon préparé à partir de $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol montrant une répartition homogène des éléments au sein des objets mais des différences de composition entre les objets. (a,c) images STEM et (b,d) profils EDX correspondants.

La formation de particules bimétalliques à partir de précurseurs de Co(II) et Ru(III) implique la réduction des ions métalliques. Le seul réducteur présent dans le milieu réactionnel est le solvant, l'octan-1-ol. C'est pour cette raison que la solution réactionnelle a été récupérée après synthèse et analysée en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur un chromatographe Varian 450 équipé avec une colonne VF-5MS. Ces analyses ont été effectuées par le Dr. M. Sicard, à l'ONERA. Le chromatogramme obtenu est montré sur la Figure III.11a. Sur le chromatogramme, le pic principal à 29,6 min. correspond à l'octan-1-ol qui n'a pas réagi. Le pic à 27,3 min correspond, quant à lui, à son produit d'oxydation, l'octanal. Un autre produit est présent en quantité importante à 61,7 min. Il s'agit probablement d'un produit issu de la condensation de l'octan-1-ol et de ses dérivés. Enfin, plusieurs produits minoritaires sont présents entre 30 et 50 min, dont l'acide octanoïque (à 32,5 min) et l'acétate d'octyle (à 34,6 min).

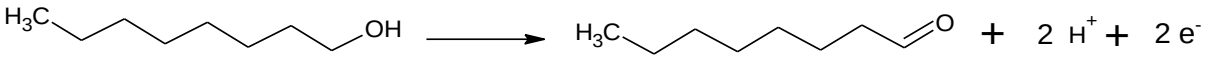
La conversion de l'octan-1-ol a été calculée en mesurant, grâce à un étalonnage préalable de l'aire des pics, la quantité d'octan-1-ol restant dans la solution de synthèse C_f par rapport à la concentration initiale, C_i, correspondant à de l'octan-1-ol pur selon la formule :

$$Conversion = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

La sélectivité a, quant à elle, été calculée à partir de la surface du pic correspondant à l'octanal ($S_{octanal}$), de la surface totale des pics (S_{tot}) et de celle de l'octanol $S_{octanol}$ selon la formule :

$$Sélectivité = \frac{S_{octanal}}{S_{tot} - S_{octanol}}$$

En utilisant ces formules, on trouve une conversion de 14%, avec une sélectivité d'environ 17% pour l'octanal. L'équation d'oxydation de l'octan-1-ol en octanal est donnée ci-dessous :



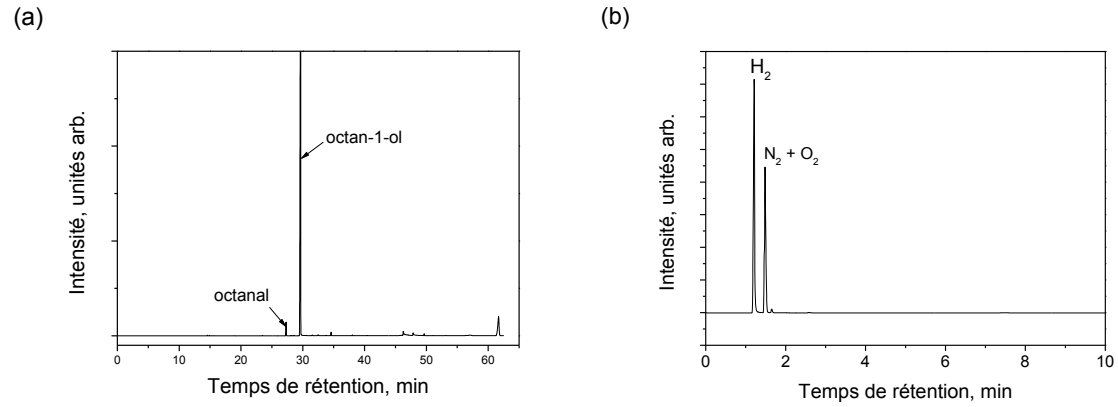


Figure III.11. Chromatogrammes en phase gazeuse de : (a) la phase liquide récupérée en fin de synthèse de l'échantillon $Co_{80}Ru_{20}$ et (b) de la phase gazeuse après 1 h de réaction.

La réduction d'1 mole de Co(II) en Co nécessite donc la transformation d'1 mole d'octanol en octanal tandis que la réduction d'1 mole de Ru(III) en Ru en nécessite 2/3. Sachant que la solution réactive contient une concentration de 13 mmol.L^{-1} de Co(II) et 3,25 mmol.L^{-1} de Ru(III), leur réduction nécessite l'oxydation de 25,17 mmol.L^{-1} d'octanol en octanal. Or, la concentration en octanal, déterminée à partir d'une droite d'étalonnage, est de 107 mmol.L^{-1}. Cette valeur plus élevée peut s'expliquer par un processus d'autocatalyse : les particules métalliques générées catalysent la déshydrogénation de l'alcool restant. D'autre part, un important volume gazeux est dégagé pendant la synthèse. Les analyses en chromatographie en phase gazeuse (Figure III.11b) ont montré qu'il s'agissait de dihydrogène (de l'air est également détecté car le prélèvement a été effectué en sortie de réfrigérant), indiquant qu'il s'agit ici d'un processus de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène, comme cela a été rapporté récemment pour des particules de Co pur.

III.3.3 Bilan sur les particules de $Co_{80}Ru_{20}$ préparées dans l'octan-1-ol.

Les synthèses effectuées à partir de $Ru(acac)_3$ et $Co(laurate)_2$ n'ont finalement conduit qu'à la formation de particules de Co pur. En revanche, avec les précurseurs $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$, c'est bien un alliage homogène qui a été préparé, même s'il existe des différences de composition entre objets. Dans ce cas, c'est le précurseur de Ru qui se réduit avant celui de Co, ce qui peut avoir des implications au niveau du mécanisme de synthèse. Ceci fera l'objet du chapitre IV. Dans la suite, nous nous sommes proposés de faire varier le rapport Co/Ru initial afin de voir s'il était possible d'obtenir des alliages en toutes proportions et d'évaluer l'influence de ce rapport sur la morphologie et la structure des particules préparées.

III.4 Elaboration d'alliages Co_xRu_{100-x} : variation de la composition

Des nanoparticules de différentes compositions ont été préparées selon la méthode de synthèse décrite dans le paragraphe III.3.1 de ce chapitre : Co pur, $Co_{95}Ru_5$, $Co_{80}Ru_{20}$ (montré précédemment), $Co_{50}Ru_{50}$, $Co_{20}Ru_{80}$ et Ru pur. Dans cette section, à côté des caractérisations morphologiques et structurales, nous tenterons également d'identifier et de quantifier les espèces organiques présentes à la surface des objets préparés.

III.4.1 Analyses de microscopie électronique en transmission et cartographies EDX

Les matériaux préparés ont d'abord été caractérisés par MET. La Figure III.12 regroupe les images MET des nanoparticules de Co_xRu_{100-x} préparées dans l'octan-1-ol pour différentes compositions initiales. Pour comparaison, les images MET des nanoparticules de Co pur et de Ru pur, élaborées selon le même protocole, sont également présentées. Les nanoparticules de Co pur sont inhomogènes en forme et en taille. On distingue des objets mal définis dont la taille varie de quelques dizaines à quelques centaines de nm. Pour ce qui est du Ru pur, les particules correspondent à des agrégats de quelques dizaines de nm.

Dès l'ajout d'une petite quantité de Ru (5 % molaire), les particules ne sont plus agrégées. Elles présentent une taille moyenne d'environ 16,4 nm, tandis que la distribution en taille s'affine considérablement. Plus la quantité de Ru augmente, plus la taille diminue jusqu'à atteindre environ 4 nm et se stabiliser à cette valeur dès la stœchiométrie $Co_{50}Ru_{50}$ comme le montre le graphe de la Figure III.13. L'écart-type mesuré diminue considérablement traduisant une très bonne monodispersité pour les particules bimétalliques les plus riches en Ru. Bien que, dans nos conditions, $Ru(acac)_3$ semble se réduire après $Co(acac)_2$ (voir Tableau III.1), nos résultats peuvent s'expliquer en considérant que le Ru introduit joue le rôle de germes permettant d'initier la croissance du Co. Il est à noter qu'aucun ligand n'est présent pour stabiliser préférentiellement certaines faces cristallographiques, mis à part les ligands acétylacétonate et le solvant, voire des espèces résultant de sa décomposition. Toutefois, ces espèces sont présentes dans toutes les synthèses envisagées dans ce travail. Ceci suggère que cet effet de contrôle de la taille est essentiellement dû au Ru introduit. Des analyses en spectroscopie d'absorption des RX présentées dans le chapitre IV permettront d'affiner notre analyse.

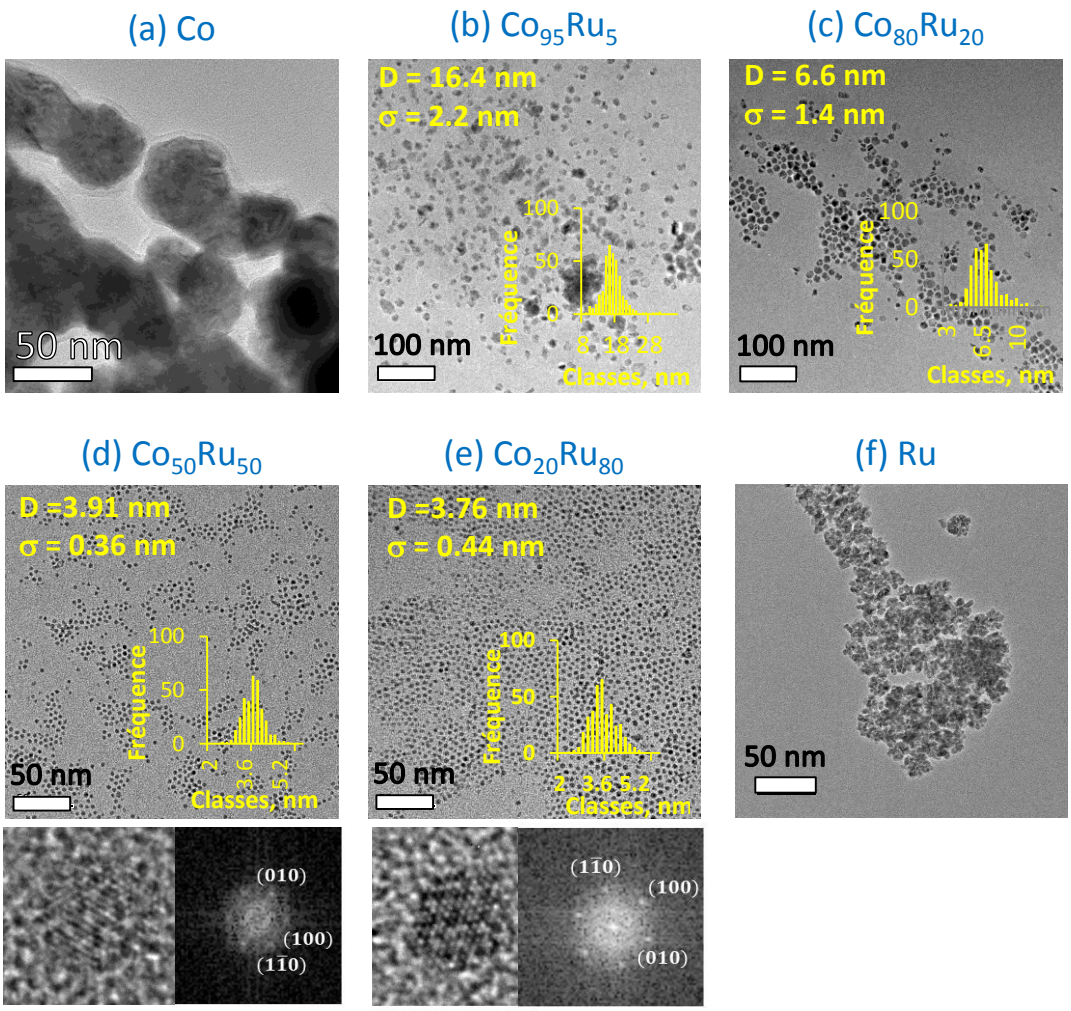


Figure III.12. Clichés de MET et distribution en taille de particules Co_xRu_{100-x} préparées dans l'octan-1-ol : (a) Co, (b) $Co_{95}Ru_5$, (c) $Co_{80}Ru_{20}$, (d) $Co_{50}Ru_{50}$, (e) $Co_{20}Ru_{80}$ et (f) Ru.

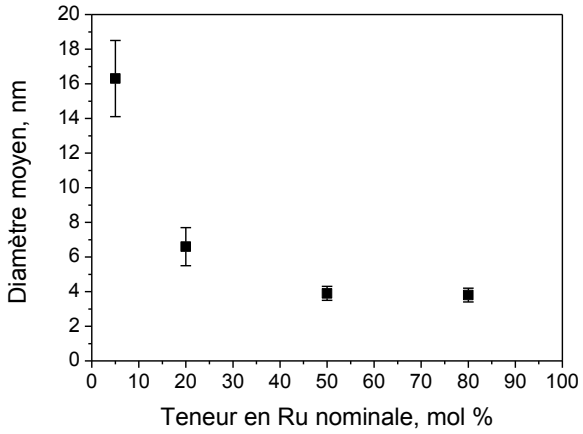


Figure III.13. Evolution de la taille moyenne des particules Co_xRu_{100-x} en fonction de la teneur nominale molaire en Ru. Les incertitudes données correspondent à l'écart type mesuré.

Comme pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$ (*vide supra*), les analyses MET-HR effectuées sur les particules bimétalliques $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ montrent que celles-ci se présentent également sous la forme de plaquettes de symétrie hexagonale, dont les faces basales correspondent aux plans (0001).

Afin de déterminer si des alliages sont également obtenus pour les compositions les plus riches en ruthénium comme cela a déjà été montré pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$ (*vide supra*), des analyses STEM-HAADF couplées à l'EDX ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Wenjie Shen du Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Ces analyses ont été effectuées sur un microscope JEOL JEMARM300F avec une résolution garantie de 0,063nm. Pour les analyses en dispersion d'énergie, le courant de sonde était égal à environ 23 pA. L'ensemble des résultats obtenus est présenté Figure III.14.

Pour une composition de 95% en Co, nous pouvons observer sur l'image STEM-HAADF des zones plus claires qui traduisent l'existence d'un élément de numéro atomique plus élevé. Il s'agit de ruthénium comme le montre la cartographie EDX réalisée sur cet échantillon. Ces images montrent également que les particules de composition $Co_{95}Ru_5$ sont en fait constituées d'un cœur de Co décoré par des particules de Ru de quelques nm. Une faible quantité de Ru est répartie dans la nanoparticule mais il est difficile de dire s'il s'agit d'atomes en surface ou au cœur de la nanoparticule. Notons également que le signal de l'oxygène semble plus développé aux endroits où se situe le ruthénium. Cela pourrait s'expliquer soit par le fait que le ruthénium est oxydé en RuO_2, soit par l'adsorption préférentielle de composés organiques oxygénés sur le ruthénium.

A partir d'une proportion de Ru de 20% (et jusqu'à 80%), les NPs sont de véritables alliages Co_xRu_{100-x}, avec une bonne répartition des éléments au sein d'une même particule. Le signal de l'oxygène est encore fortement détecté.

Finalement, pour la composition $Co_{95}Ru_5$, les analyses EDX et de DRX indiquent que l'alliage n'a pas été formé mais qu'il s'agit de NPs de Co décorées par du ruthénium. Pour les autres compositions envisagées, en revanche, les données permettent de conclure à la formation d'alliages.

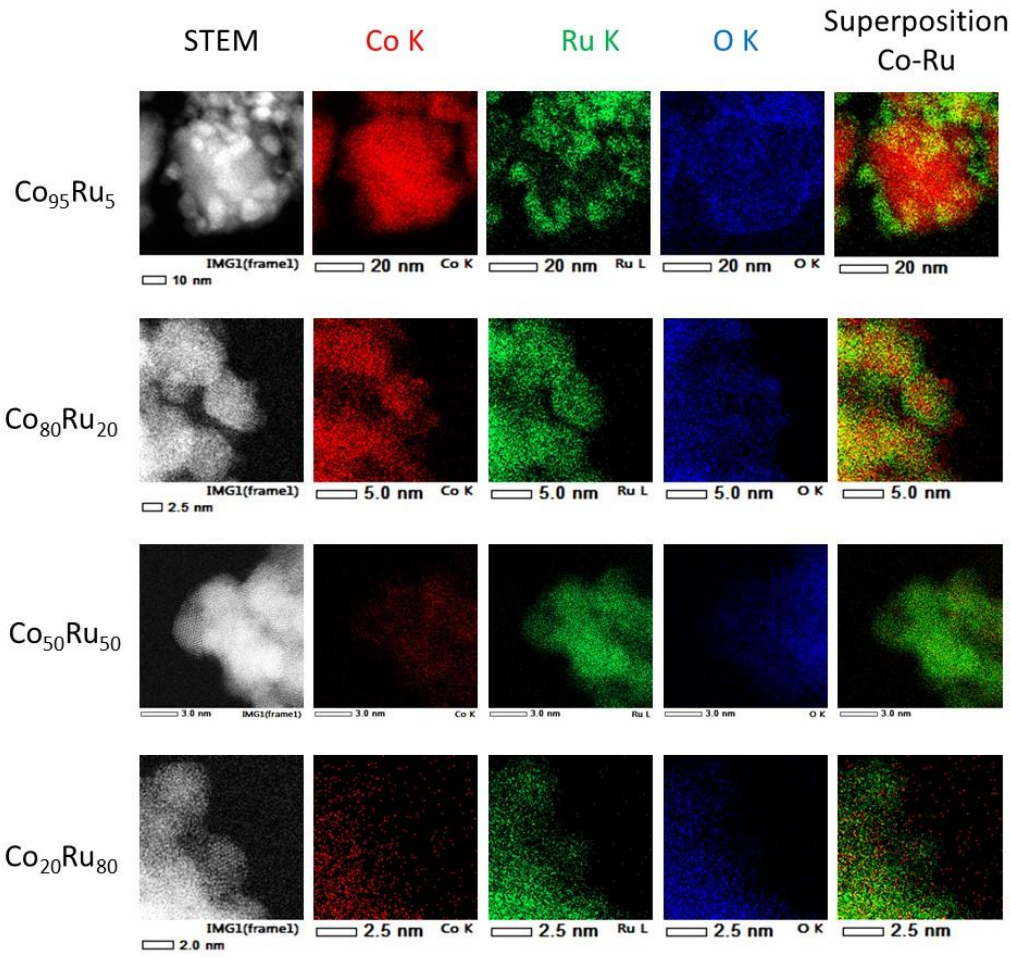


Figure III.14. Clichés STEM – HAADF et cartographies EDX sur les échantillons : $Co_{95}Ru_5$, $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$.

III.4.2 Analyses par diffraction des rayons X sur poudre

Les matériaux ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes de RX de l'ensemble des échantillons sont présentés

Figure III.**15**, y compris ceux du Co et du Ru purs. Ces éléments peuvent tous deux cristalliser avec la structure hexagonale compacte (hc) et la structure cubique faces centrées (cfc). Dans l'octan-1-ol, le Co obtenu cristallise dans un mélange de phases hc et cfc et la taille des domaines cohérents de diffraction, déterminée par l'analyse globale du diffractogramme de RX est de quelques dizaines de nm pour chacune des phases. La comparaison de ces données avec les tailles moyennes déterminées par MET montre que les particules préparées sont poly-cristallines.

Pour le Ru pur, le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le diffractogramme calculé a été obtenu en considérant un mélange des phases cfc et hc, avec 40% de phase cubique et 60% de phase hexagonale (Figure III.15).

Pour les particules bimétalliques de composition $Co_{95}Ru_5$, le diagramme de diffraction de l'échantillon $Co_{95}Ru_5$ est très proche de celui du Co hc pur. En revanche, à partir de la composition $Co_{80}Ru_{20}$, des évolutions notables par rapport au Co pur peuvent être observées. Précédemment, nous avons déjà vu que le diffractogramme de RX de l'échantillon de composition nominale $Co_{80}Ru_{20}$ indiquait la présence d'un mélange de 2 phases au sein de l'échantillon : une phase proche d'un alliage $Co_{50}Ru_{50}$ et une autre proche d'une composition $Co_{85}Ru_{15}$.

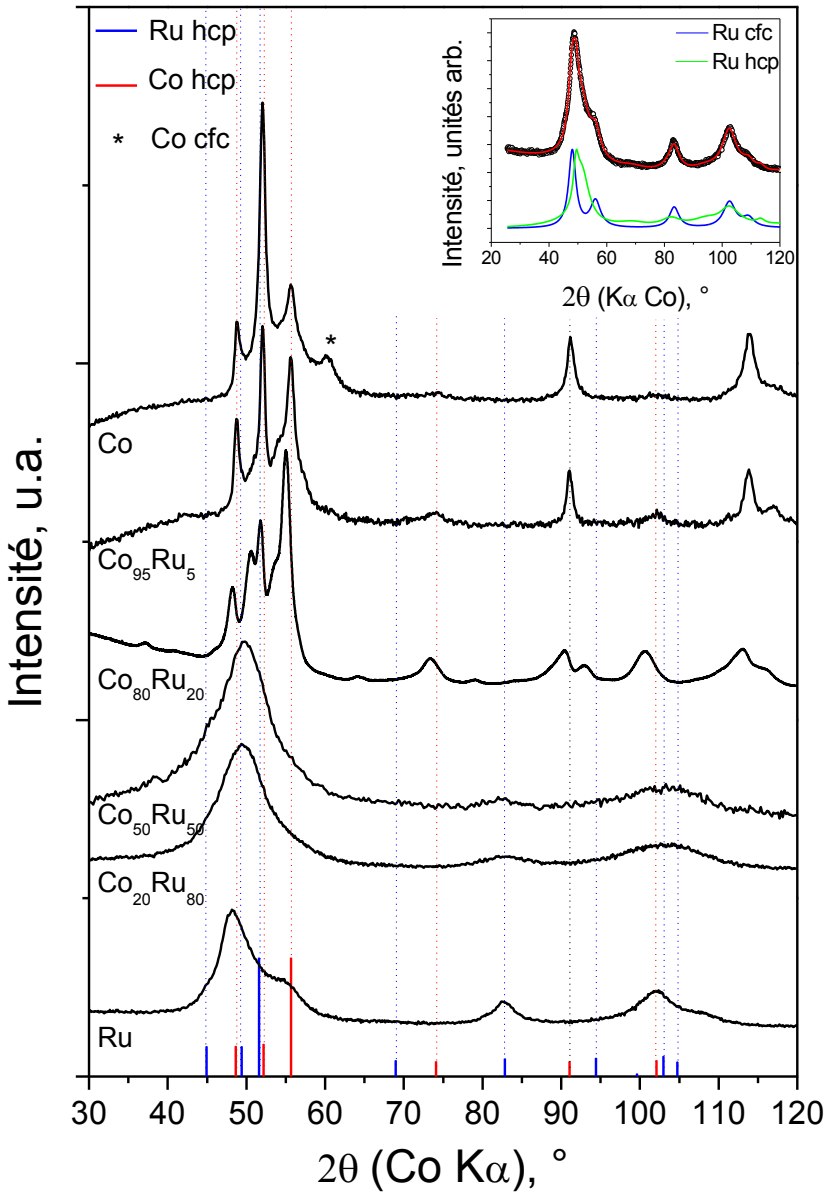


Figure III.15. Diffractogrammes de RX des échantillons Co_xRu_{100-x} préparés à partir de $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol. Encart : diffractogramme expérimental (○) et calculé (ligne rouge) et composantes Ru hc et cfc de l'échantillon de Ru pur.

Pour la composition $Co_{50}Ru_{50}$, l'interprétation du diffractogramme est plus compliquée en raison d'une augmentation de la largeur des pics et de leur recouvrement. Ceci est très certainement dû à la diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction, associée à celle des objets. Pour la composition $Co_{20}Ru_{80}$, nous retrouvons de nouveau un diffractogramme de RX mal défini pour les

mêmes raisons que précédemment. Un examen plus attentif montre que les pics semblent légèrement décalés vers les plus grandes valeurs d'angle de Bragg et donc des distances inter-réticulaires plus petites, indiquant probablement l'insertion d'atomes de Co dans la structure du Ru.

Finalement, bien que les diffractogrammes des compositions les plus riches en Ru soient difficilement exploitables en raison de la petite taille des domaines cohérents de diffraction, nous avons vu dans le paragraphe III.4.1 que ces particules étaient bien cristallisées.

III.4.3 Analyses de la composition chimique et de surface des nanoparticules bimétalliques

Il s'agit ici, d'une part, de vérifier que la composition des particules bimétalliques visée est bien celle obtenue, et, d'autre part, d'essayer de caractériser les espèces organiques de surface. Comme déjà indiqué ci-dessus, celles-ci peuvent correspondre au ligand acac provenant des précurseurs métalliques, de l'octan-1-ol ou d'un produit d'oxydation de ce dernier.

III.4.3.1 Spectroscopie de fluorescence X

Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Panalytical de type Epsilon 3xl. L'équivalent d'une pointe de spatule de la poudre étudiée est déposé dans un petit pilulier rempli d'eau régale et 20µL de cette solution sont prélevés et déposés sur une membrane de polycarbonate. Ces analyses ont permis de déterminer la composition globale des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.16. Un très bon accord est trouvé entre la composition nominale et celle mesurée, indiquant que tout le ruthénium a bien été incorporé dans le matériau final.

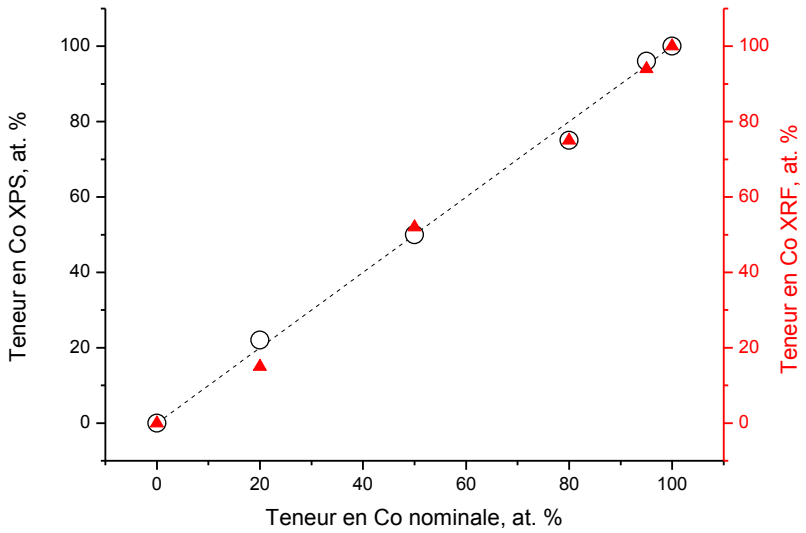


Figure III.16. Analyses en fluorescence X et en spectroscopie de photoélectrons X sur les échantillons Co_xRu_{100-x}.

III.4.3.2 Analyses thermo-gravimétriques et thermo-différentielles couplées à la spectrométrie infrarouge et à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les analyses ont été réalisées sous gaz neutre (He Alphagaz 2) afin de limiter au mieux les phénomènes d'oxydation des particules métalliques et la décomposition incontrôlée des espèces organiques présentes à la surface. La rampe de température était de 10°C/min et la température finale de 800°C. Un dispositif incluant un analyseur thermique relié à un spectromètre IR et à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse a permis d'identifier la nature des composés gazeux résultant de la décomposition thermique des espèces de surface et leur quantité (voir Tableau III.2). Toutes les minutes, un spectre IR des gaz provenant de l'analyseur thermique est enregistré et une analyse GC-MS de ces mêmes gaz est effectuée.

A titre d'exemple sont données sur la Figure III.17a les données ATG-ATD de l'échantillon de composition $Co_{80}Ru_{20}$. Une perte de masse d'environ 11 % est mesurée à environ 287°C et est associée à un signal endothermique. Cette perte de masse est attribuée à l'élimination des ligands organiques de surface. Mis à part pour les particules de Co qui présentent une teneur en matière organique plus faible en raison de tailles de particules plus élevées et donc d'un rapport surface/volume beaucoup plus faible, la perte de masse mesurée pour l'ensemble des particules Co_xRu_{100-x} et pour les particules de Ru pur est du même ordre de grandeur, i.e. autour de 10%. Cette valeur est assez proche de ce qui est obtenu avec des nano-bâtonnets de Co stabilisés par des ligands dodécanoate (perte de masse de 7% vers 300°C).[22]

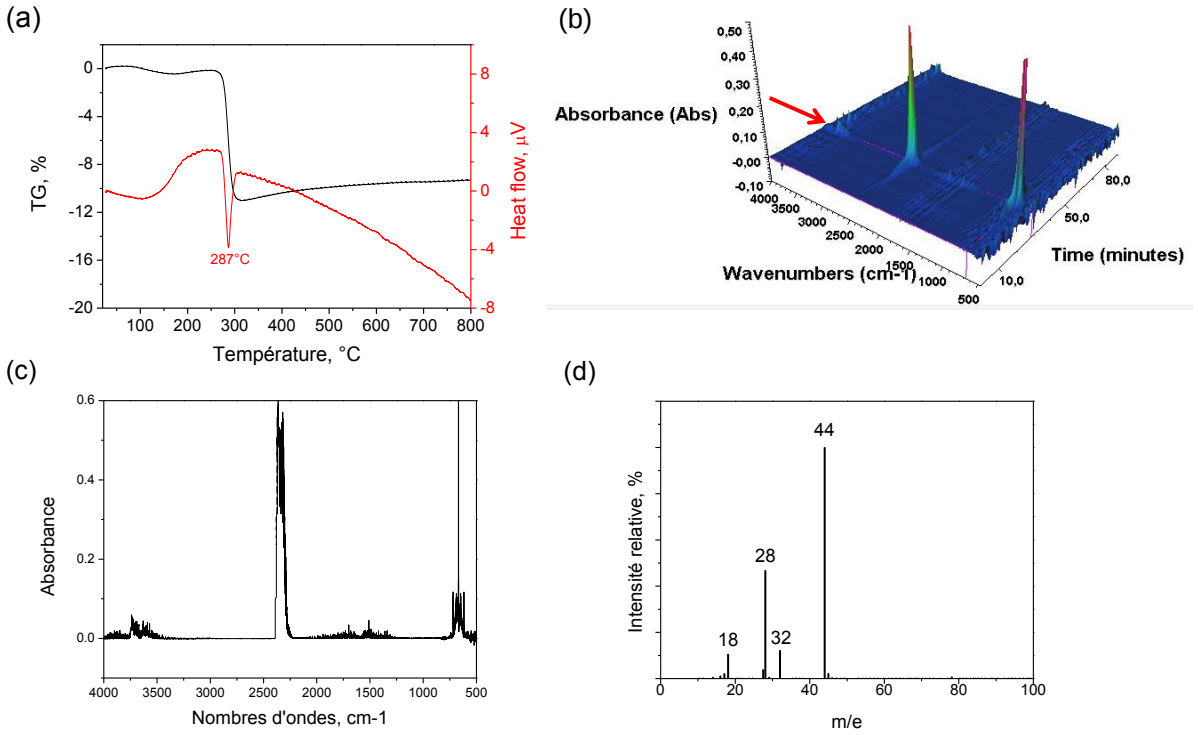


Figure III.17. (a) Analyses thermo-gravimétrique et thermo-différentielle d'un échantillon de composition $Co_{80}Ru_{20}$; (b) ensemble des spectres IR correspondant à la durée totale de l'analyse ; (c) spectre IR obtenu à 28 min et (d) spectre de masse associé. La flèche rouge indique la position temporelle du spectre extrait de (b).

La Figure III.17b regroupe l'ensemble des spectres IR collectés pendant la durée de l'analyse thermique, tandis que la Figure III.17c présente un spectre IR obtenu à 28 min, temps correspondant aux maxima des pics visibles de la Figure III.17.

Deux massifs centrés à 660 et 2350 cm^{-1} sont clairement visibles : ils correspondent respectivement aux bandes de déformation et d'élongation antisymétrique de CO_2. Deux autres structures fines d'intensités plus faibles sont également observées vers 1600 et 3650 cm^{-1}. Elles correspondent aux modes de vibration de la molécule d'eau. La formation de CO_2, tout comme la formation d'eau est également confirmée par spectrométrie de masse avec l'existence de pics caractéristiques respectivement à m/e = 44 et 18 (Figure III.17d). Ces résultats montrent donc que les espèces organiques de surfaces sont brûlées et ce malgré la très faible quantité de dioxygène (≤ 0,1 ppm) présente dans l'hélium de qualité Alphagaz 2, peut-être en raison d'un effet catalytique des métaux sur lesquels sont adsorbées ces espèces. Cette analyse ne nous permet donc pas de remonter à la nature des molécules organiques présentes en surface. D'autres techniques d'analyse ont par conséquent été mise en œuvre (voir ci-dessous).

Tableau III.2. Données physico-chimiques sur les particules bimétalliques Co_xRu_{100-x}

Echantillon	Perte de masse ATG (%)	Rapport molaire C/H[a] (mol/mol)
Co	1.3	-[b]
$Co_{95}Ru_5$	-[b]	-[b]
$Co_{80}Ru_{20}$	10.8	1.67
$Co_{50}Ru_{50}$	9.6	1.92
$Co_{20}Ru_{80}$	-[b]	-[b]
Ru	10.0	-[b]

[a]mesuré à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS. Les erreurs absolues sur les pourcentages en C et en H sont de l'ordre de 2%.
[b]mesures à effectuer

III.4.3.3 Analyses chimiques

Afin de déterminer les rapports molaires carbone/hydrogène des échantillons bimétalliques, des mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur élémentaire organique CHNS Flash 2000 ThermoScientific. Les données sont rassemblées dans le Tableau III.2. A ce jour, seules deux analyses ont pu être réalisées : elles montrent que les rapports molaires C/H sont compris dans l'intervalle [1,6;1,9]. Pour l'ion acétylacétonate, le rapport C/H est de 1,40 mol/mol tandis qu'il est égal à 2,13 mol/mol pour l'octan-1-ol. Les rapports C/H des particules bimétalliques, compris entre ces deux valeurs, ne permettent donc pas de trancher clairement entre l'adsorption de l'acac ou de l'alcool voire d'un de ses produits d'oxydation (l'octanal présente un rapport molaire C/H de 2,0 mol/mol). A ce stade il est permis de penser que les deux types de ligand peuvent être présents à la surface.

III.4.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X

Cette technique est couramment utilisée pour sonder la surface de matériaux puisqu'il est admis que la profondeur d'analyse est de l'ordre de 5-7 nm. Mis à part pour l'échantillon $Co_{95}Ru_5$, qui

présente une taille moyenne de 16,4 nm, l'analyse XPS va donc permettre, dans notre cas, de sonder l'intégralité de l'échantillon en raison de la petite taille des objets. D'un point de vue quantitatif, les rapports Co/Ru mesurés par XPS ont été déterminés et reportés sur la Figure III.16. Les valeurs obtenues sont très proches de celles trouvées par fluorescence X et confirment donc la bonne incorporation du ruthénium au sein de nos matériaux.

Les spectres haute résolution (HR) des métaux, de l'oxygène et du carbone sont présentés Figure III.18 pour les échantillons $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ dont nous avons vu qu'il s'agissait d'alliages.

Plusieurs pics peuvent être détectés pour le ruthénium pour tous les échantillons en contenant : celui correspondant à Ru $3p_{3/2}$ à environ 461,9 eV et Ru $3d_{5/2}$ vers 280,2 eV, en faveur de la présence de Ru métallique.[23] Une composante à 280,7 eV et 464,5 eV doit également être prise en compte afin d'obtenir un profil recomposé en bon accord avec les données expérimentales qui correspond à $Ru3p_{3/2}$ de RuO_2, non détecté par DRX. Par ailleurs, l'examen des spectres HR du Ru des différents échantillons montre que la position des différents pics caractéristiques de cet élément ne change pas, seule l'intensité du signal évolue en fonction du pourcentage en Ru, comme attendu.

La décomposition du signal du C permet de mettre en évidence trois contributions. La première contribution à 284,7 eV est attribuée à du carbone aliphatique provenant d'espèces organiques adsorbées (ligands et/ou contamination) à la surface des nanoparticules qui a servi à calibrer le spectre. Cette contribution est observée à la même énergie pour toutes les compositions. Un second signal correspondant à du carbone oxydé en position β d'une fonction carbonyle, qui peut être un alcool ou encore une fonction carbonyle provenant par exemple des ligands acétylacétonate est observé entre 258,4 et 286,2 eV pour le Ru et Co respectivement. Enfin, une troisième contribution apparait à de plus hautes énergies à 288,2 et 288,9 eV pour les particules de Ru et Co purs, qui correspondrait à un carbone oxydé comme dans une fonction acide carboxylique/carboxylate comme il a été montré pour le Co.[24] Cet écart d'énergie de 0,7 eV est expliqué par une différence d'interaction entre l'espèce organique oxydée et la nature du métal en surface. Cette espèce peut provenir soit des ligands acac apportés par les précurseurs soit par une suroxydation de l'octan-1-ol en octanal puis en acide octanoïque par les nanoparticules. Ce dernier point sera abordé dans le chapitre V lorsque l'on montrera les propriétés catalytiques sur l'oxydation des alcools.

Au niveau de l'oxygène (Figure III.18c), au moins trois contributions sont visibles vers 530 eV, 531 et 533 eV pour les particules de ruthénium pur. Elles correspondent respectivement à de l'oxygène présent sous forme d'oxyde métallique (530 eV) et à de l'oxygène constitutif des ligands en surface des nanoparticules (531 et 533 eV), dont la présence est également visible sur le spectre haute résolution du C. Le signal à 530,9 eV correspond plus à un oxygène engagé dans une liaison C=O tandis qu'un oxygène d'une liaison C-O est observable à 532,7 eV. Le signal observé à 530,9 eV est donc plutôt associé à l'acétylacétonate tandis que celui à 532,7 eV est plus associé à un oxygène d'un alcool par exemple. L'octanal issu de l'oxydation de l'octan-1-ol pourrait également être en surface et contribuer au signal à 530,9 eV. A ce stade, nous ne pouvons pas indiquer avec certitude la nature des ligands présents en surface même s'il semble que le ligand acac et que de l'alcool soient présents.

Lorsque l'on analyse les spectres HR de l'oxygène du Ru pur jusqu'à la composition en Co pur, les énergies de liaison sont légèrement décalées vers les plus grandes énergies : l'énergie de liaison

de l'oxygène présent sous forme C-O et sous forme d'oxyde métallique augmente de 0,4 eV en passant du Ru pur au Co pur tandis que l'énergie de liaison de l'oxygène présent sous la forme C=O augmente de 0,7 eV. Ces différences peuvent s'expliquer par des interactions différentes ligands de surface/métal dans le cas du Ru et du Co. Finalement, bien que cette spectrométrie permette de mettre en évidence l'existence d'un (ou de plusieurs) oxyde(s) métallique(s), il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'oxydes monométalliques ou mixtes, d'autant que les données DRX n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de telles phases à la surface des objets.

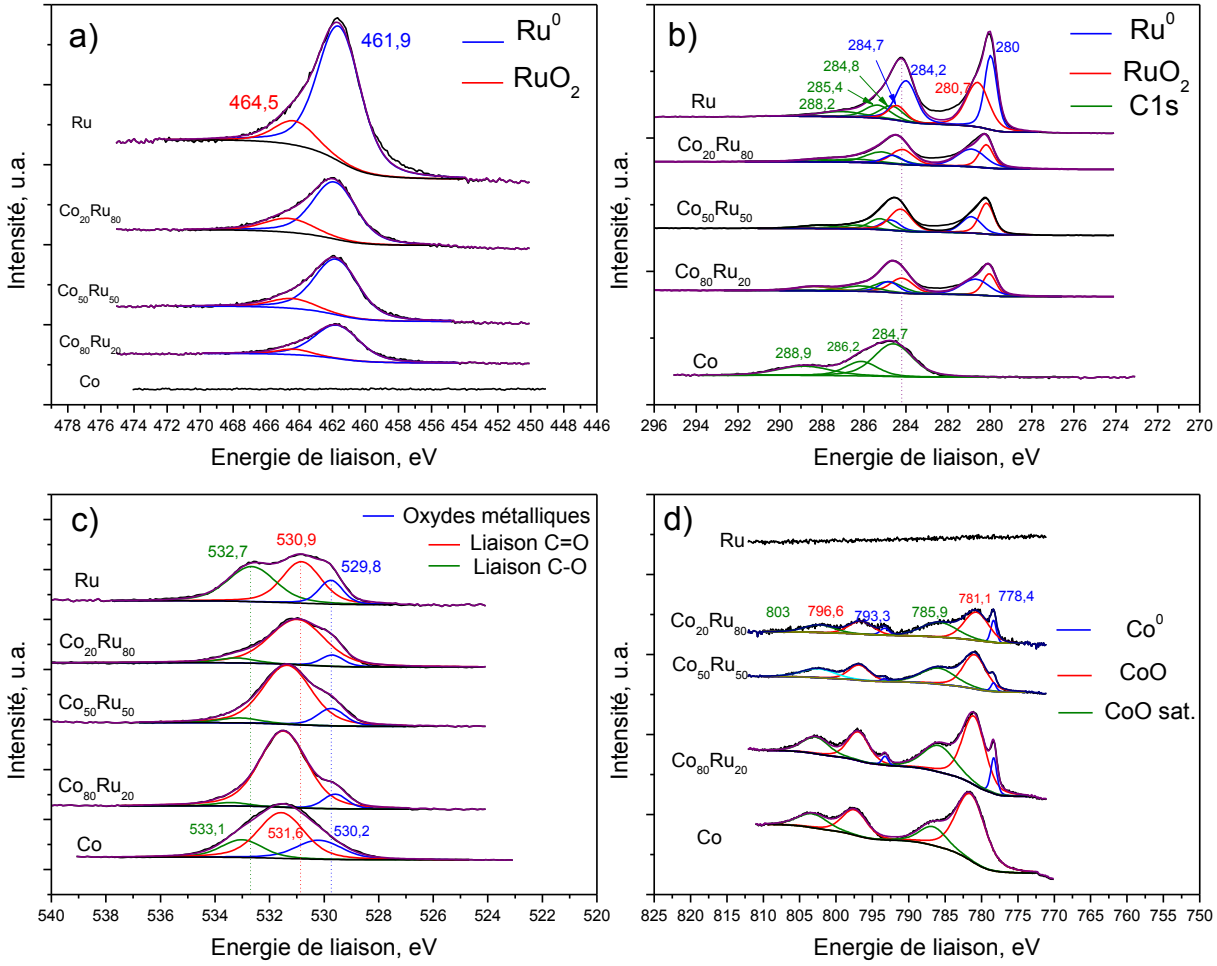


Figure III.18. Spectres XPS haute résolution du ruthénium 3p (a), du carbone 1s et du Ru 3d (b), de l'oxygène (c) et du cobalt (d) des particules de composition Co_xRu_{100-x} (x = 100, 80, 50, 20, 0) préparées dans l'octan-1-ol.

Le spectre HR du Co est présenté Figure III.18d. Il montre l'existence d'espèces oxydées du Co et de cobalt métallique. La phase métallique est visible sous la forme de pics fins caractéristiques se trouvant à environ 778,4 eV ($2p_{3/2}$) et 793,3 eV ($2p_{1/2}$) tandis que les pics à 781,1 eV ($2p_{3/2}$) et 796,6 eV ($2p_{1/2}$) et leurs satellites à 788,9 eV et 803 eV correspondent à du Co(II).[25] Il s'agit là d'un résultat intéressant car vu la faible taille des objets et la profondeur d'analyse de cette spectroscopie, cela est en faveur d'une faible proportion de Co oxydé. Notons par exemple que pour des NBs de Co préparés en milieu BEG, le signal du Co métallique n'est pas détecté alors que la DRX permet de l'identifier très majoritairement.[26] De la même façon, pour les particules de Co pur préparées dans

cette étude avec l'octan-1-ol, il n'est pas possible de mettre en évidence la composante métallique (voir Figure III.18d). Le rapport des intensités des pics à 778,4 et 781,1 eV, correspondant aux espèces Co(0) et Co(II) respectivement, a été tracé en fonction de la teneur mesurée en Ru (Figure III.19). Il apparaît ainsi clairement que plus la teneur en Ru est élevée dans l'alliage, plus la proportion de Co métallique croît. Cela pourrait s'expliquer par un effet promoteur du Ru vis-à-vis du maintien de bas degrés d'oxydation pour le Co, bien connu en catalyse Fischer Tropsch.[27]

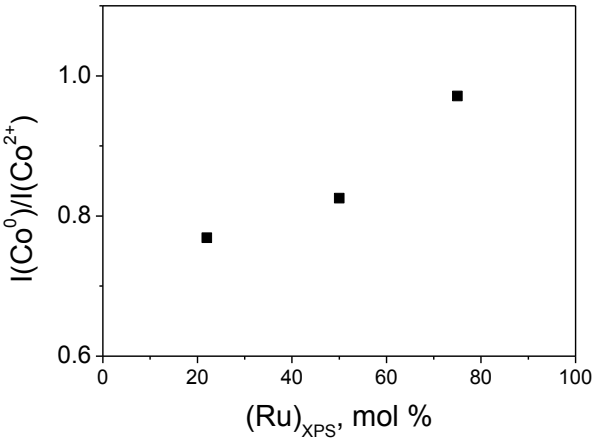


Figure III.19. Rapport des intensités des pics $2p_{3/2}$ associés au Co(0) et au Co(II) en fonction de la teneur en Ru mesurée par XPS.

III.4.3.5 Spectrométrie infrarouge

L'ensemble des échantillons bi-métalliques et de deux références, l'octan-1-ol et Na(acac), a été analysé par spectrométrie infrarouge à l'aide d'un spectromètre IR-TF Nicolet 8700. Les poudres étaient diluées dans du KBr tandis qu'une goutte de l'octan-1-ol a été déposée sur une lame de KBr.

Sur la Figure III.20 sont donnés les spectres de Na(acac) et de l'octan-1-ol commerciaux ainsi que le spectre de l'échantillon $Co_{50}Ru_{50}$, donné à titre d'exemple ; les spectres IR des différents échantillons bi-métalliques étant similaires. Les attributions des principaux modes de vibration observés sont regroupées dans le Tableau III.3.

L'existence de vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique caractéristiques du groupe carbonyle dans la gamme de nombres d'onde 1650-1400 cm^{-1} pour l'échantillon $Co_{50}Ru_{50}$ est en faveur de la présence de ligands acac en surface. Toutefois, l'octan-1-ol est très probablement présent également à la surface des objets. En effet, l'examen de la position des bandes correspondant aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupements CH_3 et CH_2 montre un bien meilleur accord entre l'échantillon $Co_{50}Ru_{50}$ et l'octan-1-ol qu'entre $Co_{50}Ru_{50}$ et Na(acac) (Figure III.20). Finalement sur la base des données des spectrométries IR et XPS, ainsi que des analyses chimiques réalisées, il est possible de conclure que l'acac tout comme l'octan-1-ol sont très certainement présents à la surface des NPs des alliages Co_xRu_{100-x}.

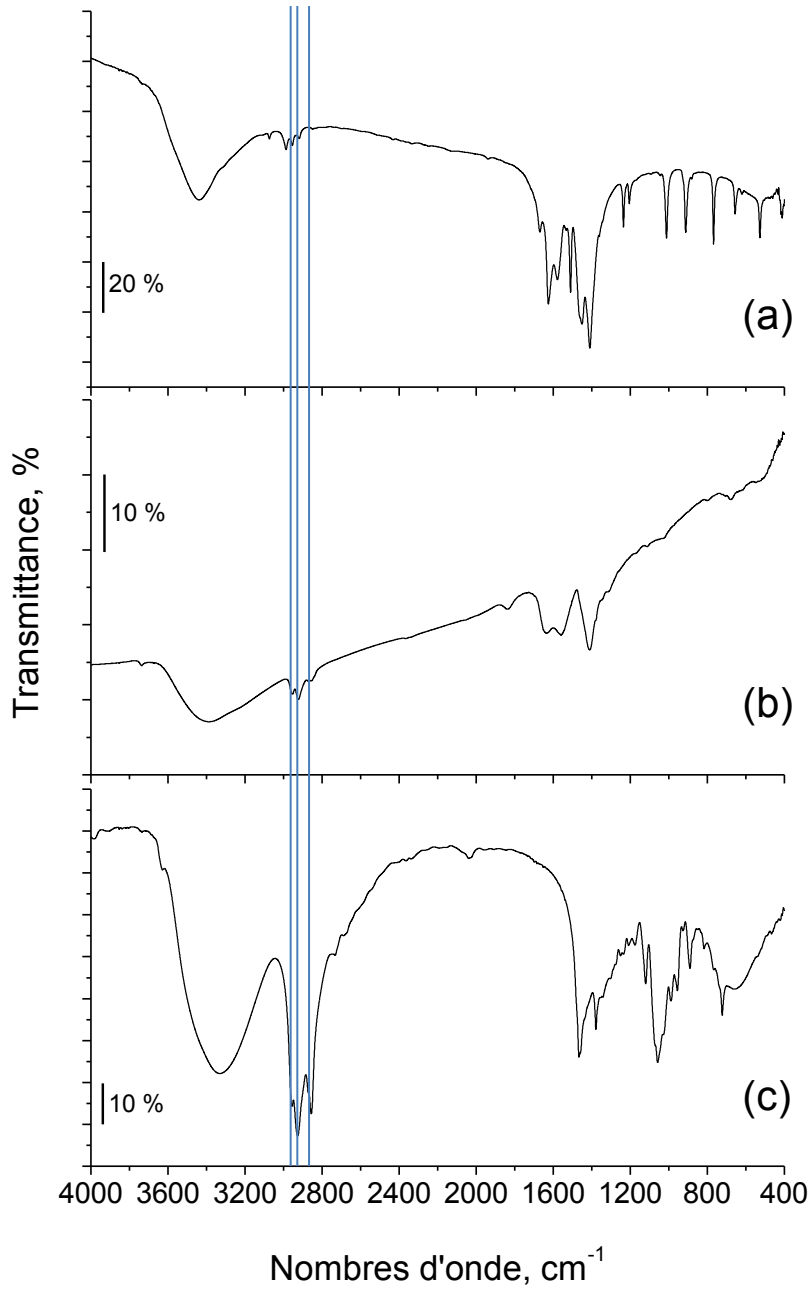


Figure III.20. Spectres IR de : (a) Na(acac) commercial, (b) l'échantillon $Co_{50}Ru_{50}$ et (c) l'octan-1-ol.

Tableau III.3. Attributions des principaux modes de réflexion observés pour Na(acac), l'octan-1-ol commercial et l'échantillon $Co_{50}Ru_{50}$.

Echantillon	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions[a]
Na(acac)	3442	ν O-H
	2990	ν_{asym} CH_3
	2956	$\nu_{asym}CH_2$
	2919	ν_{sym} CH_3
	1625	ν_{asym} C=O
	1578	ν_{sym} C=O
	1510	ν C=C
	1410	δ_{sym} CH_3
	912	ν C-CH_3
	768	γ C-H
$Co_{50}Ru_{50}$	3384	ν O-H
	2956	ν_{asym} CH_3
	2919	ν_{asym} CH_2
	2871	ν_{sym} CH_3
	2853	ν_{sym} CH_2
	1645	ν_{asym} C=O
	1560	ν_{sym} C=O
	1410	δ_{sym} CH_3
Octan-1-ol	3629	ν O-H, libre
	3330	ν O-H, lié intermoléculaire
	2955	ν_{asym} CH_3
	2930	ν_{asym} CH_2
	2870	ν_{sym} CH_3
	2850	ν_{sym} CH_2
	1467	δ O-H
	1056	ν CCO
	891	torsion CH_2

[a] ν : élongation ; δ : déformation dans le plan ; γ : déformation hors du plan

III.4.4 Détermination des surfaces spécifiques des échantillons

III.4.4.1 Physisorption du diazote à 77 K

En vue d'applications en catalyse, il est important de déterminer les surfaces spécifiques des différentes particules bimétalliques préparées dans ce chapitre, puisque l'activité catalytique dépend bien entendu de la surface exposée par les objets. La physisorption du diazote est une technique couramment employée à cette fin mais en raison de l'agglomération possible des NPs (essentiellement due aux interactions magnétiques et/ou aux forces de van der Waals), il est possible que les valeurs trouvées soient inférieures aux valeurs calculées à l'aide d'un modèle géométrique (prisme à base hexagonale) reposant sur les dimensions moyennes déterminées en MET.

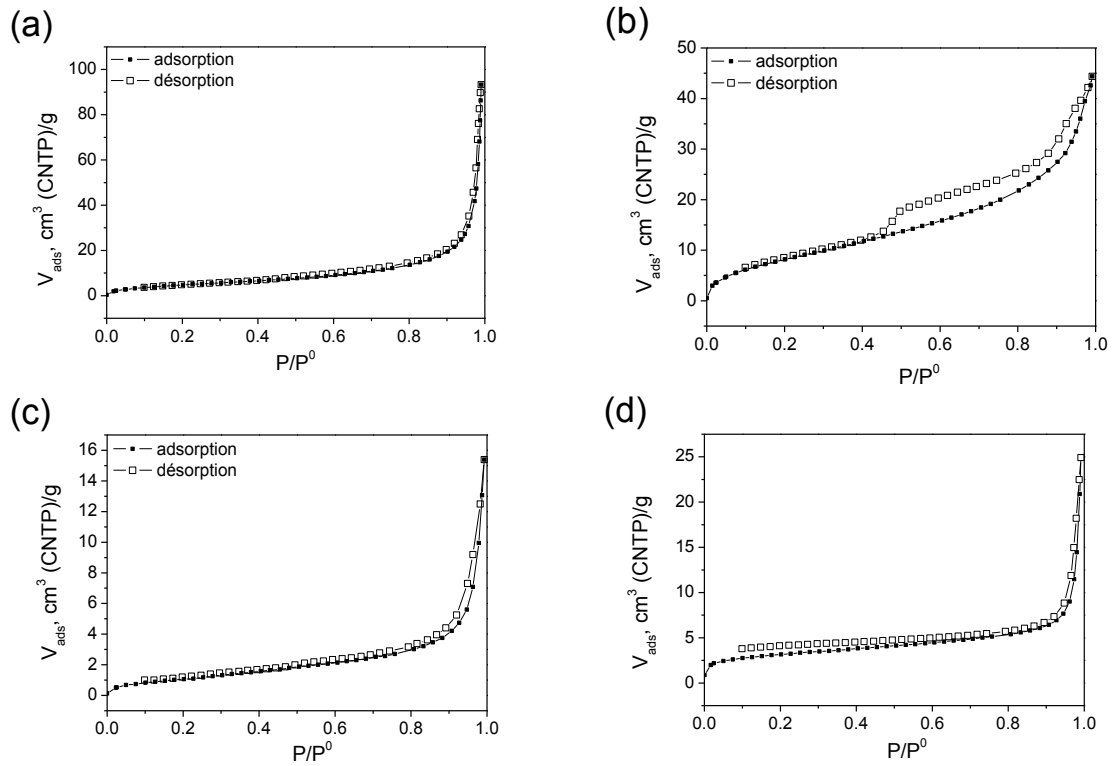


Figure III.21. Isothermes de physisorption du diazote des échantillons (a) $Co_{95}Ru_5$, (b) $Co_{80}Ru_{20}$, (c) $Co_{50}Ru_{50}$ et (d) $Co_{20}Ru_{80}$ mesurées à 77K.

Les isothermes d'adsorption des différents alliages sont présentées sur la Figure III.21. Les valeurs des surfaces spécifiques déterminées à l'aide de l'équation BET et calculées à partir des dimensions moyennes ainsi que les valeurs des constantes C_{BET} sont, quant à elles, regroupées dans le Tableau III.4. La surface spécifique est calculée en considérant des particules hexagonales plaquettaires à l'aide des relations suivantes :

$$S_{calculée} = \frac{S_{tot}}{m} = \frac{S_{tot}}{\rho_{CoRu}\, V}$$

Avec ρ_{CoRu}, la masse volumique de l'alliage, V, le volume d'une particule et S_{tot}, la surface totale (plans basals et latéraux) développée par une particule. V et S_{tot} peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes :

$$S_{tot} = 2S_{base} + S_{latérale} = 3\sqrt{3}\left(\frac{D_{MET}}{2}\right)^2 + 6 \times e_{MET} \times \frac{D_{MET}}{2}$$

$$V = S_{base} \times e_{MET}$$

Avec D_{MET} et e_{MET}, respectivement le diamètre et l'épaisseur moyenne d'une particule.

Mis à part pour l'échantillon $Co_{80}Ru_{20}$ qui présente une isotherme de type IIb (et non de type IV car il n'y a pas de plateau à haute pression relative), les autres isothermes sont de type II.[28] Le type IIb est rencontré avec des agrégats de particules plaquettaires comme des argiles et l'hystérésis observée s'explique par de la porosité inter-particulaire. Pour les autres compositions, l'isotherme de

type II est en accord avec des matériaux ne présentant pas de porosité intra-particulaire, comme attendu avec des objets de si petite taille.

Les données rapportées dans le Tableau III.4 montrent que les valeurs déterminées par physisorption du diazote sont systématiquement très inférieures à celles calculées. Ceci peut s'expliquer par une agglomération assez prononcée des objets à l'état solide, du moins lorsque les particules sont extraites de leur milieu de croissance et séchées. L'agglomération observée est favorisée par la morphologie plaquettaire des particules et trouve bien sûr son origine dans les interactions magnétiques mais peut aussi s'expliquer, du moins en partie, par le traitement thermique réalisé à 150°C avant analyse.

Tableau III.4. Valeurs des surfaces spécifiques mesurées par physisorption du diazote à 77 K et par SAXS, calculées à partir des données de MET et des constantes C_{BET}.

Echantillon	S_{BET}, m^2/g	C_{BET}	S_{SAXS}, m^2/g	$S_{calculée}$, m^2/g
$Co_{95}Ru_5$	18.8	27	-[a]	113
$Co_{80}Ru_{20}$	32.9	26	-[a]	157
$Co_{50}Ru_{50}$	4.0	36	211	208
$Co_{20}Ru_{80}$	11.0	259	212	213

[a]non mesuré

L'examen du Tableau III.4 montre que mis à part l'échantillon bimétallique le plus riche en Ru, les constantes C_{BET} sont du même ordre de grandeur. Rappelons que cette constante est directement liée à l'énergie molaire nette d'adsorption[28] et renseigne sur l'affinité de l'adsorbat (N_2) pour l'adsorbant (particules métalliques) : des valeurs élevées traduisent une affinité élevée de l'adsorbat pour l'adsorbant. Il est donc possible de conclure qu'ici, excepté pour l'échantillon $Co_{20}Ru_{80}$, la chimie de surface de toutes les autres particules est similaire, conduisant à des interactions adsorbant-adsorbat équivalentes. La valeur beaucoup plus élevée obtenue pour l'échantillon $Co_{20}Ru_{80}$ pourrait s'expliquer par un traitement BET dans un domaine de pressions relatives différent de ceux des autres échantillons, ce qui n'est pas le cas. Cela indique donc une physico-chimie de surface différente pour cet échantillon. A ce stade, il ne nous est pas possible de donner une explication satisfaisante.

III.4.4.2 Mesures SAXS

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les valeurs des surfaces spécifiques mesurées étaient systématiquement très inférieures aux valeurs calculées, probablement en raison d'une agglomération plus ou moins importante des objets qui peut éventuellement survenir au cours du séchage ou lors du traitement thermique réalisé en amont des analyses de physisorption. La surface spécifique a donc été mesurée sur les suspensions colloïdales par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour Small Angle X-ray Diffusion). Cette technique est basée sur la mesure de la différence de densité électronique entre le solide et le milieu environnant. La surface spécifique a été déterminée par la méthode de Porod. Les résultats obtenus sur les suspensions colloïdales dans

l'octan-1-ol sont donnés dans le Tableau III.4. Contrairement aux résultats déterminés par physisorption du diazote à 77 K, il existe un bon accord entre les valeurs trouvées par SAXS et par le calcul, ce qui montre que les particules ne s'agglomèrent pas dans la solution mais plutôt lors de l'étape de séchage des particules ou pendant le pré-traitement en physisorption.

III.4.5 Mesures magnétiques

Il n'existe pas beaucoup de données sur les propriétés magnétiques d'alliages Co_xRu_{100-x}. A notre connaissance, les seuls travaux reportant l'évolution de la température d'ordre magnétique, i.e. la température de Curie, d'alliages Co_xRu_{100-x}, en fonction de la teneur atomique en Ru, sont ceux de Crangle et Parsons.[29] Sur la Figure III.22a, nous voyons que la température de Curie décroît très rapidement lorsque la quantité en Ru augmente. Cela est dû à la dilution des moments magnétiques portés par le cobalt au sein de l'alliage lorsque la teneur en Ru augmente et donc à une diminution de l'interaction d'échange, responsable du ferromagnétisme observé. Cette interaction, d'origine purement quantique, est très intense mais s'atténue très vite avec la distance.[30]

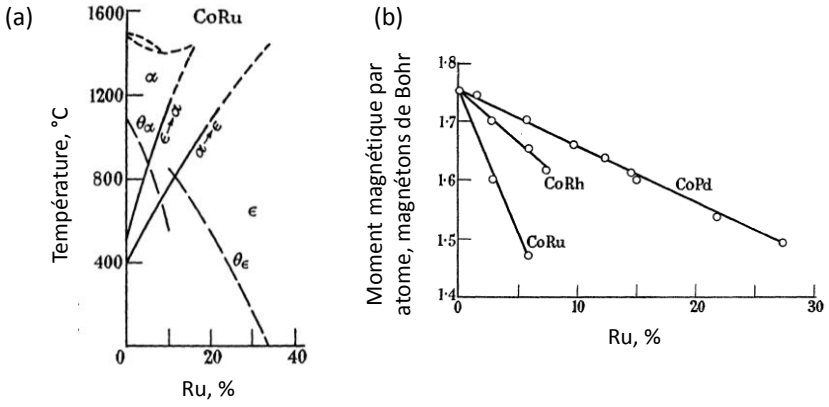


Figure III.22. (a) Diagramme de phases du composé binaire métallique Co_xRu_{100-x} et évolution de la température de Curie en fonction de la teneur en Ru ; la phase α est cubique tandis que la phase ε est hexagonale ; (b) évolution du moment magnétique porté par chaque atome de cobalt en fonction de la teneur en Ru. Adapté d'après [29].

Sur la Figure III.22b, nous voyons également que le moment magnétique porté par chaque atome de Co décroît rapidement lorsque la teneur en Ru augmente dans l'alliage. Zitoun *et al.* ont également étudié les propriétés magnétiques de NPs d'alliages de Co et de Ru préparées par la voie organométallique dont la taille est de l'ordre de 2 nm.[31] Ils ont observé que l'aimantation spontanée de leurs matériaux décroissait avec l'incorporation d'éléments 4d non ferromagnétiques au sein de la matrice de cobalt.

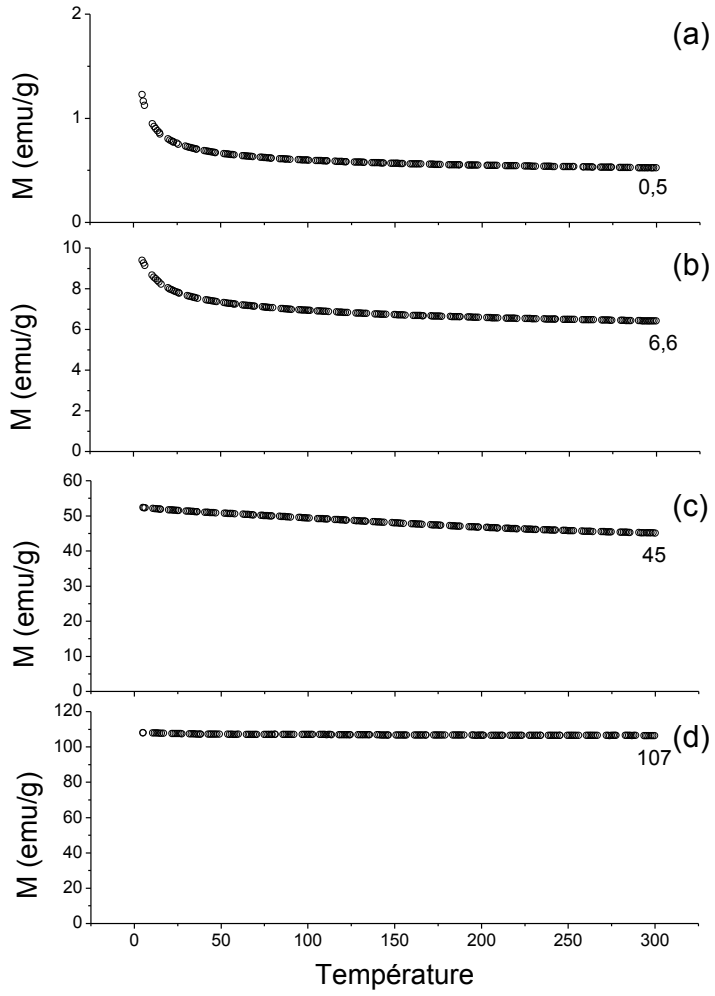


Figure III.23. Variation de l'aimantation en fonction de la température sous champ (μ_0H = 1T) pour les échantillons (a) $Co_{20}Ru_{80}$, (b) $Co_{50}Ru_{50}$, (c) $Co_{80}Ru_{20}$ et (d) $Co_{95}Ru_5$.

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre de type VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) PPMS de chez Quantum Design. L'évolution de l'aimantation, en emu[1] par gramme d'échantillon, mesurée en fonction de la température est donnée Figure III.23 pour l'ensemble des échantillons bimétalliques. L'aimantation à 300 K décroît rapidement lorsque la teneur en Ru augmente, ce qui est similaire aux observations rapportées par Zitoun *et al*.[31] A partir d'une teneur molaire en Ru de 20%, dont nous avons vu qu'il s'agissait d'alliages, l'aimantation n'est plus constante en fonction de la température. Ainsi, pour l'échantillon $Co_{80}Ru_{20}$, la valeur de l'aimantation mesurée à 300 K, égale à 45 emu/$g_{échantillon}$, est faible en regard de la teneur en Co et la courbe présentée Figure III.23c montre l'existence d'une contribution paramagnétique avec une augmentation de l'aimantation à basse température, même si celle-ci est très peu marquée. Elle l'est bien davantage pour les alliages les plus riches en Ru, i.e. $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ (voir Figure III.23a et b). Pour ce dernier composé, l'aimantation mesurée à 300 K est très faible (0,5 emu/$g_{échantillon}$).

Connaissant la quantité de matière organique présente en surface des particules et la composition de l'alliage, il est possible de calculer les valeurs d'aimantation en emu/g_{cobalt} et d'en

[1] emu : electromagnetic unit ; 1 emu = 10^{-3} A m²

déduire le moment magnétique porté par chaque atome de Co. Ces données sont présentées sur les Figure III.24a et b. A titre de comparaison, les valeurs des moments magnétiques mesurés pour les NPs de Co_xRu_{100-x} préparées par Zitoun *et al.* sont également présentées Figure III.24b. Nous observons des valeurs assez comparables quoique plus faibles que celles de ces auteurs. Ceci s'explique très certainement par le fait qu'une partie du Co est oxydée dans nos échantillons (voir § III.4.4.4) et que les moments magnétiques calculés dans notre travail ne sont pas exprimés en μ_B par atome de cobalt métallique, contrairement aux résultats rapportés par Zitoun *et al*. La valeur du moment magnétique mesuré passe de 1,70 μ_B/atome de Co pour le cobalt massif à 0,036 μ_B/atome de Co pour l'échantillon $Co_{20}Ru_{80}$, ce qui ne représente que 2% du moment magnétique du Co seul, alors que la teneur en Co est tout de même de 20 %. Nos résultats sont donc en faveur de la formation d'alliages plutôt que de la précipitation de phases séparées. Dans ce dernier cas, en effet, les valeurs des aimantations mesurées auraient dû être nettement plus élevées que celles mesurées.

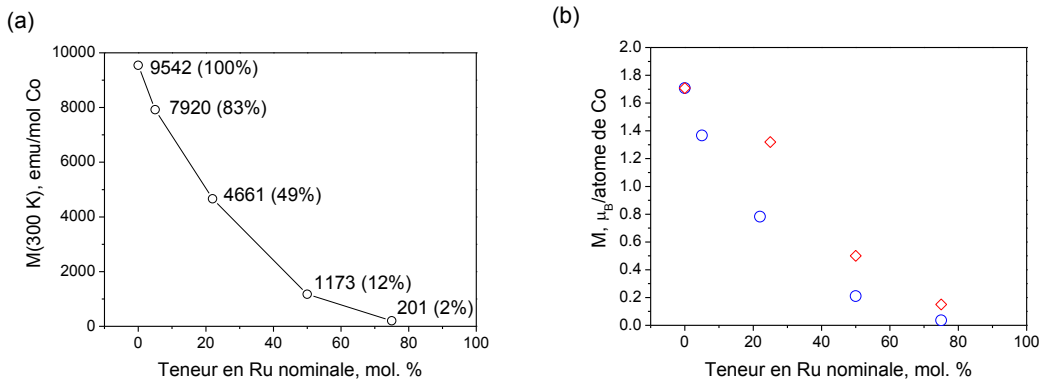


Figure III.24. (a) Evolution de l'aimantation à 300K en fonction de la composition ; entre parenthèses est donnée la proportion (en %) de l'aimantation par rapport au Co massif et (b) évolution du moment magnétique porté par chaque atome de Co en fonction de la teneur (○ : ce travail, ◇ : référence [31]).

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, des nanoparticules de Co_xRu_{100-x} ont été préparées par réduction de précurseurs de Co(II) et de Ru(III) en milieu octan-1-ol et 1,2-butanediol. Des études préalables réalisées avec différents précurseurs métalliques, pris isolément, ont permis d'identifier, pour chaque solvant, les combinaisons de précurseurs métalliques les plus favorables *a priori* pour la formation d'un alliage homogène, tandis qu'une étude électrochimique a permis de montrer des différences notables au niveau de l'oxydation des deux solvants, avec le montage utilisé.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol. Les nanoparticules ainsi élaborées sont des alliages, homogènes en composition au sein d'une même particule, pour une composition en Ru comprise entre 20 et 80%. Lorsque la quantité en Ru est égale à 5%, les analyses STEM-HAADF et les cartographies EDX ont en effet montré que les échantillons se présentaient sous la forme de particules de Co de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre présentant à leur surface de petites particules de Ru de quelques nanomètres de diamètre. Un effet

très clair de la quantité de Ru introduit sur la taille des objets finals a été mis en évidence : la taille des objets diminue rapidement avant de se stabiliser autour de 4 nm pour les objets les plus riches en Ru.

L'étude des propriétés magnétiques de ces particules a permis de conforter notre analyse quant à la formation d'alliages et nos résultats permettent d'écarter la précipitation disjointe du cobalt et du ruthénium au sein de nos systèmes.

Un résultat remarquable est que mis à part le ligand acac provenant des précurseurs métalliques, aucun autre agent coiffant n'a été utilisé dans ce travail alors qu'un bon contrôle de la taille et de la forme des objets a été obtenu. Ceci pourrait être un atout pour des applications en catalyse qui seront présentées dans le chapitre V. Les analyses physico-chimiques de surface ont permis de montrer que les ligands acac étaient probablement adsorbés à la surface des objets tout comme la présence de l'alcool voire d'un de ses produits d'oxydation.

Les tests de réduction préliminaires ont montré que le précurseur $Co(acac)_2$ se réduisait vers 160°C, c'est-à-dire 20°C environ avant le précurseur de Ru(III). Ceci est assez surprenant dans la mesure où le ruthénium est un métal noble et devrait donc se réduire en premier. Bien que nos synthèses ne soient pas effectuées dans l'eau ni à température ambiante, les valeurs des potentiels standard issus des tables de données thermodynamiques constituent néanmoins un guide pour la prédiction des réactions redox.[7] Rappelons que les potentiels standards de deux précurseurs sont de 0,68 V/ESH et de – 0,28 V/ESH pour les coupes $Ru^{III}Cl_3/Ru^0$ et Co^{2+}_{aq}/Co, respectivement. Il est donc attendu que dans des conditions thermodynamiques, le ruthénium (III) se réduise avant le cobalt (II), du moins en milieu aqueux et à température ambiante. Bien entendu la valeur de ces potentiels dépend beaucoup des ligands se trouvant dans la sphère de coordination des métaux et des écarts très sensibles à ces valeurs peuvent être observés. Des questions demeurent donc, notamment pour ce qui est du mécanisme de formation de ces NPs d'alliages. Ce sont à ces questions que nous tenterons de répondre dans le chapitre suivant.

Références du chapitre III

1 Y. Soumare, J. Y. Piquemal, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, A. Falqui and G. Viau, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5696–5702.

2 Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J. Y. Piquemal and G. Viau, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1971–1977.

3 K. Aït Atmane, C. Michel, J. Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno and G. Viau, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2682–2692.

4 J. L. Cuya Huaman, K. Sato, S. Kurita, T. Matsumoto and B. Jeyadevan, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 7062–7069.

5 F. Bonet, C. Guéry, D. Guyomard, R. Herrera Urbina, K. Tekaia-Elhsissen and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 1999, **126**, 337–348.

6 A. J. Biacchi and R. E. Schaak, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8089–8099.

7 F. Fievet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J. Y. Piquemal, L. Sicard and G. Viau, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 5187–5233.

8 G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 2003, 486–494.

9 A. Viola, Thèse de l'Université Paris Diderot, 2018.

10 L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari and J. Ricote, *Thin Solid Films*, 2004, **450**, 34–41.

11 K. Takahashi, S. Yokoyama, T. Matsumoto, J. L. Cuya Huaman, H. Kaneko, J. Y. Piquemal, H. Miyamura and J. Balachandran, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 8632–8642.

12 L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet and F. Villain, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, **26**, 261–265.

13 M. Pousthomis, Thèse de l'Université de Toulouse, 2016.

14 S. Combettes, *Rapport de stage de M2, Université de Toulouse*, 2017.

15 J.-M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi and A. Skoulios, *Eur. J. Inorg. Cherm.*, 2002, **8**, 1813–1820.

16 M. Pousthomis, E. Anagnostopoulou, I. Panagiotopoulos, R. Boubekri, W. Fang, F. Ott, K. A. Atmane, J. Y. Piquemal, L. M. Lacroix and G. Viau, *Nano Res.*, 2015, **8**, 2231–2241.

17 K. T. Jacob, S. Raj and L. Rannesh, *Int. J. Mater. Res.*, 2007, **98**, 776–779.

18 D. Alloyeau, G. Prévot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau and C. Ricolleau, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 1–4.

19 A. M. Ruppert, M. Jędrzejczyk, N. Potrzebowska, K. Kaźmierczak, M. Brzezińska, O. Sneka-Płatek, P. Sautet, N. Keller, C. Michel and J. Grams, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4318–4331.

20 A. A. Herzing, M. Watanabe, J. K. Edwards, M. Conte, Z. R. Tang, G. J. Hutchings and C. J. Kiely, *Faraday Discuss.*, 2008, **138**, 337–351.

21 M. Di Vece, S. Bals, J. Verbeeck, P. Lievens and G. Van Tendeloo, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 1–4.

22 K. Aït Atmane, F. Zighem, Y. Soumare, M. Ibrahim, R. Boubekri, T. Maurer, J. Margueritat, J.-Y. Piquemal, F. Ott, G. Chaboussant, F. Schoenstein, N. Jouini and G. Viau, *J. Solid State Chem.*, 2013, **197**, 297–303.

23 D. J. Morgan, *Surf. Interface Anal.*, 2015, **47**, 1072–1079.

24 N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong and V. P. Dravid, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 383–386.

25 A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom and C. J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx.

26 A. Viola, M. Peboscq, J. Peron, M. Giraud, L. Sicard, R. K. Ramamoorthy, B. Azeredo, S. Nowak, P. Decorse, G. Viau and J. Y. Piquemal, *Catal. Today*, 2019, **333**, 97–104.

27 G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet and B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 2002, **233**, 263–281.

28 F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.*, Academic Press, San Diego, USA, 1999.

29 J. Crangle and D. Parsons, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, 1960, **255**, 509–519.

30 E. Du Trémolet de Lacheysserie, Ed., *Magnétisme, I Fondements*, EDP Sciences, Grenoble, 2000.

31 D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M.-C. Fromen, P. Lecante, M.-J. Casanove and M. Respaud, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 6997–7005.

Chapitre IV

Elucidation du mécanisme de formation des nanoparticules Co_xRu_{100-x}

Sommaire du chapitre IV

IV.1 Introduction 145

IV.2 Etude par spectroscopie UV-visible 145

IV.2.1 Analyse des précurseurs $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$ en solution dans l'octan-1-ol à température ambiante. 145

IV.2.2 Description du dispositif expérimental pour les études *in situ* 149

IV.2.3 Etude de la réduction de $Ru(acac)_3$ seul en milieu octan-1-ol 150

IV.2.4 Influence de la présence de Co(II) sur la réduction des espèces de Ru(III) 151

IV.2.5 Conclusions sur le suivi par spectroscopie UV-visible 152

IV.3 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X 152

IV.3.1 Montage expérimental 153

IV.3.2 Cinétique de réduction du Ru(III) 156

IV.3.3 Cinétique de réduction du Co(II) 163

IV.3.4 Conclusions et perspectives sur les expériences d'absorption des rayons X 169

IV.4 Conclusions et perspectives 169

Références du Chapitre IV 170

IV.1 Introduction

Le chapitre précédent rapporte l'obtention de nanoparticules d'alliages Co_xRu_{100-x} par chimie douce, sans ajout de tensioactif. Il a été montré que le choix des précurseurs de Co(II) et de Ru(III) ainsi que de celui du solvant étaient primordiaux. Notre stratégie a été de choisir des précurseurs ayant des températures de réduction proches pour favoriser la précipitation conjointe des deux métaux. Dans le cas contraire, des particules séparées de Co d'une part et de Ru d'autre part se forment. Cependant, les températures de réduction indiquées dans le chapitre précédent (160°C pour $Co(acac)_2$ et 180°C pour $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol) sont approximatives puisqu'elles ont été déterminées visuellement. Un suivi plus précis de la réduction de sels métalliques de Co(II) et de Ru(III) est nécessaire afin d'élucider le mécanisme de formation des nanoparticules d'alliages Co_xRu_{100-x} et de vérifier l'influence éventuelle de la réduction d'un sel sur l'autre. Ce suivi a été réalisé par des méthodes spectroscopiques : UV-visible et absorption des rayons X.

IV.2 Etude par spectroscopie UV-visible

Les complexes métalliques de Co(II) et de Ru(III) absorbant dans le visible, la spectroscopie UV-visible est une méthode de choix pour l'étude de la réduction des précurseurs. Des analyses *in situ* lors du chauffage de la solution sont préférables puisqu'il n'est pas assuré que les espèces intermédiaires, pouvant se former lors de la montée en température, n'évoluent pas lors de la phase de refroidissement. Cependant, le dispositif permettant un suivi *in situ* décrit ci-dessous présente certaines contraintes, comme par exemple de ne pas pouvoir travailler sous agitation, et des analyses *ex situ* complémentaires ont également été réalisées. Dans un premier temps, nous présentons les spectres UV-vis-PIR obtenus à température ambiante pour les deux précurseurs utilisés pour la synthèse des particules bimétalliques dans l'octan-1-ol : $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$.

IV.2.1 Analyse des précurseurs $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$ en solution dans l'octan-1-ol à température ambiante.

Les spectres UV-vis des complexes $Co(acac)_2$ et $Ru(acac)_3$, de Na(acac) dans l'octan-1-ol ainsi que du solvant sont présentés Figure IV.1 tandis que les attributions proposées pour les pics observés sont regroupées dans le Tableau IV.1. Ces spectres ont été acquis avec une concentration en espèces métalliques divisée par dix (soit 1,63 mM) par rapport aux conditions de synthèse décrites dans le chapitre III. L'acétylacétonate de sodium en solution dans l'octan-1-ol présente un maximum très bien défini à environ 293 nm, attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.[1,2] D'autres pics sont visibles dans le proche infrarouge, mais ceux-ci correspondent à des modes de vibration de l'octan-1-ol (voir Figure IV.1a et b).

Le spectre de $Ru(acac)_3$ présente trois maxima localisés à 271, 349 et 506 nm (Figure IV.1c) et présente une allure similaire à ce qui est rapporté dans la littérature.[3] Les coefficients d'extinction molaire mesurés, tous supérieurs à 1000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (voir Tableau IV.1), ne peuvent pas correspondre à des transitions d-d. Le complexe $Ru(acac)_3$ présente rigoureusement une symétrie D_3 comme l'a révélé la structure résolue par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure IV.2a).[4] Toutefois, il est possible de prédire de façon simple les transitions d-d attendues en considérant un environnement pseudo-Oh. Mis à part de très rares exemples,[5] les complexes de Ru(III) sont tous à

bas spin.[6] Pour un complexe bas spin de Ru(III) de configuration électronique [Kr] $4d^5$, l'examen du diagramme de Tanabe Sugano montre que l'on peut s'attendre à (au moins) deux transitions permises de spin mais interdites de Laporte : $(^2A_{2g}, ^2T_{1g}) \leftarrow {}^2T_{2g}$ et $^2Eg \leftarrow {}^2T_{2g}$. Toutefois, les coefficients d'extinction molaire devraient être de l'ordre de quelques dizaines de $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Les pics observés correspondent donc d'une part à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand acac pour le pic à 271 nm ainsi qu'à des transitions de transfert de charge pour les deux autres maxima à 349 et 506 nm. Le décalage de la transition associée au ligand acac, par rapport à Na(acac) s'explique sans doute par la coordination de ce ligand au Ru(III). Quant aux transitions de transfert de charge, les données de la littérature ne permettent pas d'identifier leur nature avec précision, *i.e.* de savoir s'il s'agit de transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (TCLM) ou l'inverse (TCML). Mais connaître la nature de ces transitions de transfert de charge n'est pas primordial pour le suivi cinétique que nous nous proposons de mener.

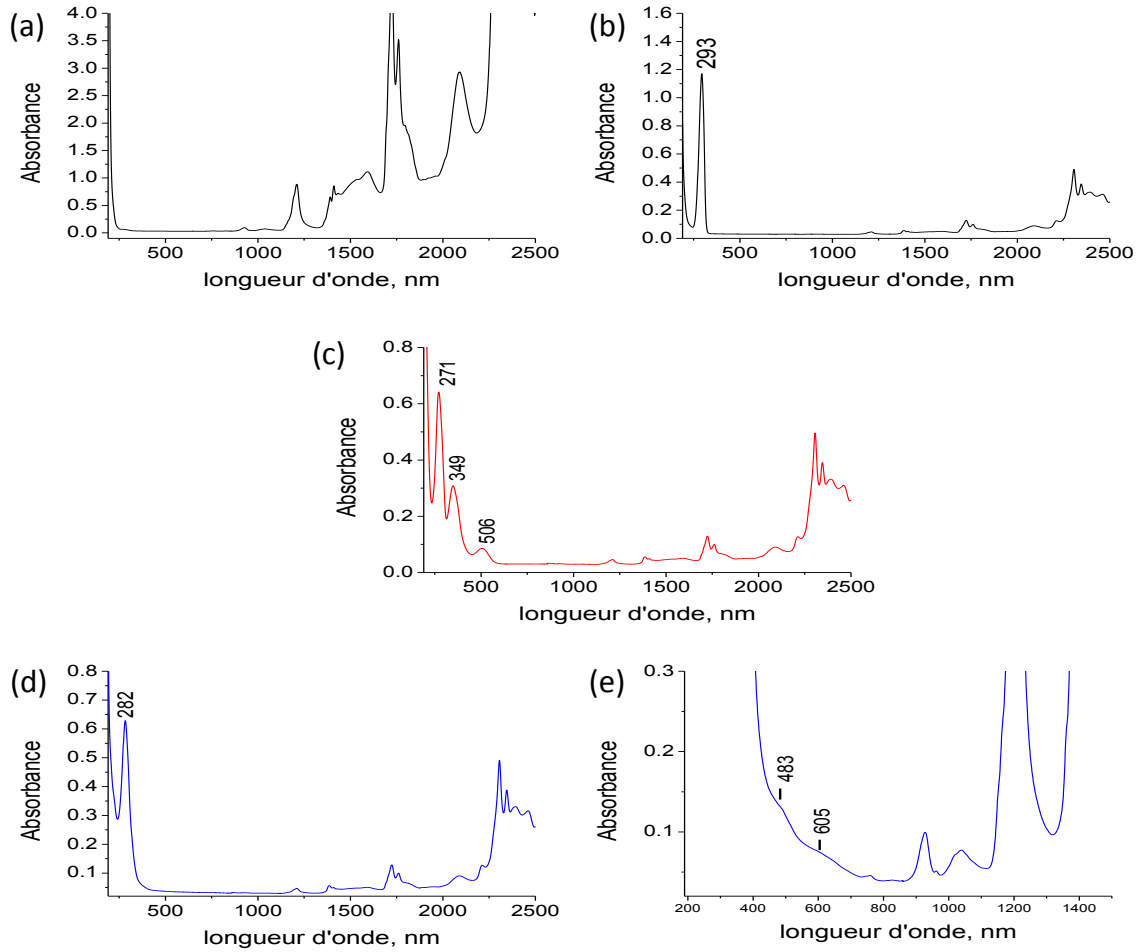


Figure IV.1. Spectres UV-vis de : (a) l'octan-1-ol, (b) de Na(acac) dans l'octan-1-ol, 3,26 mM, (c) $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol, 1,63 mM, (d,e) $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol, 1,63 mM. l = 0,2 mm pour l'ensemble de ces acquisitions sauf pour (a et e) ou l = 1 cm.

Tableau IV.1. Attributions proposées et coefficients d'extinction molaires calculés pour les principales transitions électroniques de Na(acac), $Co^{II}(acac)_2$ et $Ru^{III}(acac)_3$ en solution dans l'octan-1-ol.

Composé	**acac π → acac π*** **λ, nm** **(ε, L·mol^{-1}·cm^{-1})**	**TCML ou TCLM** **λ, nm** **(ε, L·mol^{-1}·cm^{-1})**	**Transitions d-d** **λ, nm** **(ε, L·mol^{-1}·cm^{-1})**
Na(acac)	293 (17950)	-	-
$Co^{II}(acac)_2$	282 (19330)	-	483 (80)
			605 (46)
$Ru^{III}(acac)_3$	271 (19000)	349 (7900)	-
		506 (1590)	

A côté des transitions associées au solvant (voir plus haut), le spectre de $Co(acac)_2$ en milieu octan-1-ol est quant à lui dominé par un pic à 282 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand acac lié. A nouveau un coefficient d'extinction molaire très élevé est mesuré (voir Tableau IV.1), appuyant cette attribution. Le cobalt n'adopte très certainement pas une géométrie de type plan carré en solution, mais plutôt une symétrie pseudo-Oh pour laquelle deux molécules de solvant occupent les positions apicales comme cela a été rapporté avec l'éthanol[7] (Figure IV.2b) ou avec d'autres ligands donneurs d'électrons.[8] Il est à noter que, pour le composé solide, une structure tétramérique, de formule $Co_4(acac)_8$, avait été rapportée par Cotton et Elder[9] et confirmée récemment (Figure IV.2c).[7] A côté des deux ligands acac liés au Co(II), des atomes d'oxygène de ligands acac voisins complètent la sphère de coordination du Co et conduisent à une géométrie pseudo-Oh déformée. Dans le cas d'une symétrie pseudo-Oh, il est possible d'attendre, pour un complexe de configuration électronique [Ar] $3d^7$ en champ faible, trois transitions électroniques permises de spin :[10]

ν_1 $\quad {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ (F)

ν_2 $\quad {}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ (F)

ν_3 $\quad {}^4T_{1g}$(P) $\leftarrow {}^4T_{1g}$ (F)

Avec ν_1, ν_2 et ν_3 les énergies associées à ces transitions.

Le spectre obtenu avec le système $Co(acac)_2$/octan-1-ol est très semblable à ceux trouvés dans la littérature avec d'autres solvants tels que l'eau[11] ou le cyclohexane :[12,13] ils montrent tous l'existence d'un maximum intense situé vers 280 nm et aucune mention n'est faite sur de possibles transitions d-d. Seule l'étude menée par Pietrzyk *et al.* rapporte l'existence d'un pic (épaulement d'un pic très intense dont le maximum n'est pas spécifié) localisé vers 515 nm (ε = 25 L·mol^{-1}·cm^{-1}) pour le système $Co(acac)_2$/toluène/EtOH que les auteurs attribuent à une transition d-d : ${}^4T_{1g}$(P) $\leftarrow {}^4T_{1g}$ (F).[14]

Dans notre cas, un spectre enregistré avec un trajet optique bien plus important (1 cm au lieu de 0,2 mm) a permis de mettre en évidence la présence de deux épaulements à 483 et 605 nm dont

les coefficients d'extinction molaires sont compatibles avec des transitions d-d (voir Tableau IV.1). Une des trois transitions n'est donc pas observée, ce qui peut s'expliquer par le fait que : i) elle peut être masquée par la transition de transfert de charge très intense ou ii) les valeurs de ν_2 et ν_3 se trouvent fortuitement être les mêmes pour une valeur donnée du champ cristallin (sur le diagramme de Tanabe Sugano, les courbes associées aux énergies des états $^4A_{2g}$ et $^4T_{1g}(P)$ sont sécantes pour une certaine valeur de Δ_0/B). En revanche, ces pics sont de bien trop faible intensité pour permettre de mener une étude résolue en temps telle que celle que nous nous proposons de réaliser. Qui plus est, le pic localisé vers 280 nm sur les spectres de Na(acac), de $Co(acac)_2$ et de $Ru(acac)_3$ ne permet pas non plus d'effectuer un suivi cinétique puisqu'il n'est pas spécifique de la nature du métal étudié même si de faibles variations de position ont été observées. Finalement les seules transitions dont il sera possible de se servir pour suivre l'évolution d'espèces métalliques sont celles du ruthénium situées à 349 et 506 nm. Ce sont donc ces transitions de transfert de charge que nous nous proposons de suivre dans les expériences de spectroscopie *in situ* présentées dans la section suivante.

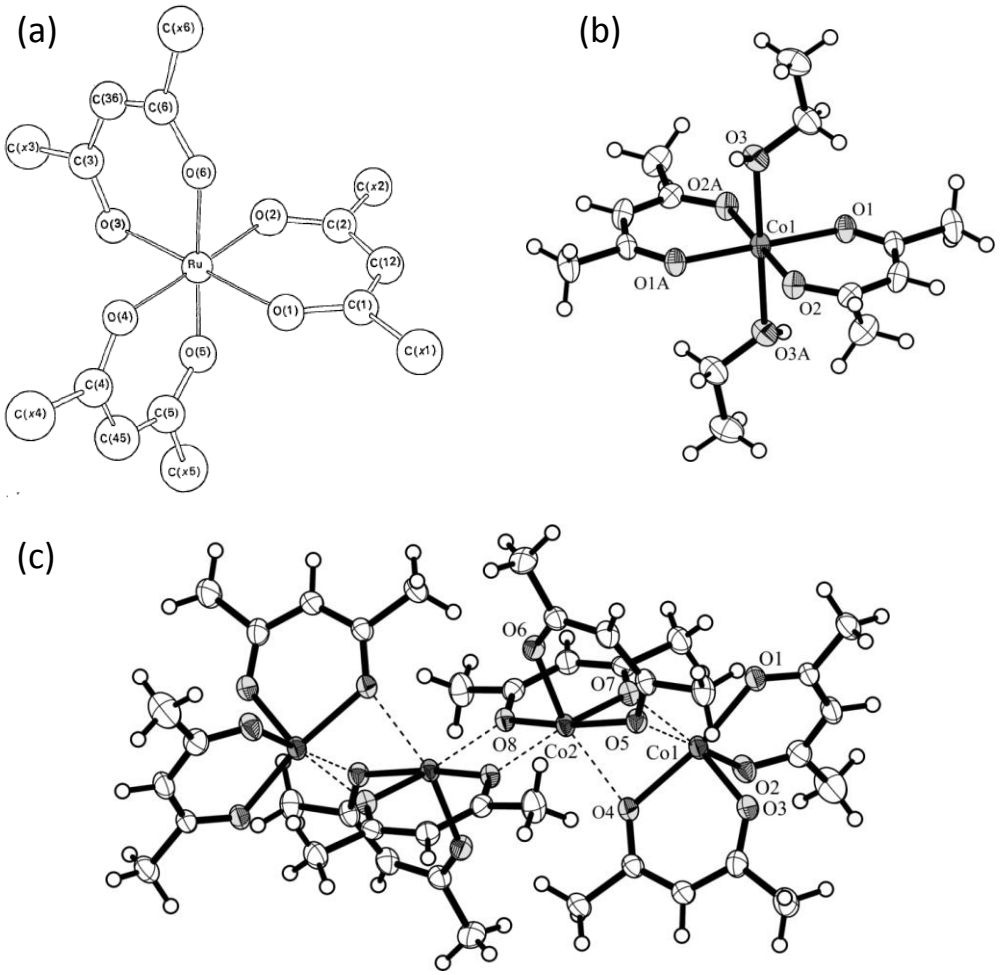


Figure IV.2. Structures obtenues par diffraction des RX sur monocristal : (a) du complexe $[Ru(acac)_3]$,[4] (b) de $[Co(acac)_2(EtOH)_2]$[7] obtenu en dissolvant $[Co(acac)_2]$ dans de l'éthanol et (c) de $[Co(acac)_2]$ à l'état solide.[7]

IV.2.2 Description du dispositif expérimental pour les études *in situ*

Les analyses de spectroscopie UV-visible *in situ* ont été réalisées lors d'un stage au Japon financé par le « JSPS Summer Program 2018 » dans l'équipe du professeur Balachandran Jeyadevan, au *Department of Material Science, School of Engineering of the University of Shiga Prefecture* (Hikone). L'équipe du Pr. Jeyadevan a conçu une cellule pouvant être chauffée de façon contrôlée. Un schéma de principe est donné sur la Figure IV.3. Cette cellule permet de réaliser des analyses de spectroscopies UV-visible et d'absorption des rayons X *in situ* et d'identifier les espèces et les transformations lors du chauffage d'une solution réactionnelle.[15] Durant le séjour de 2 mois au Japon, nous n'avons pu mettre en œuvre que les analyses UV-vis.

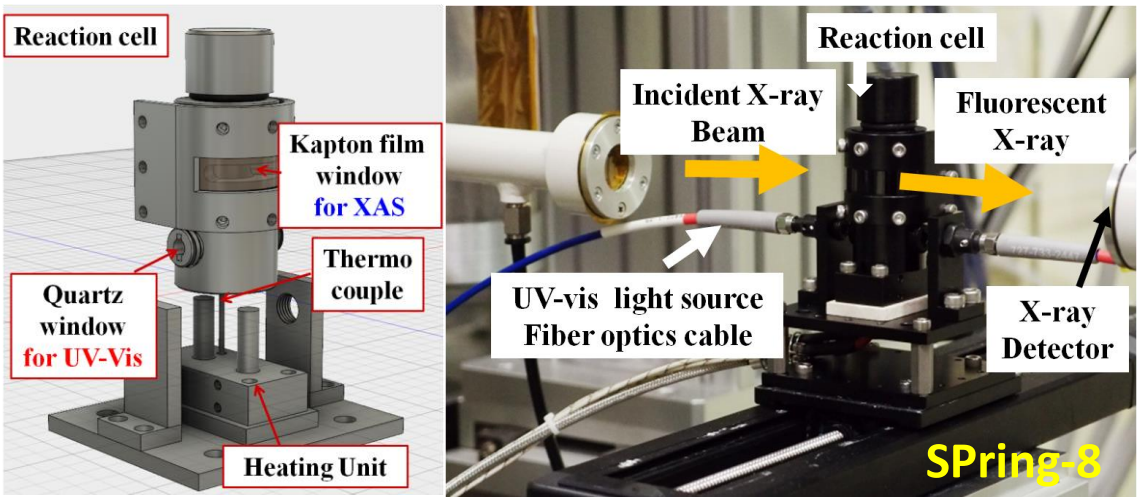


Figure IV.3. Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie UV-Visible in situ conçu dans le laboratoire du Pr. B. Jeyadevan à l'Université de Shiga Prefecture (Japon) et photos de deux cellules utilisables avec le dispositif.

Les analyses *in situ* ont été réalisées dans des conditions très proches de celles de la synthèse présentée au chapitre III. Seule une dilution par 4 a été nécessaire pour obtenir un signal non saturé. La concentration en espèces absorbantes en solution est reliée à l'absorbance par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon . l . C$$

Avec ε : coefficient d'extension molaire en $L.(cm.mol)^{-1}$

l : longueur du trajet optique en cm

C : concentration de l'espèce absorbante en $mol.L^{-1}$

Le montage expérimental se compose d'une source de lumière UV-visible, acheminée par des fibres optiques. La cellule, qui possède des fenêtres en quartz, a un trajet optique de 0,5 cm. Les photons sont recueillis par un détecteur directement relié à un ordinateur. La cellule est placée sur un support constitué d'une résistance qui assure le chauffage de la solution, contrôlée par un thermocouple. Il n'est malheureusement pas possible d'agiter la solution mais la convection naturelle de la solution est suffisante pour assurer une bonne homogénéisation de la solution. De plus, avec la cellule utilisée, il n'était pas possible de se placer sous atmosphère inerte parfaite car elle est ouverte dans sa partie supérieure.

IV.2.3 Etude de la réduction de $Ru(acac)_3$ seul en milieu octan-1-ol

Une solution réactionnelle contenant 4,1 mM de $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol a tout d'abord été étudiée à l'aide du dispositif expérimental présenté précédemment. Les spectres UV-visibles ont été acquis toutes les 30 secondes, ce qui correspond à un spectre tous les 5°C lors de la montée en température. Ils sont donnés sur la Figure IV.4a avec un agrandissement de cette figure en b dans la gamme de longueurs d'ondes allant de 325 à 560 nm.

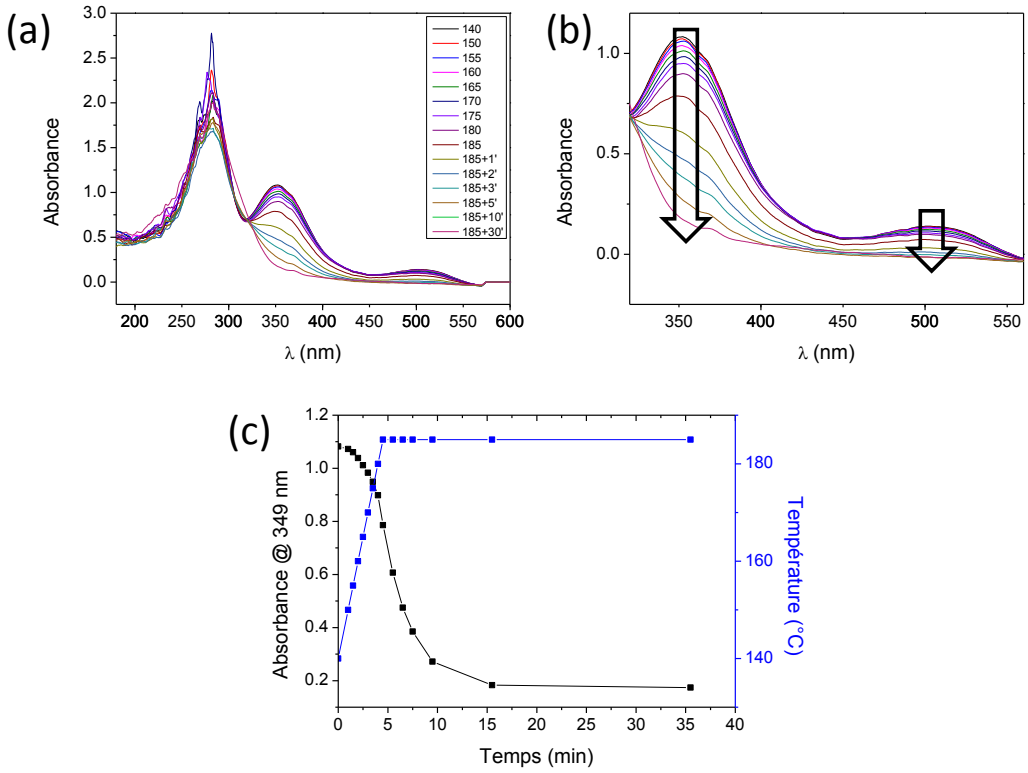


Figure IV.4. Spectres UV-Visible correspondant au suivi *in situ* de la réduction du $Ru(acac)_3$ dans l'octan-1-ol (a et b). La figure c représente l'absorbance à 349 nm et le profil de température associé en fonction du temps de réaction.

Les absorbances associées aux maxima des pics situés à 349 et 506 nm décroissent continûment au cours du temps, tandis que l'intensité du pic situé à 271 nm, attribué au ligand acac, est moins affectée (Figure IV.4 a et b). L'évolution en fonction du temps de l'absorbance mesurée au sommet du pic à 349 nm est, par exemple, donnée Figure IV.4.c : l'absorbance décroît faiblement dès 150°C, et cette décroissance s'accentue vers 180°C, température de début de réduction déterminée visuellement et indiquée dans le chapitre III. L'absorbance mesurée est quasi nulle et n'évolue plus significativement après 15 min de réaction. Etant donné que les pics à 349 et à 506 nm correspondent à des transitions de transfert de charge entre le Ru(III) et les ligands acac, ces observations suggèrent que le complexe $Ru(acac)_3$ est consommé pour donner, par exemple, des monomères de Ru(0), à l'origine de la formation des NPs métalliques.

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, il n'a pas été possible de suivre l'évolution des ions Co^{2+} de la même façon car seule une transition est observée et elle correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand acac lié, tandis que les transitions d-d sont de trop faible intensité pour

pouvoir être utilisées comme marqueur. En revanche, il est possible d'évaluer l'effet de la présence d'espèces Co(II) sur la réduction du Ru(III). C'est ce qui est présenté dans la section suivante.

IV.2.4 Influence de la présence de Co(II) sur la réduction des espèces de Ru(III)

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de suivre la réduction de Ru(III) au cours de la synthèse des nanoparticules. Des analyses par spectroscopie UV-Visible *ex situ* ont également été menées sur des aliquots prélevés dans la solution réactive contenant $Ru(acac)_3$ seul mais aussi un mélange de $Co(acac)_2$ et de $Ru(acac)_3$ avec un rapport molaire Co/Ru = 50/50 mol/mol ; les concentrations initiales en Ru étant respectivement égales à 16,3 et 8,15 mM. Pour réaliser ces analyses, des prélèvements d'environ 1 mL de solution ont été réalisés au cours de la montée en température et du palier. L'état du système est figé en trempant les aliquots dans de la glace. La concentration en espèces Ru(III) a été déterminée à partir de la valeur de l'absorbance de la raie à 506 nm, en utilisant la relation de Beer Lambert et le coefficient d'extinction molaire déterminé précédemment (le trajet optique était égal à 0,2 mm). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer λ 1050.

L'évolution de la concentration en Ru(III) pour la solution de $Ru(acac)_3$ pur et le système $Co_{50}Ru_{50}$ est montrée sur la Figure IV.5. A 80°C, les concentrations, obtenues à l'aide du coefficient d'extinction molaire déterminé préalablement et de l'absorbance mesurée, sont très proches des valeurs théoriques de 16,3 et 8,15 mM pour Ru et $Co_{50}Ru_{50}$, respectivement. Le profil de concentration en Ru(III) est très similaire pour les deux systèmes : la même diminution est observée vers 14-15 minutes de réaction, donc entre 170 et 185°C, indiquant que la présence de Co(II) n'a pas d'influence sur la réduction de Ru(III). Il est à noter que ces comportements sont proches de celui que nous avons obtenu lors des analyses *in situ*.

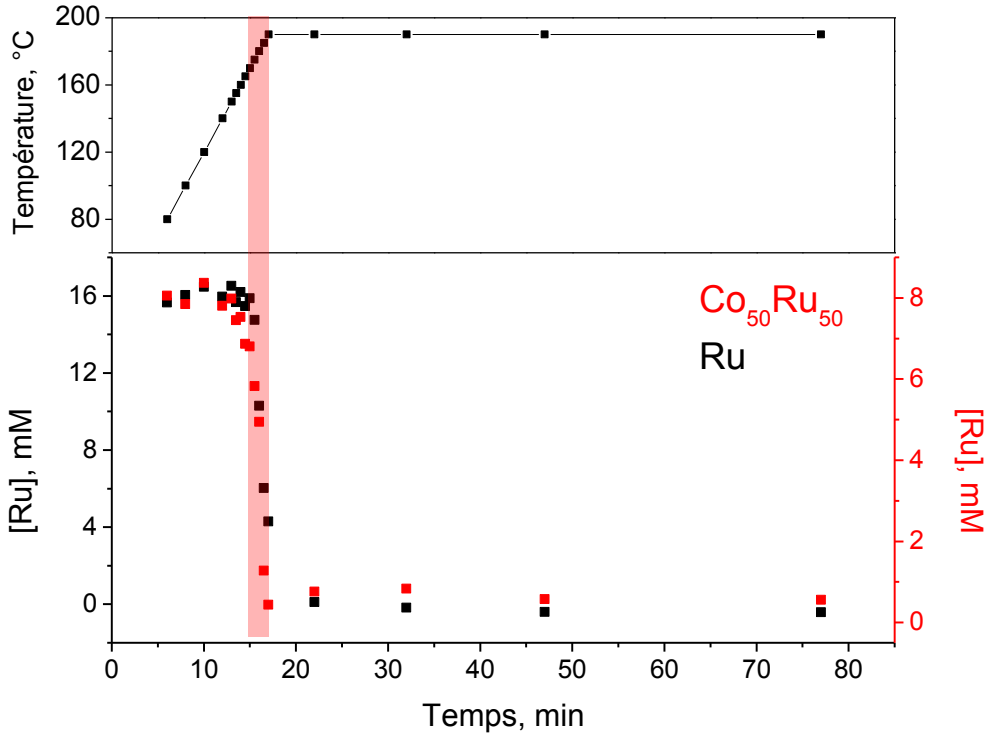


Figure IV.5. Evolution de la concentration en Ru lors d'une synthèse de nanoparticules de Ru (en noir) et de $Co_{50}Ru_{50}$ (en rouge) et profil de température associé.

IV.2.5 Conclusions sur le suivi par spectroscopie UV-visible

Les expériences de spectroscopie UV-visible ont permis de suivre quantitativement la réduction des espèces Ru(III) lors de la synthèse des nanoparticules. La présence de Co semble n'avoir aucune influence sur la cinétique de réduction du Ru. Les données de la spectroscopie UV-vis montrent une très légère diminution de la concentration en espèces Ru(III) vers 150°C, tandis que celle-ci diminue brusquement à partir de 170°C et à la température du palier, toutes les espèces de Ru(III) ont été réduites. Un même comportement est observé que ce soit pour la solution de $Ru(acac)_3$ seul ou pour une solution contenant également des complexes $Co(acac)_2$. Malheureusement, la réduction des espèces Co(II) n'a pas pu être suivie par cette technique. C'est pourquoi des expériences d'absorption des rayons X ont été réalisées aux seuils K du Ru et du Co afin de suivre la réduction non seulement du Ru mais aussi du Co.

IV.3 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique de choix pour suivre l'évolution des espèces métalliques en solution. Des expériences ont donc été menées au synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire de LURE) pour étudier la cinétique de réduction des espèces Ru(III) et Co(II) et détecter la formation éventuelle d'espèces intermédiaires. Elles ont été réalisées sur la ligne ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics)[16] en collaboration avec le Dr. Valérie Briois en juillet 2019.

IV.3.1 Montage expérimental

Afin de suivre la réaction *in situ*, il a fallu concevoir une cellule dans laquelle la solution pouvait être chauffée jusqu'à la température d'ébullition de l'octan-1-ol (179 °C), sous agitation mécanique et qui permette un enregistrement des spectres aux seuils K à la fois du Ru et du Co. La cellule a été conçue par Laurent Barthe, assistant ingénieur sur la ligne ROCK. Un schéma est donné sur la Figure IV.6.a. Par rapport à ce schéma, une arrivée d'argon a été ajoutée lors de la session EXAFS afin de mettre l'ensemble sous atmosphère inerte. Celle-ci est visible sur la photo de la Figure IV.6.b.

La cellule est en cuivre, avec une chemise en polyétheréthercétone (PEEK en anglais). Celle-ci a la forme d'un parallélépipède rectangle de 0,6 cm de largeur et de 8 cm de longueur. Ces dimensions résultent d'un compromis sur les longueurs de trajet optique dans la solution compte tenu de la concentration variable en éléments Ru et Co selon la solution étudiée (de 0 à 16,3 mM). Les spectres au seuil K du Ru sont acquis dans le sens de la longueur (parcours optique de 8 cm) et ceux au seuil K du Co dans le sens de la largeur (parcours optique de 0,6 cm). Des fenêtres sont ménagées en amincissant l'épaisseur de PEEK à 200 μm pour les mesures au seuil K du Co. Des pales en PEEK trempant dans la solution permettent d'assurer une agitation. L'enveloppe en cuivre est posée sur une plaque chauffante asservie à un régulateur de température. Un couvercle ferme la cellule. Il est refroidi par une circulation d'eau afin de condenser les vapeurs et éviter une évaporation trop importante. Enfin une arrivée d'argon permet de mettre l'ensemble sous atmosphère inerte avant la synthèse.

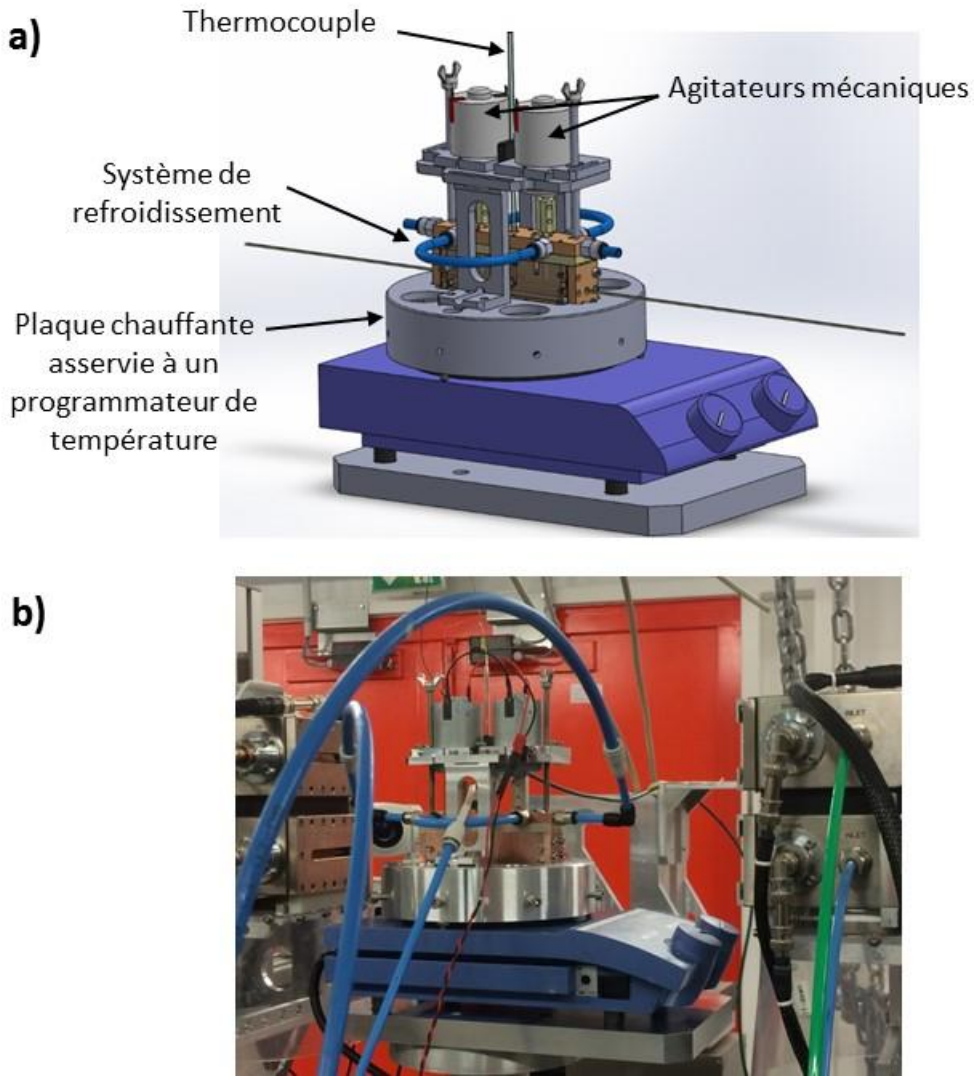


Figure IV.6. a) Schéma représentatif de la cellule conçue par L. Barthe pour l'étude de la cinétique de réduction des ions Ru(III) et Co(II) in situ et b) photo de la cellule sur la ligne de SOLEIL ROCK.

Les solutions de précurseurs des nanoparticules de Co, $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$, $Co_{20}Ru_{80}$ et de Ru ont été analysées au cours de la montée en température. Lors de ces expériences, nous avons été confrontés à trois problèmes :

- l'évaporation de la solution ;
- la présence d'un dégagement gazeux important à la température d'ébullition ;
- la régulation de température peu efficace.

La cellule a été conçue volontairement non étanche car des analyses de chromatographie en phase gazeuse, dont les résultats sont discutés au chapitre III, ont montré qu'une partie de l'octan-1-ol était oxydé lors de la synthèse des NPs, générant du dihydrogène puisque la réaction est menée sous atmosphère inerte. Le système de refroidissement de la cellule, de l'eau froide à 5°C circulant au niveau du couvercle, n'a pas été suffisant pour condenser toutes les vapeurs. Le volume de solution diminue donc au cours de l'expérience et devient insuffisant au bout d'une dizaine de minutes après le début du palier. De plus, la présence importante de bulles rend le signal trop bruité

pour être exploitable lors du palier. Aussi, seules les acquisitions effectuées lors de la montée en température ont pu être prises en compte.

Le dernier problème provient du fait que nous n'avons pas pu tester la cellule avant l'expérience, faute de temps. Les paramètres PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) du régulateur de température n'étaient pas correctement réglés par rapport à la plaque chauffante. Le premier essai a été fait avec une consigne de chauffe de 10 °C/min, correspondant à la rampe utilisée lors des synthèses. Le profil de température mesuré est montré sur la Figure IV.7. Il est clair que la plaque chauffe par à-coups, s'arrêtant quand la consigne est dépassée puis reprenant une chauffe trop rapide.

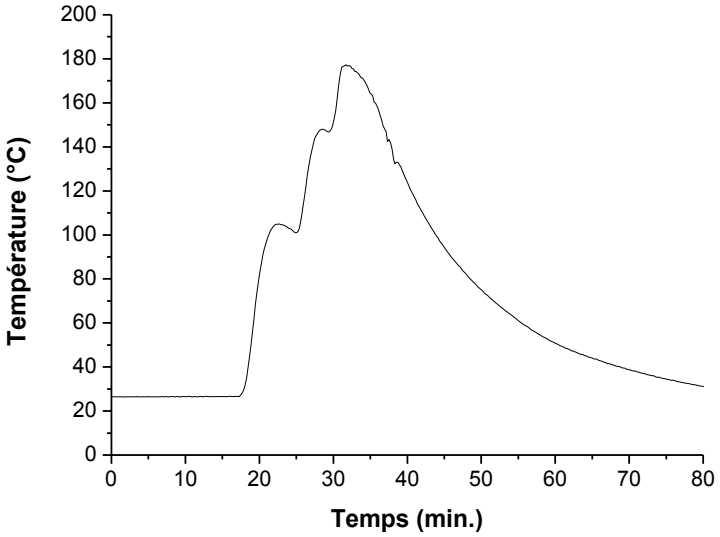


Figure IV.7. Profil thermique lorsque la consigne de chauffe est de 10 °C/min.

La cinétique de chauffe est donc extrêmement rapide et la température de consigne est atteinte en 10 min au lieu d'une quinzaine de minutes. Aussi, avons-nous décidé d'abaisser la consigne de vitesse de chauffe à 5 °C/min. Les profils de température obtenus pour différentes expériences, donnés sur la Figure IV.8, montrent que le chauffage se fait toujours par paliers. Cependant, le temps de montée en température plus long permet de mieux suivre la cinétique de réaction.

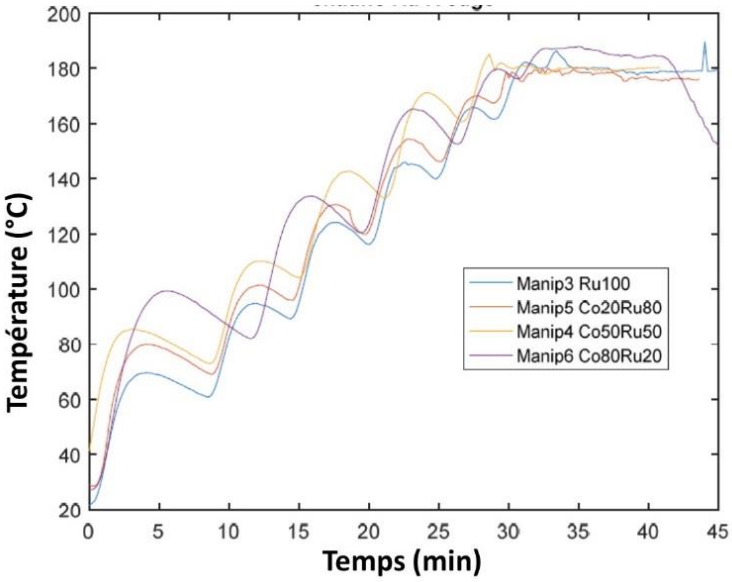


Figure IV.8. Profils thermiques comparés de différentes expériences lorsque la consigne de chauffe est de 5 °C/min.

IV.3.2 Cinétique de réduction du Ru(III)

Les solutions précurseur de Ru, $Ru_{80}Co_{20}$, $Ru_{50}Co_{50}$ et $Ru_{20}Co_{80}$ ont été analysées en spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Ru au cours de la montée en température. La calibration a été faite sur une feuille de Rh (E_0 = 23 220 eV), puis une référence de RuO_2, calibrée par rapport à Rh, a été utilisée par la suite. Les spectres obtenus ont été normalisés en utilisant l'interface graphique *normal_gui* [17] écrite en python et dédiée aux spectres mesurés sur ROCK pour une normalisation massive et rapide permettant ensuite de construire une matrice de l'expérience. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure IV.9.

On remarque une évolution similaire pour toutes les solutions, quelle que soit la proportion de Co. La position du seuil se déplace vers les plus basses énergies et le saut devient moins intense indiquant une réduction du degré d'oxydation du Ru au cours du chauffage. Ces évolutions sont clairement visibles sur la Figure IV.10 pour le Ru pur.

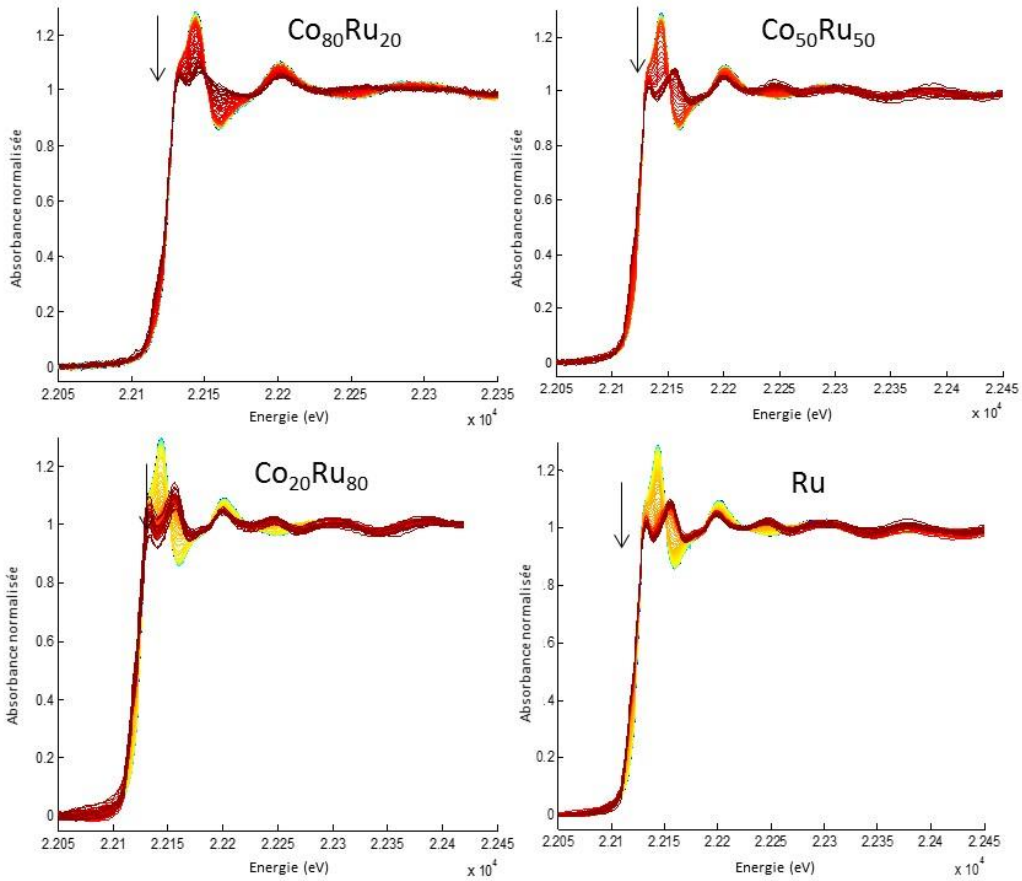


Figure IV.9. Spectres d'absorption des rayons X normalisés des solutions de synthèse des nanoparticules de $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$, $Co_{20}Ru_{80}$ et Ru au cours du chauffage (pour indiquer l'évolution au cours du temps, la couleur des spectres représentés passe du bleu –début de l'expérience- au rouge –fin-).

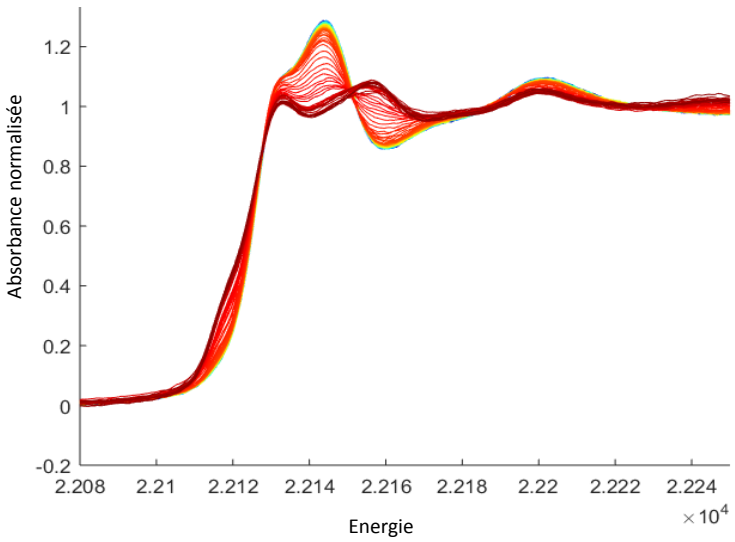


Figure IV.10. Evolution des spectres d'absorption des rayons X normalisés des solutions de synthèse des nanoparticules de Ru au cours du chauffage (pour indiquer l'évolution au cours du temps, la couleur des spectres représentés passe du bleu –début de l'expérience- au rouge –fin). Il s'agit d'un agrandissement de la Figure IV.9.

Sur la Figure IV.11 sont comparés les spectres obtenus *in situ* (à T ambiante, lorsque la température atteint 187 °C et après retour à température ambiante) pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$ ainsi que les spectres de la poudre de $Ru(acac)_3$ d'une part et de la poudre d'alliage $Co_{80}Ru_{20}$ obtenue en laboratoire, en ballon, selon la procédure classique décrite dans le chapitre III. On remarque une même valeur de seuil pour la pastille de $Ru(acac)_3$ et pour la solution passée à température ambiante. Le spectre enregistré après retour à température ambiante correspond à une solution chauffée à la température d'ébullition pendant environ 15 minutes dans la cellule conçue pour les expériences *in situ*. Ce spectre est superposable à celui enregistré sur la poudre métallique préparée en laboratoire, indiquant la réduction du Ru(III) lors de l'expérience sur la ligne. Il a déjà été mentionné que les spectres ne sont exploitables que pendant la montée en température et non pendant le palier. Le dernier spectre exploitable est celui obtenu lorsqu'on atteint 187 °C ; il figure en rouge sur la Figure IV.11 et est intermédiaire entre l'état initial et final, montrant que la réduction du Ru(III) n'est pas aussi poussée qu'en fin d'expérience.

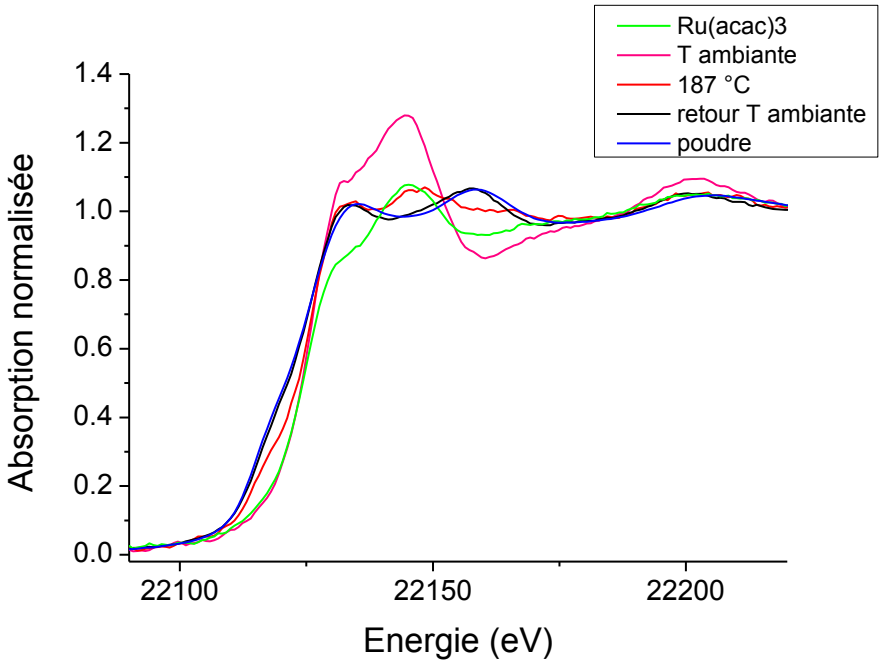


Figure IV.11. Spectres d'absorption des rayons X normalisés des solutions réactives de composition $Co_{80}Ru_{20}$ *in situ* (à T ambiante, lorsque la température atteint 187 °C et après retour à température ambiante), de la poudre de $Ru(acac)_3$ et de la poudre d'alliage $Co_{80}Ru_{20}$ obtenue par synthèse en laboratoire.

Etant donné le grand nombre de spectres obtenus par Quick-EXAFS, des outils de chimiométrie sont nécessaires pour traiter les données. Ce traitement a été fait par le Dr. Valérie Briois qui a utilisé une combinaison des méthodes PCA (*Principal Component Analysis*) et MCR-ALS (*Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares*). Le logiciel utilisé pour l'analyse multivariée a été développé par le groupe de chimiométriciens de R. Tauler et est téléchargeable gratuitement pour une exploitation sur Matlab.[18,19] La méthode PCA consiste à créer une matrice vectorielle orthogonale à partir de la combinaison des différents spectres acquis. Cette approche

permet d'estimer, par l'analyse des valeurs propres associées à chaque vecteur propre de la base orthogonale, le nombre de spectres nécessaire pour expliquer la variance du système. Ainsi, si on trace en fonction du nombre de vecteurs dans la base un graphe par ordre décroissant de valeurs propres, on peut observer deux régimes de variation : une première décroissance brutale suivie d'un comportement asymptotique signifiant que le poids physique des composantes après la cassure (*i.e.* dans l'évolution asymptotique) est négligeable dans l'interprétation de la variance du système. Le traitement PCA, dont le résultat est montré pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$ sur la Figure IV.12 met par exemple en évidence la présence de 2 espèces seulement lors du chauffage de la solution. Cependant, les vecteurs créés n'ont pas de réalité physique et ne permettent donc pas d'identifier les espèces. C'est la méthode MCR-ALS qui permet de remonter, connaissant leur nombre, aux spectres des espèces qui se forment et à leur pourcentage respectif dans chaque spectre acquis.

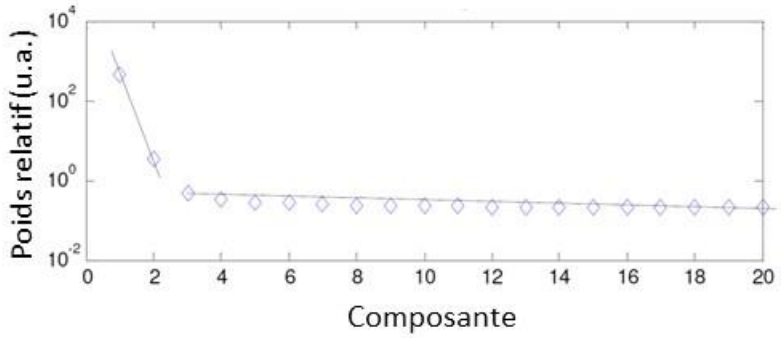


Figure IV.12. Résultats du traitement PCA pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$.

La méthode mathématique MCR-ALS consiste à une minimisation alternée de l'équation matricielle (Éq. IV.1) décrivant la matrice des spectres acquis pendant la réaction, D. D est décrite comme le produit de la matrice des spectres des espèces pures, S, et la matrice de concentration, C:

$$D = C S^T + E \qquad \text{(Éq. IV.1)}$$

Dans cette formule, la matrice E décrit les incertitudes expérimentales de chaque spectre, autrement dit le bruit. La réalité de ces espèces est assurée par le respect d'un certain nombre de contraintes physico-chimiques sur la matrice de concentration (fraction des espèces supérieures ou égales à 0, somme des fractions égale à 1) et sur la matrice des spectres purs (qui doit contenir, si on travaille sur des spectres d'absorption normalisés, des spectres dont l'absorbance est supérieure ou égale à 0).

En fait, si on applique cette méthode à notre système alors que la réaction n'a pas été jusqu'à son terme (si l'on considère les spectres exploitables, *i.e.* exclusivement lors de la montée en température), on obtient un état final qui ne correspond pas à la fin de réaction. Par conséquent, le traitement a été effectué en considérant les 4 compositions étudiées plus une cinquième expérience qui a consisté à partir de la solution réactive de composition $Co_{80}Ru_{20}$ et à ajouter du solvant goutte à goutte de façon à permettre à la réaction d'aller jusqu'à son terme. Les spectres obtenus sont comparés à ceux de la solution réactive de composition $Co_{80}Ru_{20}$ initiale (à température ambiante) et après retour à température ambiante sur la Figure IV.13. Le spectre initial se superpose à celui

mesuré à température ambiante avant chauffage. Le spectre final obtenu par la méthode MCR-ALS n'est pas superposable à celui mesuré après chauffage et retour à température ambiante car la réduction du Ru(III) n'est pas totale.

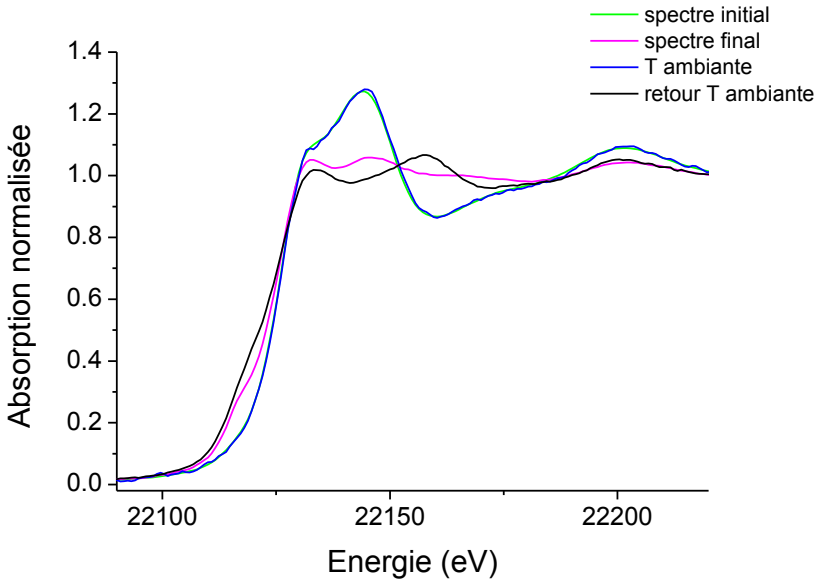


Figure IV.13. Spectres d'absorption des rayons X des spectres initial et final extraits par la méthode MCR-ALS comparés à ceux de la solution réactive de composition $Co_{80}Ru_{20}$ *in situ* à T ambiante et après retour à température ambiante.

L'évolution de la concentration de l'espèce initiale (espèce Ru(III)) et finale (espèce obtenue à la température d'ébullition) est représentée en fonction du temps sur la Figure IV.14 et en fonction de la température sur la Figure IV.15. Il faut rappeler que les paramètres PID du régulateur de température n'étaient pas correctement réglés et que la température ne variait pas linéairement lors du chauffage de la solution. Ceci explique le fait que, sur la Figure IV.15, plusieurs points peuvent correspondre à une même température.

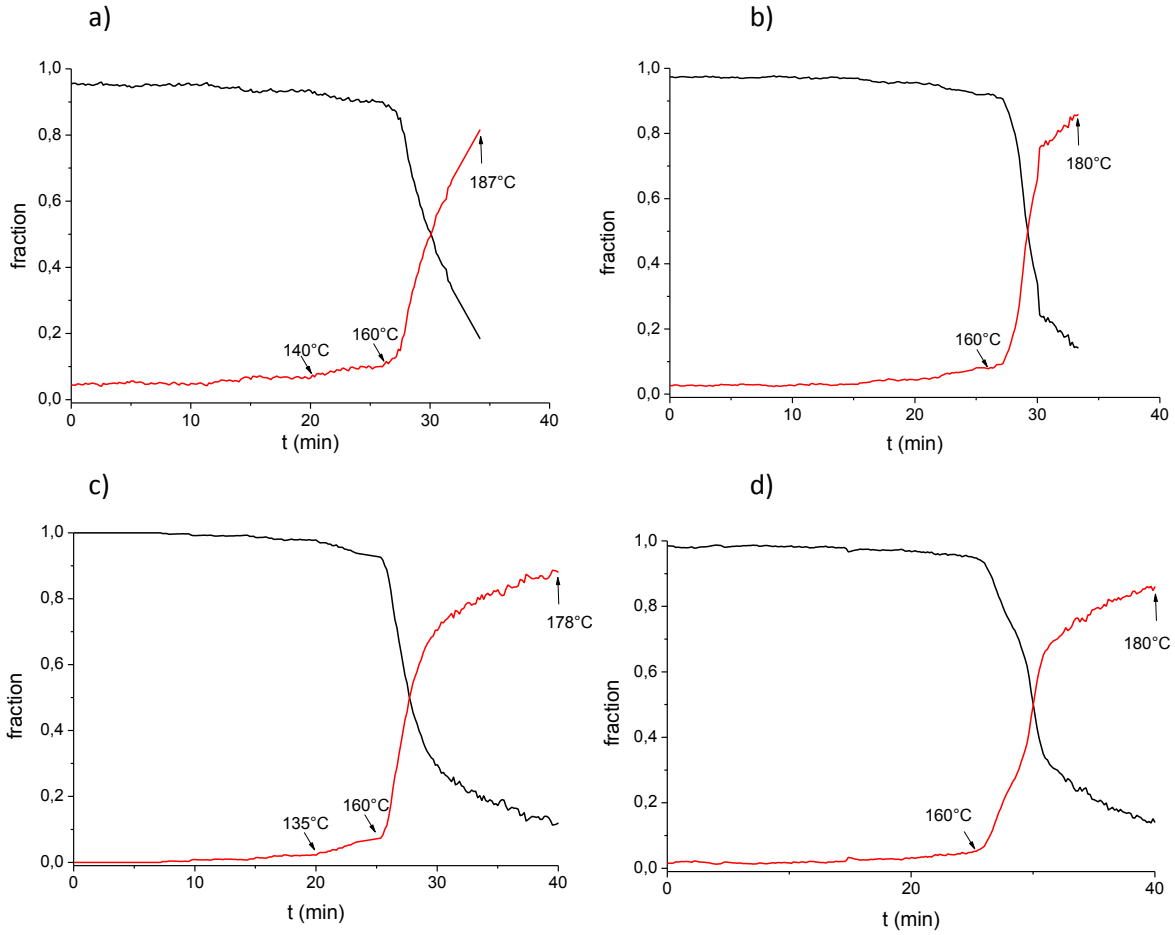


Figure IV.14. Evolution des fractions des espèces de départ (en noir) et de fin (en rouge) au cours du temps de chauffage des solutions précurseur de a) $Co_{80}Ru_{20}$, b) $Co_{50}Ru_{50}$, c) $Co_{20}Ru_{80}$ et d) Ru.

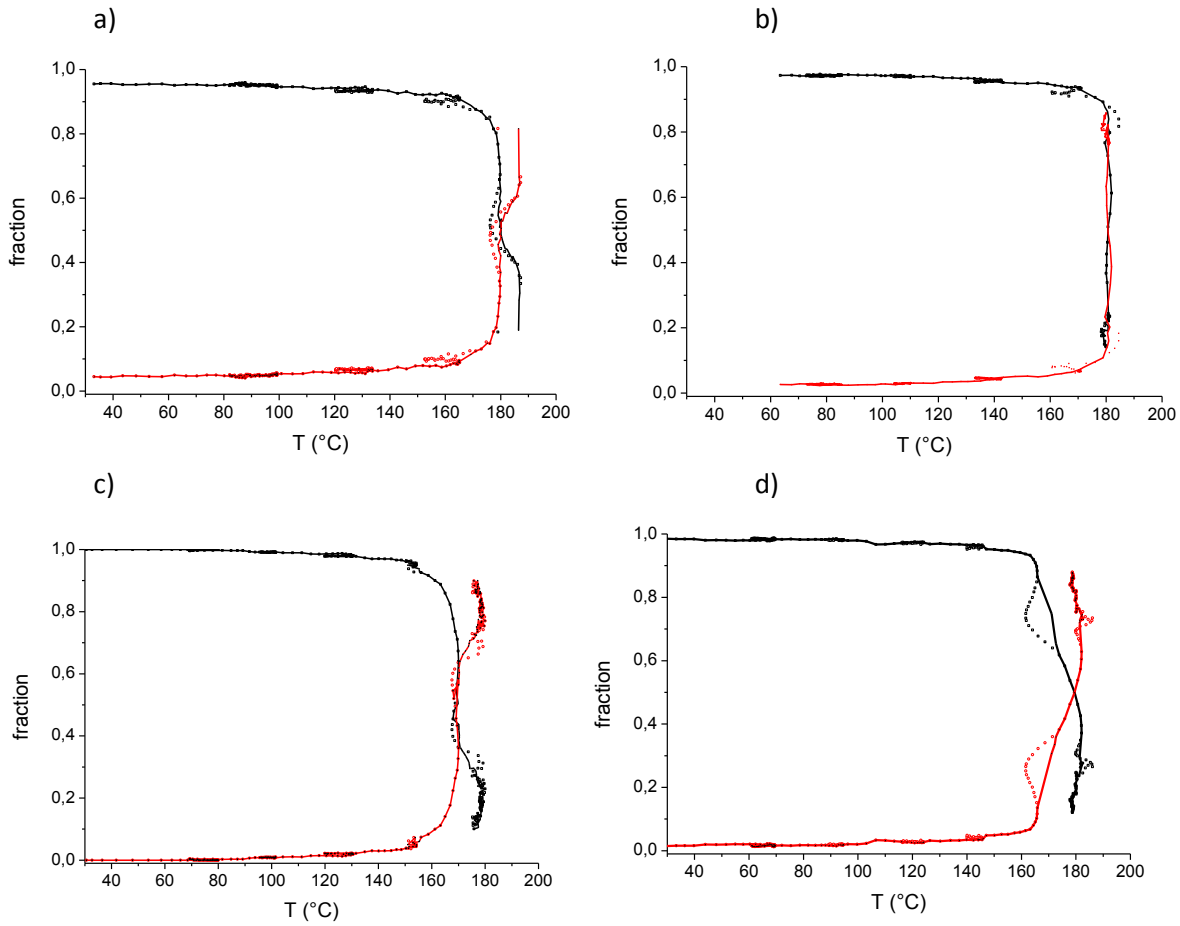


Figure IV.15. Evolution des fractions molaires des espèces de ruthénium de départ (en noir) et de fin (en rouge) au cours du chauffage des solutions précurseur de a) $Co_{80}Ru_{20}$, b) $Co_{50}Ru_{50}$, c) $Co_{20}Ru_{80}$ et d) Ru. Les points représentent les résultats expérimentaux ; les courbes sont un guide pour les yeux.

L'évolution des profils de concentration des quatre solutions précurseur sont similaires. Le Ru(III) commence à se réduire très légèrement aux alentours de 160 °C mais la réduction est marquée par un saut très net vers 180°C pour les solutions les plus riches en Co et vers 170 °C pour les plus riches en Ru. Il a déjà été mentionné que l'analyse *in situ* n'a pas pu être poursuivie pendant le palier. L'espèce finale ne correspond pas à du Ru entièrement réduit, car, en raison des difficultés techniques rencontrées, la réaction n'a pas pu être menée à son terme. Deux conclusions importantes peuvent être tirées de ces expériences : i) l'évolution décrite ici correspond à celle qui avait déjà été obtenue pas spectroscopie UV-visible, ii) la présence d'espèces de Co modifie peu la réduction du Ru, résultat qui a également été montré par spectroscopie UV-visible et iii) la réduction de Ru(III) en Ru(0) se fait directement, sans espèce intermédiaire.

IV.3.3 Cinétique de réduction du Co(II)

Les solutions précurseur des NPs ont également été analysées au seuil K du Co pour voir si la présence de Ru pouvait influer sur la réduction du Co, étude qui n'a pas pu être menée par spectroscopie UV-visible. Les spectres ont été calibrés en utilisant comme référence une feuille de Co (E_0 = 7709 eV). Une solution contenant uniquement $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol a tout d'abord été analysée *in situ* pendant la montée en température. Les spectres obtenus, donnés sur la Figure IV.16a, montrent une légère évolution des spectres, notamment une petite diminution de l'intensité de la raie blanche. Le spectre obtenu après retour à la température ambiante est tracé sur la Figure IV.16b avec les spectres de référence correspondant à Co métallique et à CoO. La comparaison montre clairement que lorsque l'on atteint le palier, ce n'est pas du Co métallique qui est obtenu mais de l'oxyde de cobalt CoO alors que la poudre obtenue en laboratoire après 1h30 de chauffage à température d'ébullition est bien du Co métallique.

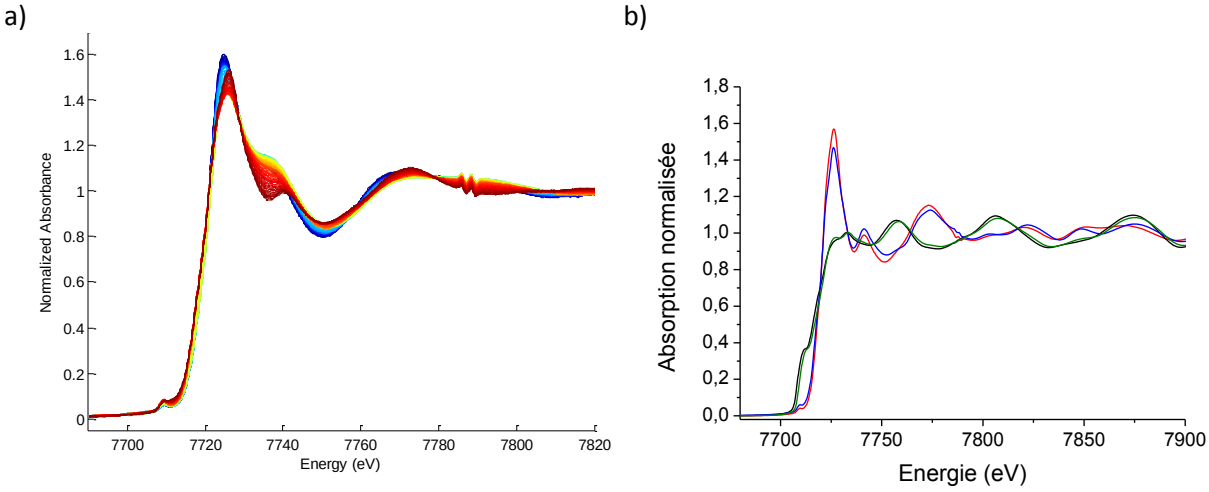


Figure IV.16. a) Spectres EXAFS au seuil K du Co obtenus au cours du chauffage d'une solution de $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol (pour indiquer l'évolution au cours du temps, la couleur des spectres représentés passe du bleu -début de l'expérience- au rouge –fin-) b) spectre obtenu après refroidissement de la solution (rouge) comparé à celui de la poudre obtenue en laboratoire après 1h30 à la température d'ébullition (vert) et à des références de Co métallique (noir) et de CoO (bleu).

La méthode PCA a été appliquée afin de déterminer le nombre d'espèces se formant au cours de cette transformation. Le résultat est donné sur la Figure IV.17. Elle indique 3 ou 4 composantes. Les deux cas de figure ont été considérés, cependant seul le résultat avec 3 composantes, qui semble le plus correct, est montré. Les spectres obtenus sont montrés sur la Figure IV.18. Le spectre de la première espèce obtenue par MCR-ALS ressemble à celui de la solution de $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol avant chauffage. Celui de la troisième espèce se rapproche de celui de CoO sans toutefois se superposer. Les traitements EXAFS seront faits prochainements pour identifier plus précisément les espèces obtenues.

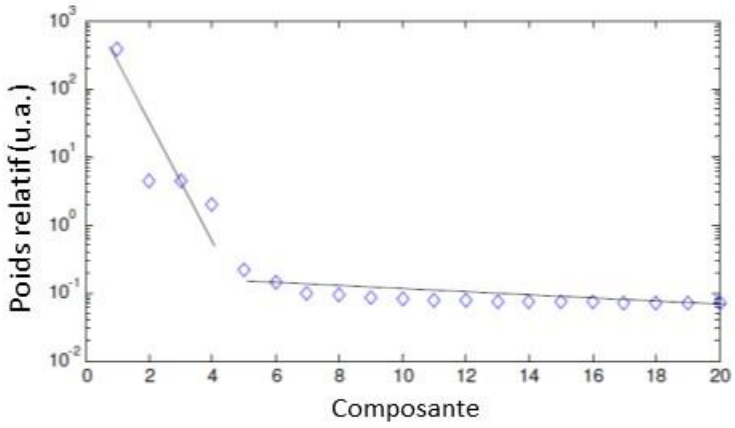


Figure IV.17. Résultats du traitement PCA pour la solution précurseur de Co pur.

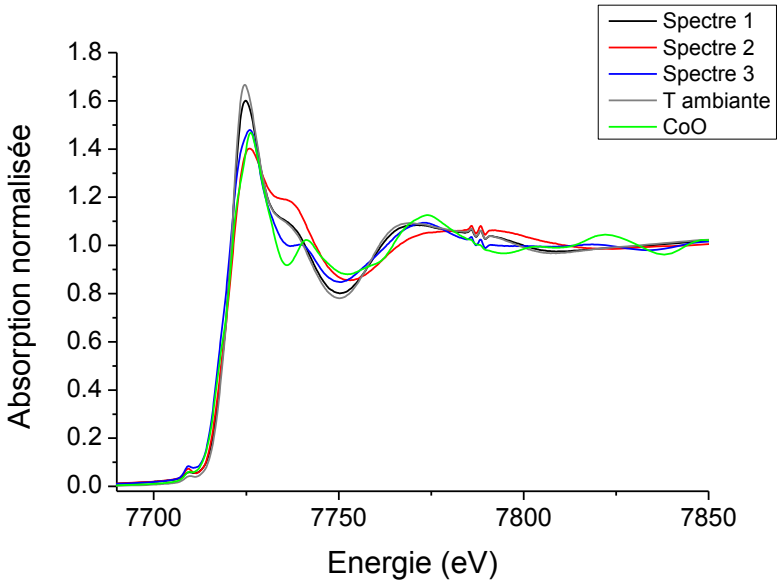


Figure IV.18. Spectres EXAFS au seuil K du Co des 3 espèces obtenus par la méthode MCR-ALS (spectres 1, 2 et 3) comparés au spectre de la solution de $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol avant chauffage (noté T ambiante) et à une pastille de CoO.

L'évolution des 3 espèces est tracée sur la Figure IV.19. Des espèces intermédiaires apparaissent entre 80 et 90 °C, puis entre 130 et 160 °C. La nature de ces espèces reste à déterminer.

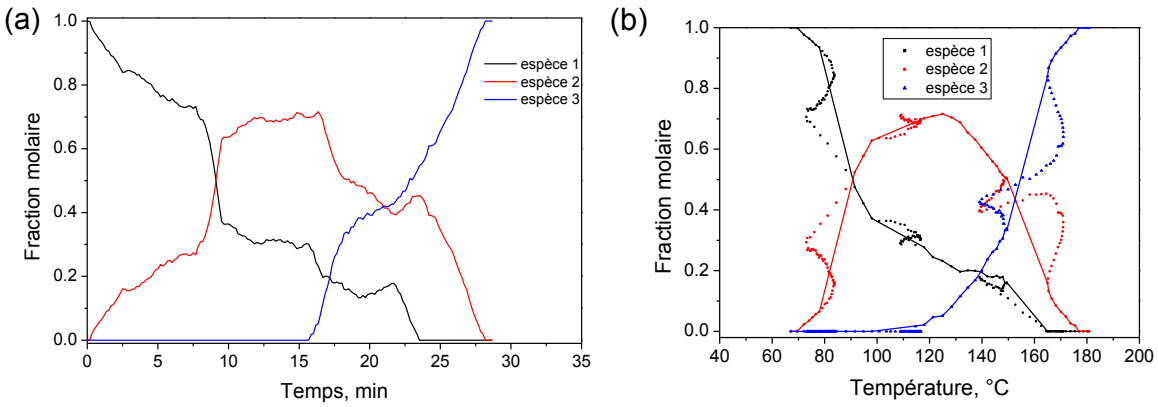


Figure IV.19. Evolution de la fraction de chacune des composantes au cours du temps de chauffage pour une solution de $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol (a) en fonction du temps et (b) en fonction de la température. Dans ce dernier cas, les lignes tracées sont un guide pour les yeux.

Les spectres d'absorption X obtenus pour les solutions précurseurs des particules de $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ sont comparés à ceux de la solution contenant seulement $Co(acac)_2$ sur la Figure IV.20. Le comportement des solutions contenant à la fois du Co et du Ru est clairement différent de celui de la solution contenant seulement du Co. **Il est clair que la réduction du Co(II) est favorisée en présence de ruthénium**, comme l'atteste la diminution beaucoup plus importante de l'intensité du seuil et l'augmentation conséquente de l'intensité de la structure dans la montée du seuil lors du chauffage de ces solutions.

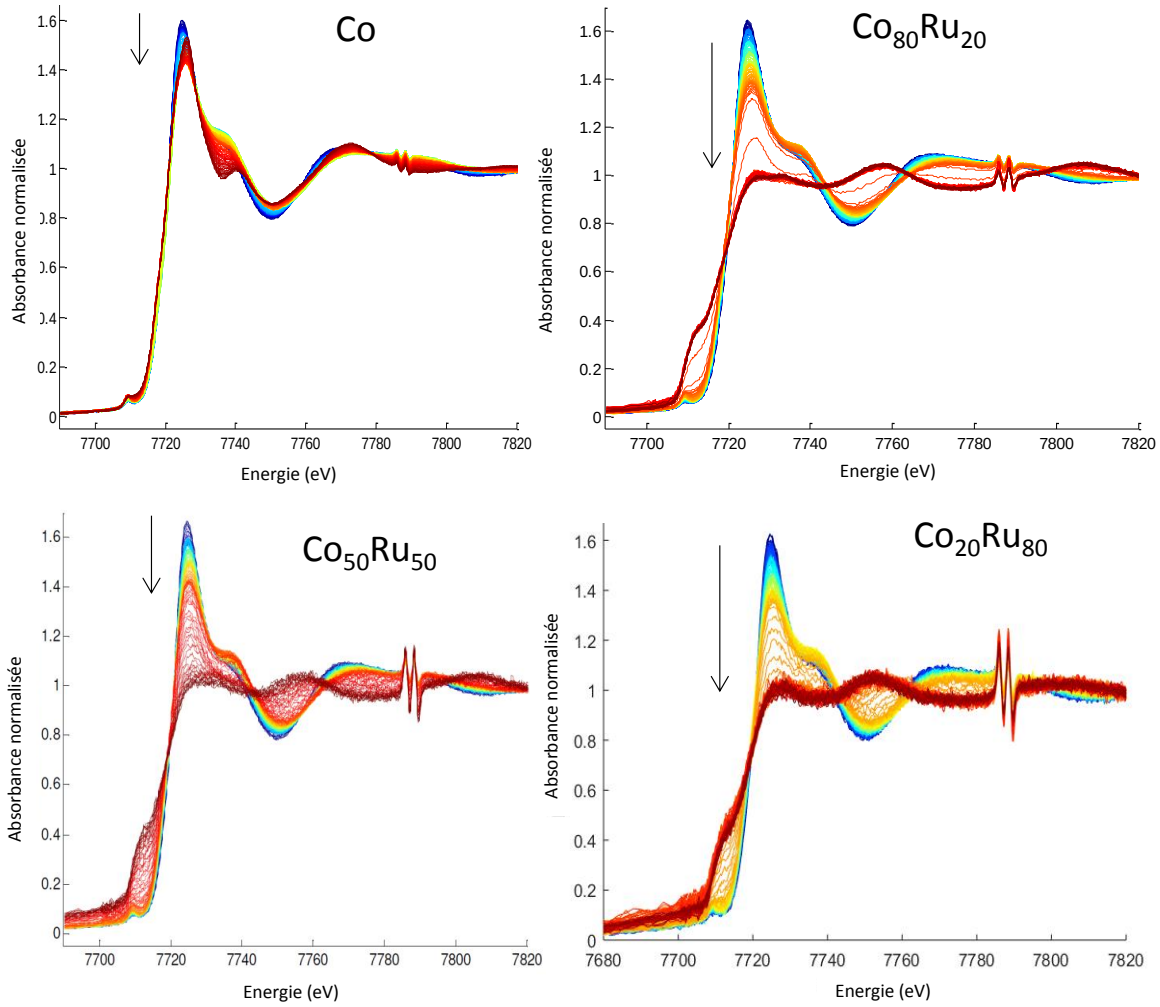


Figure IV.20. Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du Co normalisés des solutions de synthèse des nanoparticules de Co, $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ au cours du chauffage (pour indiquer l'évolution au cours du temps, la couleur des spectres représentés passe du bleu –début de l'expérience- au rouge –fin-).

A partir des spectres, 3 espèces du Co ont pu être extraites. Les spectres obtenus sont comparés sur la Figure IV.21a-c. Les espèces initiale, intermédiaire et finale sont similaires, quelle que soit la proportion de Ru (de 20 à 80%). Si l'on compare par rapport à l'échantillon de Co pur, l'espèce initiale est similaire mais l'espèce finale est très différente : alors que l'espèce obtenue à la fin de l'expérience XAS pour Co seul était proche de CoO, celle obtenue pour les solutions Co_xRu_{100-x} est proche de Co (voir Figure IV.21d).

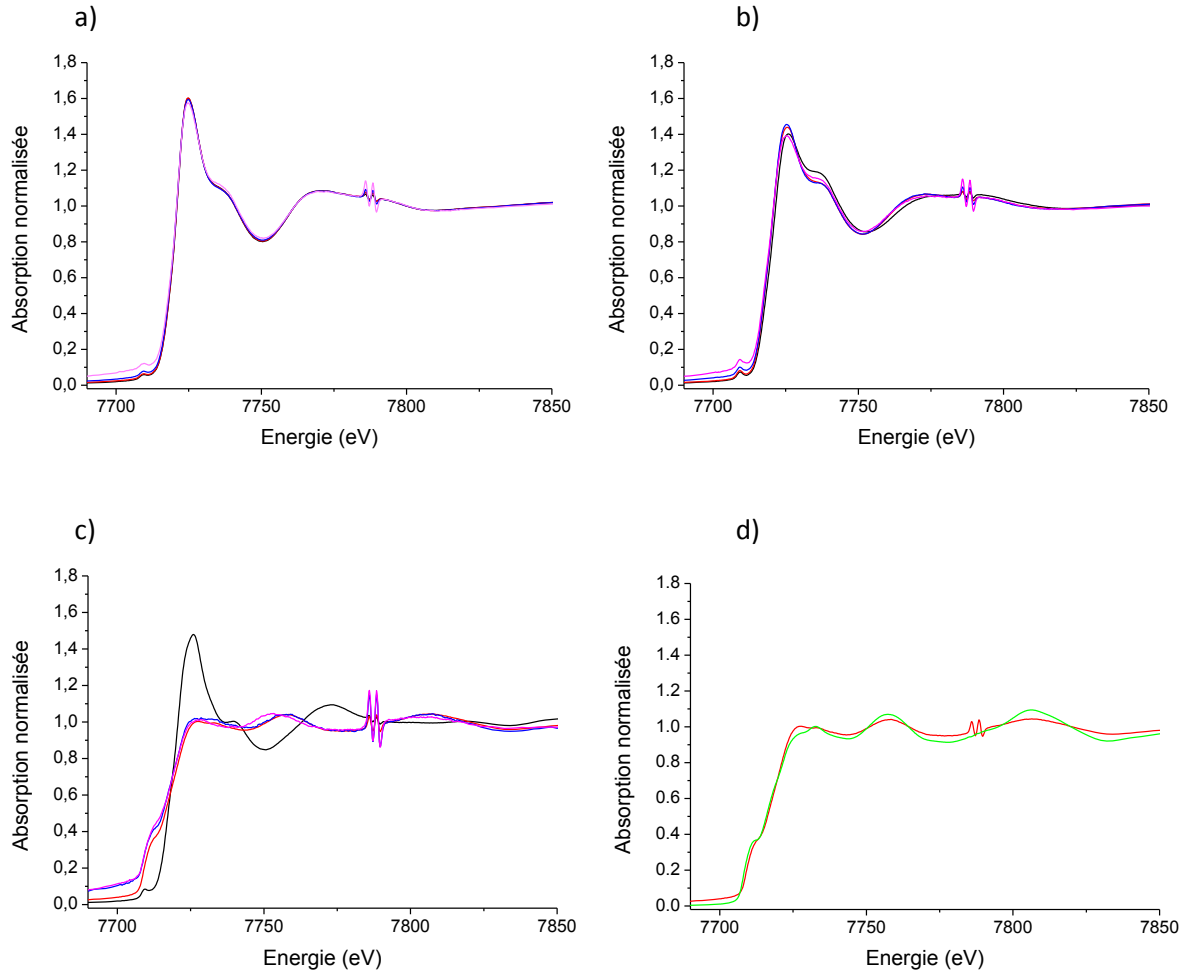


Figure IV.21. Spectres EXAFS au seuil K du Co obtenus par la méthode MCR-ALS : spectres (a) initial, (b) intermédiaire et (c) final pour les solutions réactives de composition Co en noir, $Co_{80}Ru_{20}$ en rouge, $Co_{50}Ru_{50}$ en bleu et $Co_{20}Ru_{80}$ en rose. (d) : comparaison du spectre de l'espèce finale pour la composition $Co_{80}Ru_{20}$ (en rouge) et du signal de Co métallique (en vert).

L'évolution des espèces présentées ci-avant pour chacun des systèmes $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ est donnée sur la Figure IV.22. Cette évolution est similaire quel que soit le rapport Co/Ru mais elle est très différente de celle obtenue pour Co pur. L'espèce initiale disparaît progressivement entre 70 et 150 °C au profit d'une espèce intermédiaire. Celle-ci disparaît rapidement pour laisser place à l'espèce finale aux alentours de 170°C. Cette température est proche de la température de réduction du Ru (170 à 180°C environ).

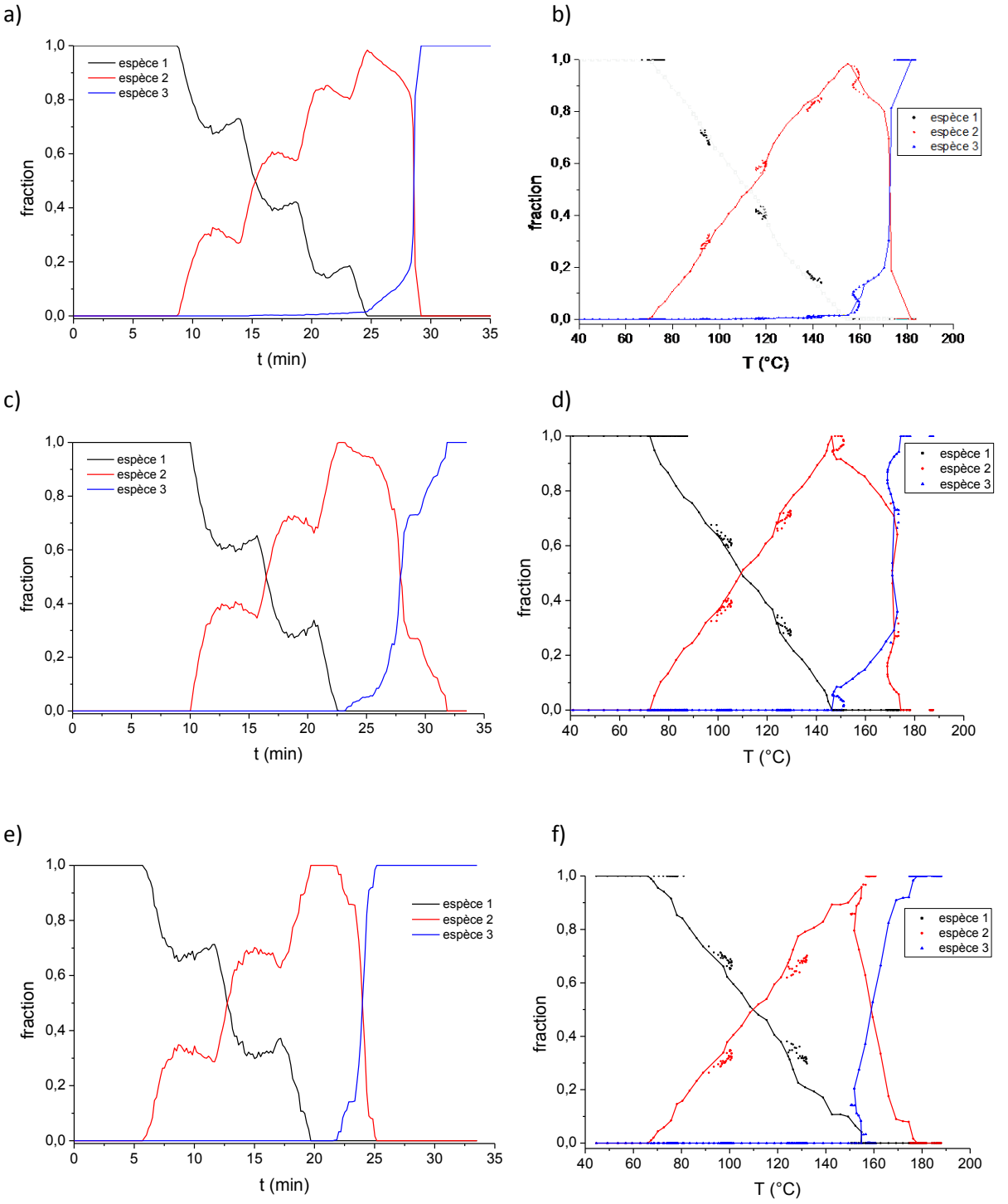


Figure IV.22. Evolution des fractions des espèces du Co au cours du temps de chauffage des solutions précurseur de (a-b) $Co_{80}Ru_{20}$, (c-d) $Co_{50}Ru_{50}$ et (e-f) $Co_{20}Ru_{80}$ en fonction du temps (a,c,d) et de la température (b, d, f). Dans ce dernier cas, les courbes sont lissées.

Le ruthénium est bien connu comme étant un promoteur de réduction, notamment dans des catalyseurs de cobalt pour la réaction Fischer Tropsch.[20] J. Hong *et al.* ont étudié cet effet et ont montré que des ions Ru^{3+} se réduisaient d'abord et que le Ru(0) formé activait l'hydrogène

permettant la réduction complète des ions Ru(III) et du Co(II) par un procédé autocatalytique.[21] Le même phénomène peut se produire dans notre système, expliquant la réduction complète du Co(II) en présence de Ru lors de notre expérience.

IV.3.4 Conclusions et perspectives sur les expériences d'absorption des rayons X

Les premiers résultats obtenus en absorption des rayons X montrent clairement que l'ajout de Co(II) à une solution de Ru(III) influe peu sur la cinétique de réduction du Ru(III). C'est plutôt l'ajout de Ru(III) à une solution de Co(II) qui favorise nettement la réduction du Co(II), quelle que soit la quantité de Ru entre 20 et 80%. Un traitement plus poussé des données EXAFS permettra de caractériser les espèces intermédiaires qui se forment. En outre, la réduction des espèces métalliques n'est pas terminée lorsque la température d'ébullition est atteinte. Des mesures complémentaires sont prévues. En raison des difficultés expérimentales rencontrées, elles se feront *ex situ* : des prélèvements seront effectués à différents moments du palier et analysés afin d'établir la cinétique de réduction lors de cette phase.

IV.4 Conclusions et perspectives

L'obtention de nanoparticules d'alliages métalliques à l'échelle nanométrique n'est pas si évidente, même lorsque les deux éléments sont miscibles. Elle nécessite un contrôle des paramètres de synthèse afin d'ajuster la température de réduction des deux précurseurs métalliques. Les études par spectroscopies UV-visibles et par absorption des rayons X avaient donc pour objectif d'étudier la cinétique de réduction des deux espèces métalliques et de déterminer l'influence éventuelle de la présence d'un élément sur la réduction de l'autre. Les résultats des deux méthodes spectroscopiques en ce qui concerne le Ru coïncident. Ils ont mis en évidence le fait que l'ajout de Co n'influait pas ou peu sur la réduction du Ru et que celui-ci se réduisait très rapidement lorsque la solution atteignait une température comprise dans l'intervalle 170-180°C. En outre, aucune espèce intermédiaire n'a été mise en évidence dans le cas du ruthénium : il y a donc interconversion du Ru(III) en Ru(0). Dans le cas du Co, la spectroscopie d'absorption des rayons X a mis en évidence : i) le fait que le Ru accélérait la cinétique de réduction du Co, ii) que des espèces intermédiaires se formaient et iii) que les températures de réduction du Ru(III) et du Co(II) sont proches dans les solutions mixtes. Les spectres EXAFS doivent encore être analysés précisément et des mesures complémentaires sont prévues afin de déterminer la cinétique de réduction lors du palier. En outre, il est prévu de caractériser l'apparition de particules par diffusion des rayons X aux petits angles. Ces mesures se feront *ex situ* sur des prélèvements des solutions réactionnelles.

Références du Chapitre IV

1 M. A. Bennett, M. J. Byrnes and A. C. Willis, *Dalt. Trans.*, 2007, **2**, 1677–1686.
2 M. A. Bennett, M. J. Byrnes and A. C. Willis, *Organometallics*, 2003, **22**, 1018–1028.
3 S. Duman, M. Masjedi and S. Özkar, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **411**, 9–18.
4 G. Kung-Jou Chao, R. L. Sime and R. J. Sime, *Acta Cryst.*, 1973, **B29**, 2845–2849.
5 K. K. Pandey, S. R. Ahuja, N. S. Poonia and S. Bharti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1268–1269.
6 N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements, 2nd Edition.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2nd edn., 1997.
7 V. D. Vreshch, J. H. Yang, H. Zhang, A. S. Filatov and E. V. Dikarev, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8430–8434.
8 S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski and R. Poli, *Chem. - A Eur. J.*, 2007, **13**, 2480–2492.
9 F. A. Cotton and R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2294–2295.
10 A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, Pays Bas, 2nd edn., 1984.
11 Z. S. Kartasheva, N. I. Ivanova and O. T. Kasaikina, *Colloid J.*, 2006, **68**, 563–568.
12 N. Turrà, U. Neuenschwander, A. Baiker, J. Peeters and I. Hermans, *Chem. - A Eur. J.*, 2010, **16**, 13226–13235.
13 E. Spier and I. Hermans, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 3384–3388.
14 P. Pietrzyk, M. Srebro, M. Radoń, Z. Sojka and A. Michalak, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 2316–2324.
15 M. Ishijima, J. L. Cuya Huaman, S. Yokoyama, K. Shinoda, M. Uchikoshi, H. Miyamura and B. Jeyadevan, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 13044–13053.
16 V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot and E. Fonda, in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, 2016, vol. 712.
17 C. Lesage, E. Devers, C. Legens, G. Fernandes, O. Roudenko and V. Briois, *Catal. Today*, , DOI:10.1016/j.cattod.2019.01.081.
18 A. De Juan, J. Jaumot and R. Tauler, *Anal. Methods*, 2014, **6**, 4964–4976.
19 J. Jaumot, R. Gargallo, A. De Juan and R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2005, **76**, 101–110.
20 E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato and G. H. Via, *J. Catal.*, 1993, **143**, 345–368.
21 J. Hong, E. Marceau, A. Y. Khodakov, L. Gaberová, A. Griboval-Constant, J. S. Girardon, C. La Fontaine and V. Briois, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1273–1282.

Chapitre V

Propriétés catalytiques des nanoparticules de Ru et Co_xRu_{100-x}

Sommaire du chapitre V

V.1 Résultats antérieurs sur la réactivité du cobalt pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur de proton 177

V.1.1 Mise en évidence des propriétés catalytiques de nanobâtonnets de Co au cours de la synthèse 177

V.1.2 Propriétés catalytiques de poudres de NBs de Co pour la DDA 178

V.1.3 Influence de la structure sur les propriétés catalytiques de poudres de NBs de Co pour la DDA 178

V.1.4 Influence de la présence de métal noble en surface sur les propriétés catalytiques de NPs de Co pour la DDA 181

V.2 Dispositif expérimental et méthodes de suivi de la réaction catalytique 182

V.2.1 Méthodes de quantification 183

V.2.1.1 Quantification par volumétrie 183

V.2.1.2 Quantification par RMN du proton 184

V.2.1.3 Quantification par CPG 186

V.3 Evaluation des propriétés catalytiques de nanoparticules de Ru 186

V.3.1 Calculs théoriques : réactivité comparée du Ru vis-à-vis du Co 186

V.3.2 Influence des ligands de surface sur la réactivité de nanoparticules de Ru pur 187

V.3.2.1 Tests catalytiques 187

V.3.2.2 Caractérisation des particules après test catalytique 191

V.3.3 Influence du rapport molaire alcool/Ru sur la conversion 191

V.3.4 Bilan sur les propriétés catalytiques de NPs de Ru préparées in situ en présence de différents ligands de surface 192

V.4 Evaluation des propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x} 192

V.4.1 Déshydrogénation de l'octan-2-ol 193

V.4.1.1 Performances catalytiques 193

V.4.1.2 Evolution de la morphologie des objets après catalyse 195

V.4.2 Déshydrogénation de l'octan-1-ol : premier résultat 197

V.5 Conclusions et perspectives 198

Références du Chapitre V 199

Dans ce chapitre, nous allons exposer les propriétés catalytiques des nanoparticules de Ru et des alliages Co_xRu_{100-x}, dont la synthèse a été présentée dans les chapitres précédents, vis-à-vis de la réaction de déshydrogénation d'alcools primaire et secondaire modèles. Cette thèse fait suite à celle d'Arnaud Viola[1] qui a travaillé sur la synthèse et la réactivité de nanobatônnets (NBs) de Co pour cette même réaction. Les partie des résultats obtenus[2,3] ont été brièvement exposés dans le chapitre bibliographique (chapitre I). Le premier paragraphe rappelle les éléments importants de ce travail. Les deux autres paragraphes exposent les résultats obtenus avec les nanoparticules de Ru et des alliages Co_xRu_{100-x} avant de conclure sur la réactivité des matériaux étudiés.

V.1 Résultats antérieurs sur la réactivité du cobalt pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur de proton

V.1.1 Mise en évidence des propriétés catalytiques de nanobâtonnets de Co au cours de la synthèse

Les propriétés catalytiques de NBs de Co pour la déshydrogénation des alcools ont été mises en évidence il y a quelques années au laboratoire, lors de la synthèse des objets.[4] La synthèse de ces particules, initialement développées pour leurs propriétés magnétiques,[5] repose sur la réduction d'un laurate de Co(II) par le 1,2-butanediol (1,2-BD) en milieu basique via un mécanisme de type *seed mediated growth* (du $RuCl_3$ est ajouté comme agent nucléant). L'étude des produits de dégradation du polyol a montré que c'était majoritairement la fonction alcool secondaire qui était oxydée, donnant le 1-hydroxy-2-butanone. Comme le montre la Figure V.1a, cette oxydation se poursuit même après la réduction complète du Co, prouvant ainsi les propriétés catalytiques des objets. De plus, des analyses par chromatographie en phase gaz ont montré un dégagement de H_2 proportionnellement à l'oxydation du polyol (Figure V.1b). Tous ces résultats mettent en évidence les propriétés catalytiques des NBs de Co pour la déshydrogénation sans accepteur de proton des alcools (DAA) secondaires.

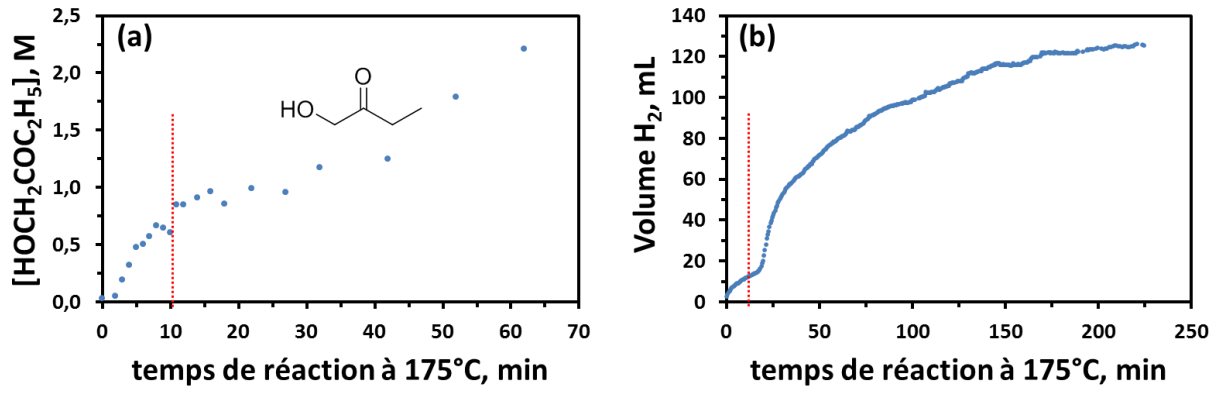
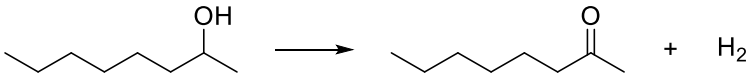


Figure V.1. Evolution (a) de la concentration en 1-hydroxy-2-butanone dans la phase liquide et (b) de la quantité de dihydrogène produit lors de la synthèse de NBs de cobalt. Le trait rouge indique la fin de la réduction des ions Co(II).Tiré de [6]

V.1.2 Propriétés catalytiques de poudres de NBs de Co pour la DDA

Au vu des résultats précédents, les NBs de Co déjà formés ont été testés pour la déshydrogénation d'alcools modèles, notamment l'octan-2-ol, sans solvant.[2] Les NPs sont dispersées dans le substrat (n(alcool)/n(Co) = 150) et la solution est chauffée à 180 °C. La conversion est évaluée par RMN du ^{1}H et par débitmétrie (mesure du volume de H_2 dégagé). La Figure V.2a montre un bon accord entre les résultats obtenus par ces deux techniques, prouvant que la déshydrogénation se fait selon un mécanisme sans accepteur de protons selon la réaction :



De plus, l'extraction à chaud du catalyseur résulte en un arrêt de la réaction, montrant que ce sont bien les nanoparticules de Co qui catalysent la réaction, et non des espèces lixiviées de la surface des objets, conduisant à 85 % de conversion avec une sélectivité pour l'octan-2-one de 95%. A nouveau, c'est du dihydrogène très pur qui est produit comme seul sous-produit de la réaction (Figure V.2b).

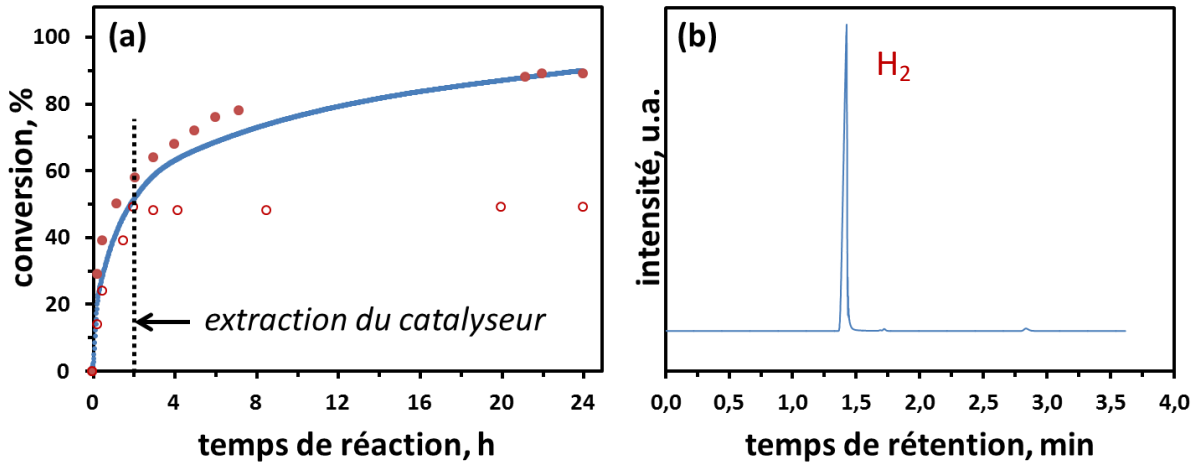


Figure V.2. (a) Evolution de la conversion de l'octan-2-ol en octan-2-one au cours du cycle de catalyse, suivi par RMN du ^{1}H (•) et par volumétrie (—) et avec extraction à chaud du catalyseur après 2h de réaction (○) et (b) chromatogramme de la phase gazeuse. Tiré de [1]

Il est important de remarquer que les nanoparticules de Co sont en revanche inactives pour la déshydrogénation de l'octan-1-ol avec des conversions inférieures à 5% et des sélectivités de dépassant pas 50%. Des études théoriques, rapportées dans le chapitre I, ont montré que l'aldéhyde formé par déshydrogénation d'un alcool primaire restait adsorbé à la surface du Co, bloquant les sites actifs.[2]

V.1.3 Influence de la structure sur les propriétés catalytiques de poudres de NBs de Co pour la DDA

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre I, certaines réactions ne sont pas catalysées également selon la structure et la forme des catalyseurs. En modifiant les conditions de synthèse, il est possible d'obtenir des NBs, des cubes (NCs) ou encore des diabolos (NDs) comme le montre la

Figure V.3. Il est à noter que les NBs et les NDs sont de structure hexagonale tandis que les NCs cristallisent majoritairement dans la phase cubique.[1]

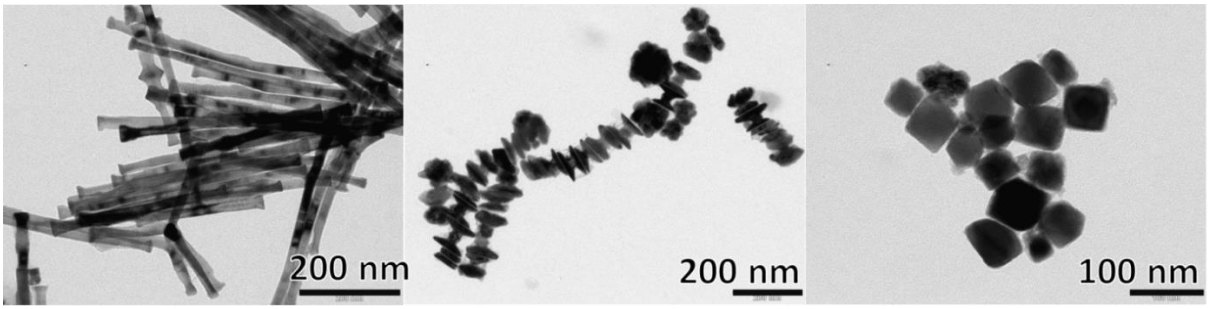


Figure V.3. Images MET de différentes morphologies de nanoparticules de Co obtenues par le procédé polyol.

Les activités de ces catalyseurs ont été comparées, à iso-masse et à iso-surface, pour la déshydrogénation de l'octan-2-ol. Le Tableau V.1 indique les conversions et les fréquences de rotation (TOF, Turnover Frequencies), c'est-à-dire le nombre de molécules de substrat converties par site de surface et par unité de temps, obtenues. A iso-masse, l'activité catalytique décroit dans le sens NBs > NDs > NCs. Cependant, si l'on normalise par rapport à la surface spécifique qui décroit également dans ce sens, les conversions deviennent similaires, indiquant que la réaction est peu sensible à la structure, contrairement à ce qui était prévu par DFT.[1]

Tableau V.1. Tableau récapitulatif des performances catalytiques (conversion et TOF, Turnover Frequencies) réalisées avec des nanobâtonnets (NBs), des nanodiabolos (NDs), des nanocubes (NCs).

	iso-masse		iso-surface	
particules	**conversion (%)**	**TOF (h^{-1})**	**conversion (%)**	**TOF (h^{-1})**
NBs	85	119	85	119
NDs	79	95	79	68
NCs	71	77	80	61

Un catalyseur se doit d'être efficace et stable au cours du temps. Ainsi, les nanoparticules ont été testées sur 3 cycles catalytiques consécutifs afin d'observer d'éventuelles évolutions dans l'activité. Les résultats des trois cycles catalytiques sont présentés sur la Figure V.4.

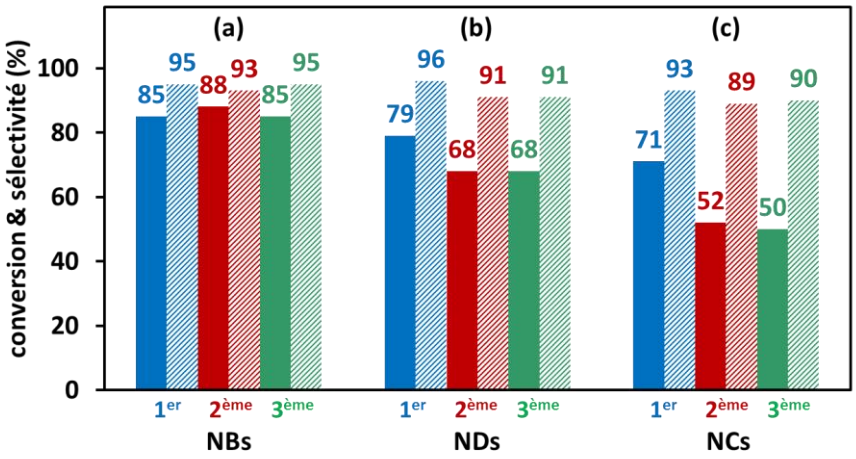


Figure V.4. Conversions (trait plein) de l'octan-2-ol et sélectivité (trait hachuré) en octan-2-one obtenues après un (bleu), deux (rouge) et 3 (vert) cycles de catalyse avec (a) les NBs, (b) les NDs et (c) les NCs comparés à isomasse.

Les NBs de Co montrent une activité constante sur les trois cycles catalytiques avec des conversions comprises entre 85% et 88% en 24h et des sélectivités supérieures à 93%. En revanche, la conversion diminue légèrement avec les nanodiabolos, passant de 79% à 68% du premier au second cycle puis restant constante pour le troisième cycle. Le même constat est fait pour les nanocubes, avec une diminution de la conversion plus importante entre le premier et le deuxième cycle, passant de 71% à 52% et une stagnation au troisième. Dans tous les cas, la sélectivité reste importante. Ces différences ont été en partie expliquées par une évolution de la morphologie de chaque catalyseur au cours du premier cycle catalytique comme le met en évidence la Figure V.5.[1] En effet, la morphologie des NBs évolue peu, au contraire de celle des NDs et les NCs. En effet, un arrondissement des coins est observé pour ces deux dernières morphologies. Une évolution structurale des NCs, de structure Co-ε métastable, est également remarquée.

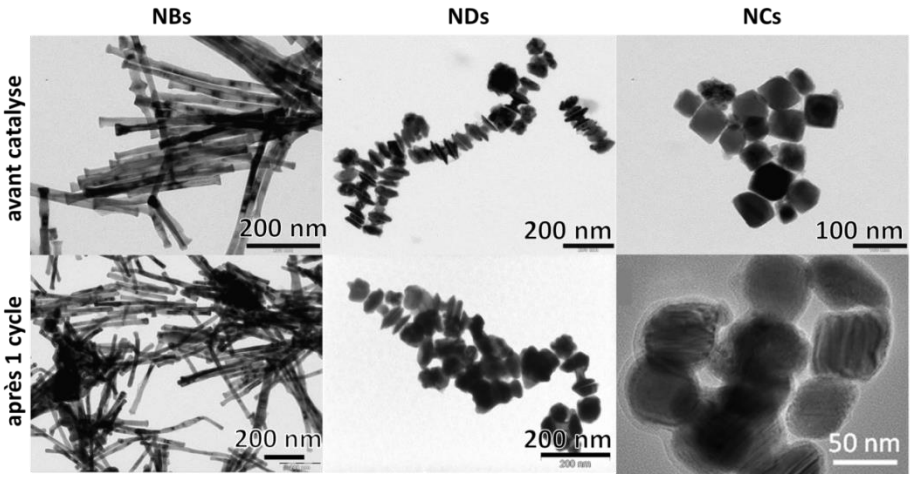


Figure V.5. Comparaison des images MET des NBs, NDs et NCs avant et après le premier cycle catalytique.

V.1.4 Influence de la présence de métal noble en surface sur les propriétés catalytiques de NPs de Co pour la DDA

Les NBs de Co présentés ci-avant sont synthétisés en présence d'une très faible quantité de $RuCl_3$ (2,5% molaire) utilisé comme agent nucléant. Ils seront notés Co_{Ru} dans ce paragraphe. Des NBs, notés Co_{Ir}, sont également obtenus si cet agent est remplacé par un autre métal noble comme $IrCl_3$. Ceux-ci sont alors plus courts (104 nm au lieu de 367 nm en moyenne). En revanche, en l'absence d'agent nucléant, les particules obtenues, nommées nanosphères (NSs), sont isotropes (voir Figure V.6). D'un diamètre moyen de 319 ± 67 nm, elles sont constituées par l'agglomération de plus petites particules. En outre, elles présentent majoritairement une structure cfc (92 % de structure cfc pour 8 % d'hc), au contraire des NBs qui cristallisent avec la structure hc pure. Les surfaces spécifiques mesurées sont respectivement de 3,6, 22,1 et 29,1 m^2g^{-1} pour les NSs de Co, les NBs de Co_{Ir} et ceux de Co_{Ru}.

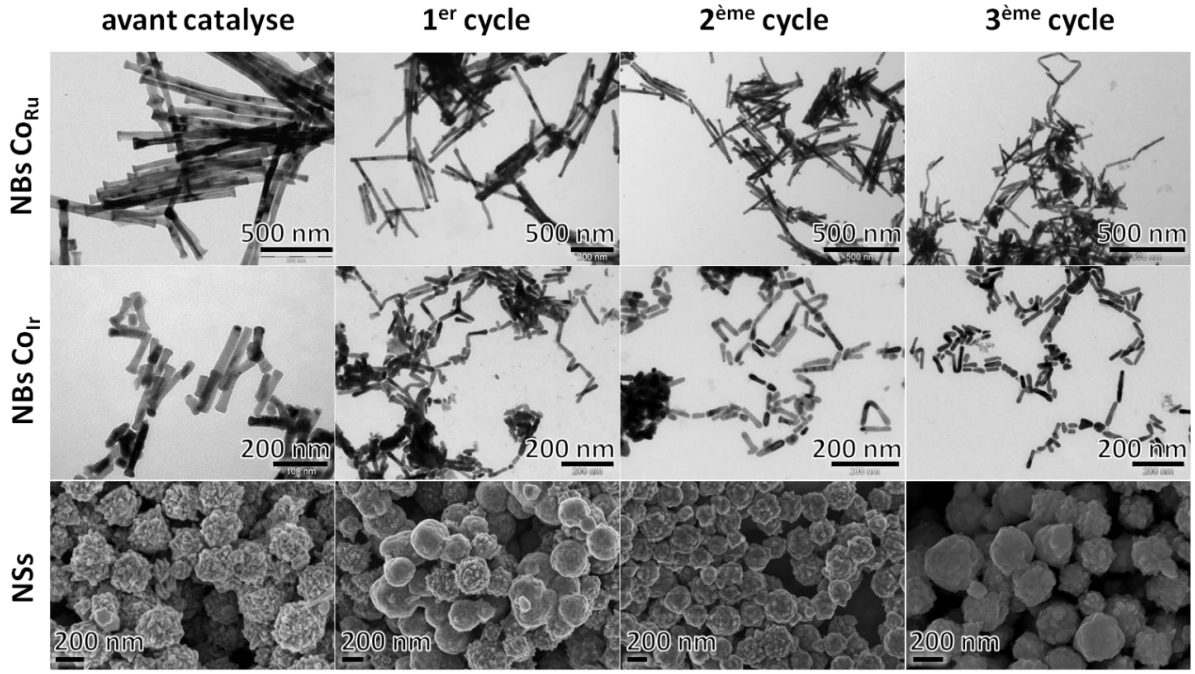


Figure V.6. Comparaison des images MET des NBs préparés en présence de Ru, d'Ir ou sans métal noble avant catalyse et après différents cycles catalytiques.

L'activité catalytique de ces trois types d'objets lors de 3 cycles catalytiques successifs est donnée sur la Figure V.7. Les NSs présentent une activité plus faible que les NBs et celle-ci chute lors du deuxième cycle catalytique. Cette observation est à mettre en lien avec la forte évolution morphologique visible sur la Figure V.6. Les NBs Co_{Ru} et Co_{Ir} présentent tous deux des conversions importantes, cependant celle-ci diminue au cours des cycles catalytiques pour Co_{Ir} alors qu'elle reste constante pour Co_{Ru}. Ces différences ne peuvent pas être mises sur le compte d'une évolution de la morphologie malgré une diminution de la longueur des bâtonnets avec augmentation conjointe du diamètre. Elle a été expliquée par le fait que l'Ir sert uniquement d'agent nucléant et est visible comme germe au centre des NBs de Co_{Ir} mais il ne peut pas être détecté à la surface des objets. Le Ru sert également d'agent nucléant et peut être visualisé au centre des NBs de Co_{Ru} mais des

nanoparticules de Ru sont également présentes en surface. Il a été proposé que ces nanoparticules de métal noble permettent de maintenir de bas degrés d'oxydation pour le Co.[3]

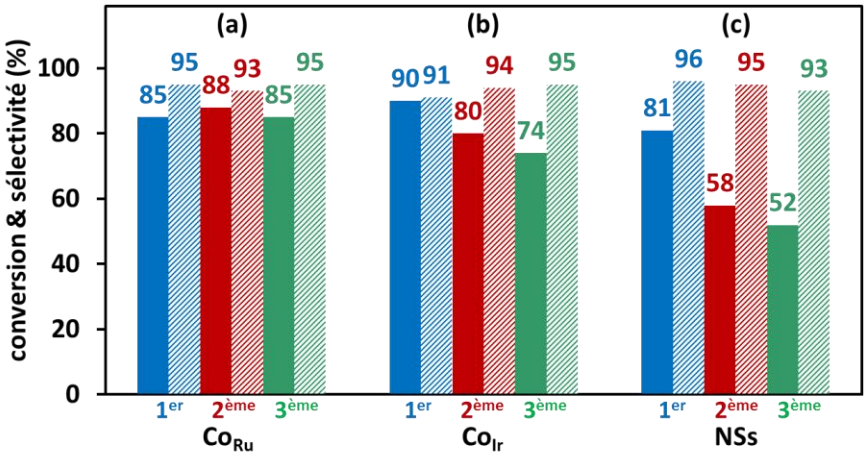


Figure V.7. Conversions (trait plein) de l'octan-2-ol et sélectivité (trait hachuré) en octan-2-one obtenues après un (bleu), deux (rouge) et 3 (vert) cycles de catalyse avec les NPs de Co en présence (a) de Ru, (b) d'Ir et (c) sans métal noble.

Au vu de ces résultats et de ceux de la littérature qui montrent que le Ru est actif pour la réaction de DAA,[7] nous avons testé la réactivité du Ru pur et des nanoparticules d'alliages Co_xRu_{100-x} dont la synthèse a été rapportée dans le chapitre III. Le protocole de test catalytique est similaire à celui utilisé dans la thèse d'Arnaud Viola sur les NBs de Co.

V.2 Dispositif expérimental et méthodes de suivi de la réaction catalytique

Le montage utilisé pour les tests catalytiques est schématisé sur la Figure V.8. Le catalyseur et le substrat sont introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Il est important de préciser que, pour le Ru, la réaction est réalisée dans des conditions dites « sans solvant », c'est-à-dire que le substrat est lui-même le solvant. La solution est chauffée à l'aide d'un contrôleur de température jusqu'à 180 °C, pendant une durée de 24h sous air. Les tests réalisés avec les alliages sont, quant à eux, effectués dans un solvant, le décane à 145°C sous atmosphère inerte.

L'agitation est assurée à l'aide d'un barreau magnétique dans le cas des nanoparticules de Ru. Le Co étant magnétique, cette solution n'est pas possible. Les systèmes d'agitation mécanique disponibles au laboratoire ne permettant pas une étanchéité totale du système, la solution n'a pas été agitée. Cependant, le système étant à reflux, on peut estimer que la convection est suffisante pour assurer l'homogénéité du mélange.

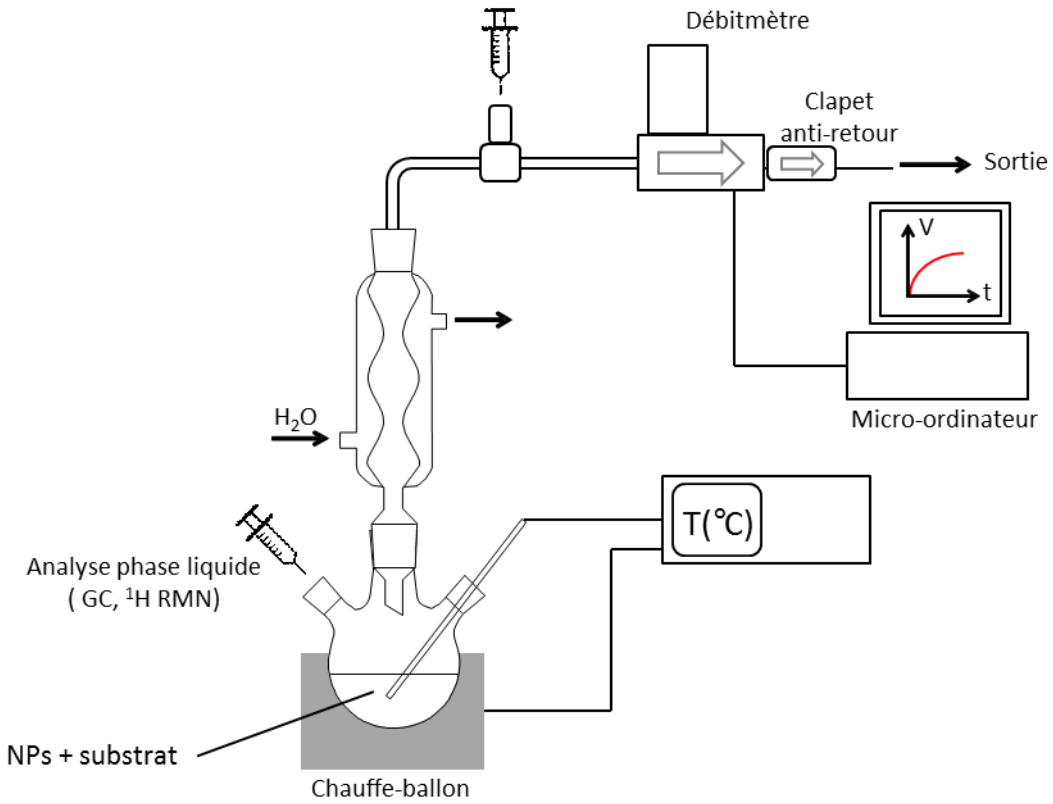


Figure V.8. Schéma du montage catalytique utilisé.

L'évaluation des propriétés catalytiques est réalisée grâce à la mesure du flux de H_2 dégagé lors de la catalyse ainsi que l'analyse du la phase liquide par chromatographie en phase liquide et par RMN du ^1H. Aussi, le col supérieur du réfrigérant est-il connecté à un débitmètre qui permet d'enregistrer le volume de gaz émis tout au long de la réaction. La nature du gaz émis est également déterminée par chromatographie en phase gazeuse. En fin de catalyse, les particules sont récupérées par centrifugation ou à l'aide d'un aimant si elles sont magnétiques

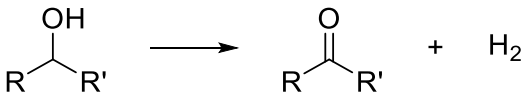
Pour cette étude préliminaire, les propriétés des catalyseurs ont été évaluées majoritairement vis-à-vis de la réaction de déshydrogénation de l'octan-2-ol, un alcool modèle très largement employé pour ce type de réaction en raison de son haut point d'ébullition (179 °C). Rappelons qu'il s'agit d'un alcool aliphatique réputé plus difficile à oxyder qu'un alcool aromatique et que la réaction de déshydrogénation sans accepteur de proton est une réaction difficile du point de vue thermodynamique, qui nécessite d'opérer à haute température, comme nous l'avons vu dans le chapitre I.

V.2.1 Méthodes de quantification

V.2.1.1 Quantification par volumétrie

La conversion est évaluée en continu par la mesure du flux de H_2 produit par la réaction de catalyse. L'enregistrement se fait à l'aide d'un débitmètre numérique Bronkhorst F11B-050, étalonné pour le dihydrogène et relié à un ordinateur équipé des logiciels FlowDDE et FlowPlot. Il est équipé

en amont d'un clapet anti-retour. Ce débitmètre est relié au ballon par un tuyau suffisamment long pour que le gaz redescende à température ambiante. Ceci permet de calculer la quantité de matière en H_2 générée à l'aide de la formule des gaz parfaits et d'en déduire la conversion puisqu'une mole d'octan-2-ol transformée en octan-2-one génère une mole de H_2 comme le montre réaction ci-après :



V.2.1.2 Quantification par RMN du proton

L'avancement de la réaction peut être suivie par des analyses de RMN du proton. Par exemple, l'octan-2-ol présente un sextuplet vers 3,65 ppm correspondant au proton lié au carbone portant la fonction alcool tandis que l'octan-2-one possède un triplet caractéristique vers 2,4 ppm correspondant au proton en β de la fonction carbonyle (voir Figure V.9). Sachant que le sextuplet de l'octan-2-ol correspond à 1 proton et que le triplet de l'octan-2-one à 2 protons, il est possible de déterminer la proportion de chacun des composants et d'en déduire ainsi la conversion.

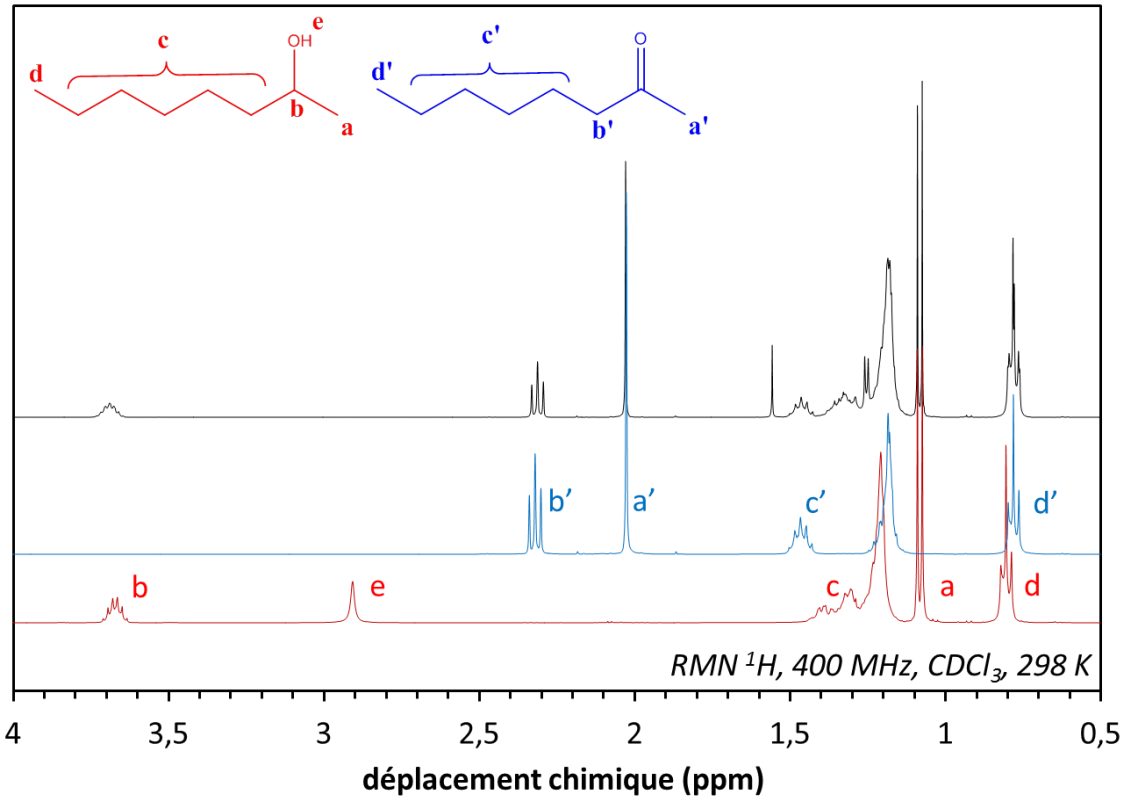


Figure V.9. Spectre de RMN du ^1H de l'octan-2-ol (en rouge), de l'octan-2-one (en bleu) et d'un prélèvement en cours de catalyse (en noir) accompagné des attributions des différents signaux.

En effet, la conversion s'exprime selon l'égalité suivante :

$$conversion\ (\%) = \frac{\sum n_{produits}}{n_{substrat\ initial}} \text{ x } 100$$

En considérant une sélectivité en octan-2-one de 100 %, la conversion peut être calculée par la formule suivante :

$$conversion\ (\%) = \frac{H_{octanone}}{H_{octan-2-ol} + H_{octanone}} \text{ x } 100$$

où $H_{octan\text{-}2\text{-}one}$ est l'intégration d'un proton de l'octan-2-one et $H_{octan\text{-}2\text{-}ol}$ l'intégration d'un proton de l'octan-2-ol.

Dans le cas où la sélectivité n'est pas de 100 %, ce qui est le cas ici, la sélectivité en octan-2-one et la conversion « corrigée » sont calculées à l'aide de l'intégration totale du spectre. En effet la sélectivité en cétone se définit comme le rapport :

$$sélectivité\ (\%) = \frac{n_{octan-2-one}}{\sum n_{produits}} \text{ x } 100 = \frac{n_{octan-2-one}}{n_{total} - n_{octan-2-ol\ non\ converti}} \text{ x } 100$$

où $n_{octanone}$ est la quantité de matière d'octanone et $\Sigma n_{produits}$ la somme des quantités de matière de tous les produits de la réaction. $\Sigma n_{produits}$ peut également s'exprimer par la différence entre la somme de toutes les quantités des espèces présentes et la quantité d'octan-2-ol n'ayant pas été converti.

La sélectivité et la conversion « corrigée », peuvent être déterminées par l'analyse RMN ^1H par les formules :

$$sélectivité\ (\%) = \frac{16\ H_{octanone}}{I_{totale} - 18\ H_{octan-2-ol}} \text{ x } 100$$

$$conversion\ (\%) = \frac{\frac{I_{totale} - 18\ H_{octan-2-ol}}{16}}{\frac{I_{totale} - 18\ H_{octan-2-ol}}{16} + H_{octan-2-ol}} \text{ x } 100$$

où $16\ H_{octanone}$ correspond à l'intégration des 16 protons de l'octanone, $18\ H_{octan\text{-}2\text{-}ol}$ à l'intégration des 18 protons de l'octan-2-ol et I_{totale} à l'intégration totale du spectre.

Il est important de noter qu'une hypothèse est faite pour cette méthode de détermination de la conversion et de la sélectivité : l'hypothèse que tous les produits de la réaction comptent le même nombre de protons que l'octan-2-one, produit majoritaire, soit 16 protons. Il est raisonnable de considérer que pour des sélectivités élevées, ce qui est le cas dans cette étude, cette hypothèse permet d'obtenir des résultats fiables et reproductibles. En revanche, pour des conversions plus faibles, les valeurs de la conversion et de la sélectivité seraient obtenues avec une plus grande incertitude.

Les impuretés sont détectables par RMN et peuvent être quantifiées par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette dernière technique permet également de vérifier la validité des résultats obtenus par RMN.

V.2.1.3 Quantification par CPG

S'agissant de la phase liquide, les analyses CPG ont également été réalisées en fin de test catalytique. Les solutions récupérées après test ont été injectées dans un chromatographe Varian 450 équipé d'un spectromètre de masse 320 MS et d'une colonne VF-5MS. Un système d'injection automatique permet de minimiser les incertitudes sur les aires des pics observés et permet d'obtenir une quantification reproductible. D'une part, les analyses CPG ont permis d'identifier les produits largement minoritaires, difficilement identifiables par analyse RMN du ^{1}H. Ces produits ont un nombre de protons qui s'éloigne peu de la valeur de 16, admise pour le calcul de la conversion par RMN ^{1}H. D'autre part, elles ont permis de déterminer la conversion de l'octan-2-ol et sa sélectivité pour l'octan-2-one. Pour cela, le coefficient de réponse a été déterminé à l'aide d'étalons externes de ces deux produits.

Pour ce qui est de la phase gazeuse, les prélèvements ont été analysés et quantifiés à l'aide d'un chromatographe Hewlett Packard 6890 series GC équipé d'un détecteur catharométrique et d'une colonne carbosieve S3 de 2m de chez Agilent Technology. La quantification du dihydrogène produit a été effectuée à l'aide d'un étalonnage préalable réalisé à partir de volumes connus de dihydrogène pur injectés.

V.3 Evaluation des propriétés catalytiques de nanoparticules de Ru

Le Ru est connu par ses performances pour la réaction de DAA. Dans un premier temps, une étude théorique comparant la réactivité potentielle du Ru et du Co a été réalisée en collaboration avec Carine Michel et Kamila Kazmierczak du laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon, dans le cadre du projet TANOPOL financé par l'ANR. Puis, l'activité catalytique du Ru a été mesurée expérimentalement. Pour cela, des NPs de Ru ont été générées directement dans le milieu catalytique et l'influence des ligands utilisés pour contrôler la croissance des particules a été étudiée. Ce système a été préféré à l'utilisation de NPs pré-formées qui sont difficiles à centrifuger quantitativement.

V.3.1 Calculs théoriques : réactivité comparée du Ru vis-à-vis du Co

Nous avons vu au chapitre I que, pour des NBs de Co présentant principalement des faces (11-20), les calculs DFT avaient montré que la réaction s'effectuait via la formation d'un alcoolate de surface. Puis, la rupture de la liaison C-H conduisait à la formation de la cétone et de H_2 qui se désorbaient alors dans une dernière étape. Pour le Ru, des calculs ont été effectués avec ces mêmes plans cristallins et suivant le même chemin réactionnel (voie alcoolate) afin d'établir des comparaisons entre les deux métaux. Ces calculs ont été réalisés sur des alcools à chaîne courte pour limiter les temps de calcul.

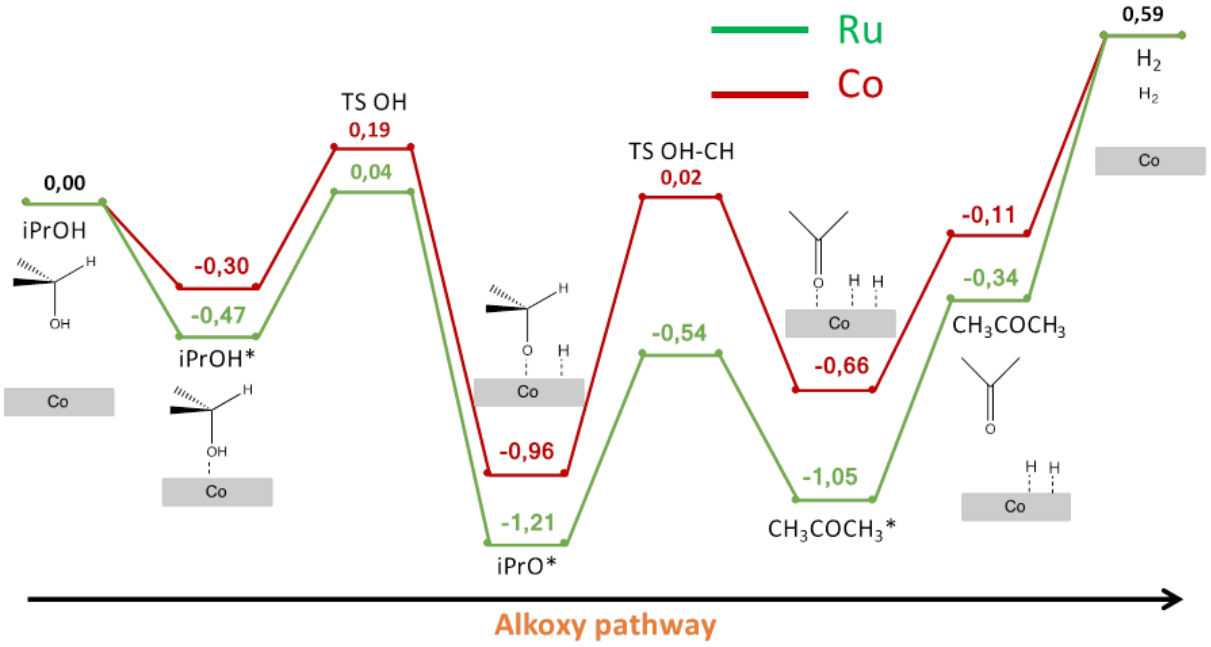


Figure V.10. Profils énergétiques (en eV) pour la déshydrogénation de l'isopropanol sur une face (11-20) de Co (en rouge) et de Ru (en vert) de structure hexagonale compacte.

La Figure V.10 met en évidence le fait que l'adsorption sur les plans ouverts (11-20) de l'isopropanol est plus favorable sur le Ru que sur le Co. Les énergies d'activation correspondant à la formation de iPrO* sont du même ordre de grandeur (0,49 eV pour Co et 0,51 eV pour Ru). Toutefois, l'énergie d'activation associée à la formation de l'espèce de surface CH_3COCH_3* est nettement inférieure dans le cas du Ru que du Co, respectivement 0,67 eV et 0,98 eV, montrant que la rupture de la liaison C-H est plus difficile avec le Co qu'avec le Ru. En revanche, la désorption des produits de la surface de Ru nécessite plus d'énergie. Or, ceci peut bloquer l'activité, comme il avait été montré dans le cas d'alcools primaires sur une surface de Co : dans ce cas, l'aldéhyde formé ne se désorbait pas et empoisonnait la surface du catalyseur.[2]

V.3.2 Influence des ligands de surface sur la réactivité de nanoparticules de Ru pur

Dans le chapitre I, nous avons rappelé que la présence de ligands de surface pouvait avoir une influence sur les propriétés catalytiques. Ainsi, nous avons voulu comparer les propriétés catalytiques de nanoparticules de Ru en présence de différents ligands : acétate, laurate et dodécylamine. Cette étude permet de comparer d'une part l'influence de la taille de la chaîne alkyle du ligand sur les propriétés catalytiques pour les deux ligands carboxylates (C_2 *vs.* C_{12}) et, d'autre part, l'influence de la fonction d'ancrage (carboxylate *vs.* amine) pour deux chaînes alkyles de même taille (en C12).

V.3.2.1 Tests catalytiques

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus avec des NPs de Ru pour la déshydrogénation de l'octan-2-ol sans accepteur d'hydrogène. Les particules sont préparées *in situ*

en ajoutant, à température ambiante, du chlorure de ruthénium trihydraté (51,4 mg ; 0,25 mmol) dans de l'octan-2-ol (10 mL) en présence de 3 équivalents d'un agent stabilisant : i) acétate de sodium, ii) dodécanoate de sodium ou iii) dodécylamine. Puis l'ensemble est chauffé à 180°C sous air pendant 24 h, temps pendant lequel un suivi volumétrique de la production de gaz est effectué ainsi que plusieurs prélèvements, non seulement de la phase liquide, mais aussi de la phase gazeuse, pour des analyses physico-chimiques. Lors de la montée en température, le précurseur de Ru(III) est d'abord réduit pour conduire à la formation de NPs de Ru(0) qui, dans un second temps, agissent comme catalyseur pour la déshydrogénation de l'alcool. Nous avons opté pour cette façon de procéder plutôt que de travailler avec des objets déjà formés car, de cette façon il n'y a pas de réoxydation possible lors de la manipulation des nanocatalyseurs et, surtout, il est difficile de récupérer les nanopoudres, celles-ci n'étant pas magnétiques, contrairement au cobalt et aux alliages Co_xRu_{100-x} (voir ci-dessous). Nous verrons que ces conditions permettent bien de générer des NPs de Ru(0) qui présentent des tailles et morphologies similaires.

Pour ces tests catalytiques, le rapport molaire octan-2-ol/Ru était de 250, supérieur à ce qui avait été mis en œuvre avec le cobalt (150) dans la thèse d'Arnaud Viola.[1] L'évolution de la conversion avec le temps de réaction est donnée sur la Figure V.11a et les conversions et sélectivités mesurées sont regroupées dans le Tableau V.2. Dans tous les cas, une très bonne sélectivité pour l'octan-2-one, proche de 100 %, est mesurée. L'analyse de la phase gazeuse montre qu'il s'agit bien de dihydrogène pur (Figure V.11b), même si des traces de diazote et de dioxygène peuvent être détectées car aucune précaution n'a été prise pour exclure la présence d'air pendant le test. Les nanoparticules stabilisées par des ions laurate présentent la meilleure activité avec une conversion de 76 % après 7 h de réaction. Avec les ions acétate, la conversion finale est non seulement moins élevée (68 %) mais il faut de plus un temps plus long pour l'atteindre (environ 14 h). Ces différences de réactivité peuvent s'expliquer par le fait que la suspension colloïdale préparée en présence de laurate, ayant une longue chaîne hydrophobe soluble dans l'octan-2-ol, est stable au cours du temps, contrairement à la solution contenant des ions acétates. D'ailleurs, dans ce dernier cas, les particules ont tendance à sédimenter une fois le test terminé. Le test catalytique réalisé en présence de dodécylamine montre une conversion après 24h nettement inférieure (10 %) à celle mesurée avec les deux carboxylates. Ceci ne peut pas être expliqué par la légère différence de morphologie observée. Elle est probablement due à un blocage plus important des sites actifs par l'amine, celle-ci ayant plus d'affinité pour la surface qu'un alcool à longue chaîne.[8]

A titre de comparaison, la courbe de conversion de l'octan-2-ol avec des nanobâtonnets de Co stabilisés par des ions laurate est donnée également Figure V.11a. Ces objets présentent une surface spécifique bien moins élevée (22 m^2/g) que celle des NPs de Ru (une surface spécifique de 250 m^2/g peut être calculée). Qui plus est, les tests avec les NBs de Co ont été réalisés avec un rapport molaire octan-2-ol/Co égal à 150. Tout en restant prudent, car les comparaisons sont donc difficiles, il est possible de dire que la cinétique de déshydrogénation de l'octan-2-ol semble plus rapide sur la surface des NPs de Ru que sur celle des NBs de Co, puisqu'en 7 h de réaction, la conversion finale est atteinte avec les NPs de Ru alors que ce n'est pas le cas avec les NBs de Co après 24 h de réaction. Des tests réalisés avec le même rapport substrat/métal et à iso surface développée doivent être entrepris pour confirmer ou non cette première analyse.

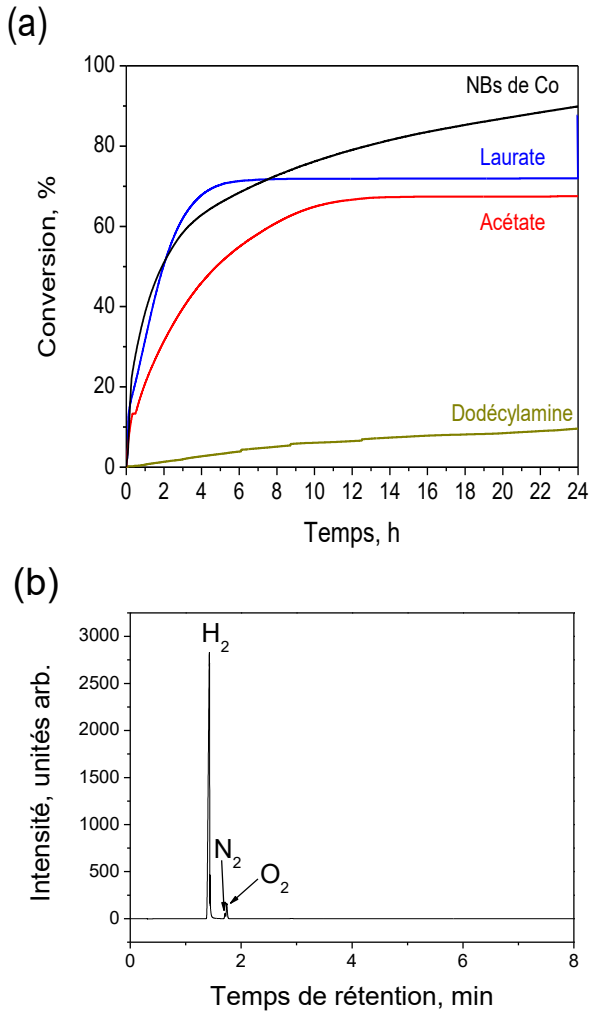


Figure V.11. (a) Conversions calculées à partir du suivi volumétrique de la production de dihydrogène pour les tests catalytiques réalisés en dissolvant $RuCl_3 \cdot xH_2O$ dans l'octan-2-ol en présence de différents ligands ; la courbe obtenue avec des NBs de Co synthétisés à partir de laurate de Co(II) est ajoutée pour comparaison. (b) Analyse CPG de la phase gazeuse montrant que le gaz généré est bien du dihydrogène.

Tableau V.2. Conversions de l'octan-2-ol et sélectivités pour l'octan-2-one obtenues avec des NPs de Ru préparées *in situ* et stabilisées par différents ligands après 24h de réaction.

	Volumétrie	**RMN ^{1}H**		**GC-MS**	
Stabilisant	**Conversion (%)**	**Conversion (%)**	**Sélectivité (%)**	**Conversion (%)**	**Sélectivité (%)**
acétate	68	97	96	98	> 99
laurate	76	99	92	-[a]	-[a]
dodécylamine	10	16	30	-[a]	-[a]

[a]analyses non effectuées pour le moment

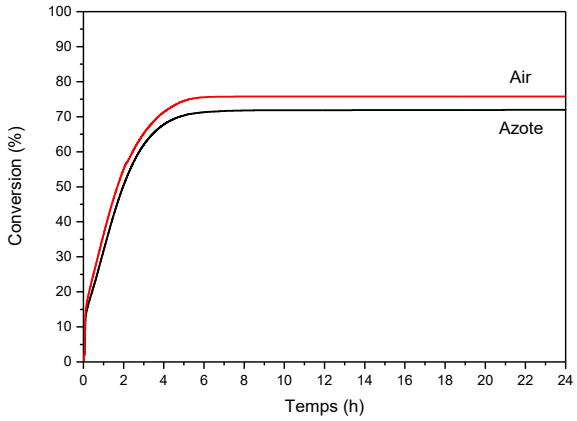


Figure V.12. Courbes volumétriques des tests catalytiques réalisés en dissolvant $RuCl_3$ et du dodécanoate de Na dans l'octan-2-ol sous air (rouge) et sous atmosphère inerte (noir).

Les données du Tableau V.2 montrent que la conversion mesurée par RMN ^1H est systématiquement supérieure à celle déterminée par volumétrie. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par CPG et un très bon accord est trouvé entre les données de la RMN et de la CPG pour le test réalisé en présence d'ions acétate.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ces différences. Il peut y avoir eu des fuites de gaz, mais des tests réalisés en contrôle avec des NBs de Co ont montré un bon accord entre les conversions déterminées par volumétrie et RMN. Ce n'est donc pas l'origine du désaccord observé. Une autre explication est qu'il ne s'agisse pas d'un processus de déshydrogénation purement sans accepteur de proton. En effet, les tests sont réalisés sans précaution particulière, sous air. L'O_2 présent peut jouer le rôle d'accepteur de proton, résultant en la formation d'eau plutôt que d'H_2 selon la réaction :

$$2\ H^* + O_2 = H_2O_2 = H_2O + ½\ O_2 \qquad \text{Éq. V.1}$$

Avec H*, un atome d'hydrogène adsorbé. Nous avons effectivement vu au chapitre I qu'en conditions aérobies la production d'eau passe très certainement par la production de peroxyde d'hydrogène, qui se dismute dans un second temps.

Aussi des analyses de la phase liquide par titration Karl-Fischer ont-elles été effectuées avec le système impliquant des ions acétate comme stabilisants pour quantifier une éventuelle production d'eau. Une quantité de 3351 ppm d'eau a été déterminée pour le test réalisé sous air. Cette concentration correspond à 1,5 mmol, soit 27 µL d'eau. Or, en considérant qu'environ 20% de l'alcool subit une déshydrogénation oxydative, le volume d'eau produit devrait correspondre à 226 µL (28 050 ppm), soit beaucoup plus que ce qui est détecté. En outre, l'acétate de sodium ajouté est trihydraté, ce qui induit l'introduction de l'équivalent de 41 µL (5 088 ppm) d'eau, soit encore plus que ce qui a été trouvé par titration. Cependant, ces volumes sont très faibles et il est possible qu'une partie de l'eau recondensée par le réfrigérant ne retombe pas dans le milieu catalytique mais reste sur les parois de la verrerie du montage, surtout que l'eau n'est pas miscible avec l'octan-2-ol.

Une solution assez simple pour savoir si de l'oxygène est impliqué dans la réaction est de conduire un test catalytique sous atmosphère inerte. La Figure V.12a permet de comparer les résultats obtenus sous les deux atmosphères, *i.e.* air et N_2 pour un système catalytique impliquant

des ions laurate. Non seulement la conversion mesurée sous N_2 (72 %) est inférieure à celle mesurée sous air (76 %), mais de plus, la différence trouvée, égale à 4 %, n'est probablement pas significative, et en tous cas bien inférieure à la valeur trouvée par RMN (99 %). Il est possible qu'une partie du dihydrogène consommé ait servi à hydrogéner les espèces organiques présentes à la surface des NPs de Ru. A ce stade il ne nous est pas possible de donner une explication satisfaisante pour expliquer ces observations.

V.3.2.2 Caractérisation des particules après test catalytique

Etant donné que l'activité catalytique est fortement dépendante de la surface spécifique et donc de la taille des objets synthétisés, les NPs obtenues ont été récupérées après 24h de catalyse. Les images obtenues sont données sur la Figure V.13. Les particules obtenues avec le laurate sont isotropes et ont une taille moyenne égale à 2,1 nm (σ = 0,3 nm). Celle-ci est similaire à celle obtenue avec les ions acétates ($\bar{d}$= 2,3 nm ; σ = 0,4 nm). Celles obtenues avec la dodécylamine sont légèrement allongées.

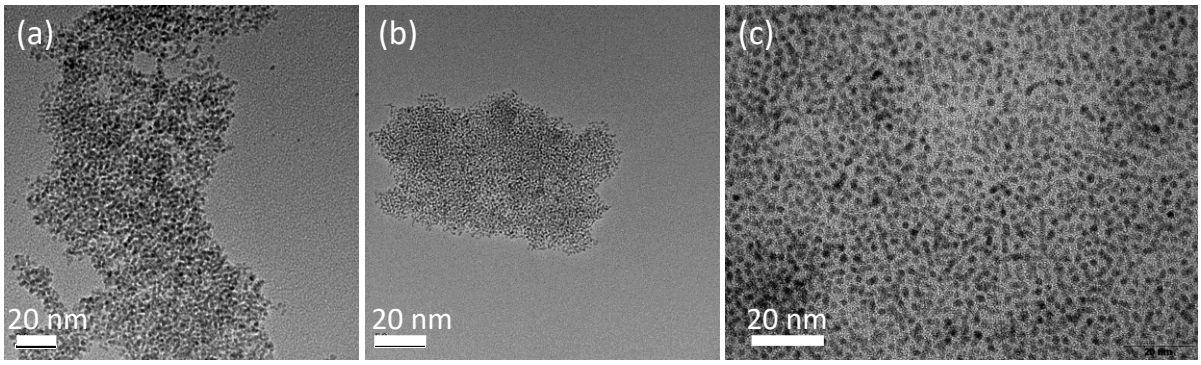


Figure V.13. Images MET des NPs de Ru récupérées après catalyse de déshydrogénation de l'octan-2-ol en présence a) d'ions acétate, b) d'ions laurate et c) de dodécylamine.

V.3.3 Influence du rapport molaire alcool/Ru sur la conversion

Dans l'optique de réduire au maximum la quantité de catalyseur utilisé pour des performances égales, le rapport molaire R = octan-2-ol/Ru a été augmenté, celui-ci étant précédemment égal à 250. Les résultats présentés sur la Figure V.14 correspondent à des tests réalisés en présence de laurate, puisque c'est avec cet agent stabilisant que les meilleurs résultats ont été obtenus. Le rapport molaire laurate/Ru égal à 3 a été conservé. Pour une même quantité de substrat (10 mL), la quantité de Ru (et donc de laurate) a été successivement divisé par 2 puis 4 par rapport aux conditions précédentes, conduisant à des rapports R égaux à 500 et 1000, respectivement. L'examen de la Figure V.14 montre des conversions très semblables pour R = 250 et 500. L'augmentation de R à 1000 résulte en revanche en une chute drastique de la conversion, donnant environ 50% au bout de 24h. Ces résultats montrent donc qu'il existe un optimum pour ce qui est du rapport molaire octan-2-ol/Ru.

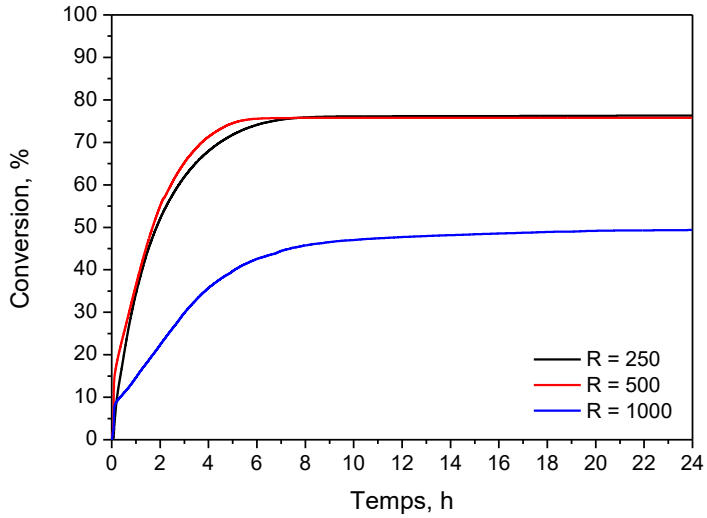


Figure V.14. Evolution de la conversion de l'octan-2-ol en fonction du temps pour différents rapports molaires initiaux R = octan-2-ol/Ru avec le système $RuCl_3 \cdot xH_2O$/Na(dodécanoate)/octan-2-ol. Conditions : T = 180°C ; dodécanoate/Ru = 3 mol/mol.

V.3.4 Bilan sur les propriétés catalytiques de NPs de Ru préparées in situ en présence de différents ligands de surface

Cette étude montre que les NPs de Ru sont actives pour la déshydrogénation des alcools secondaires sans accepteur d'hydrogène dans des conditions sans solvant : le substrat jouant le rôle de solvant. L'activité observée dépend la nature de l'agent stabilisant et décroît dans le sens : laurate > acétate > dodécylamine. La comparaison des résultats obtenus avec les ions laurate et la dodécylamine montre d'une part que pour un encombrement de chaîne équivalent, la fonctionnalité amine est davantage préjudiciable à l'activité que la fonction carboxylate, sans doute en raison d'un blocage plus prononcé des sites actifs avec cette dernière. D'autre part, la comparaison des données obtenues avec l'acétate et le laurate montrent que la longueur de chaîne supérieure du ligand laurate n'est pas préjudiciable à l'activité catalytique. Au contraire même, puisque les particules les plus actives sont obtenues avec cet agent coiffant. Nous avons attribué ces meilleures performances à la meilleure stabilité colloïdale, observée expérimentalement, des suspensions obtenues avec les laurates. En outre, il est possible de diminuer considérablement la quantité de ruthénium, métal noble onéreux, ajoutée dans le système : des rapports molaires substrat/Ru de l'ordre de 500 peuvent être atteints sans perte d'activité.

V.4 Evaluation des propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x}

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre qu'une bonne stabilité catalytique avait été obtenue pour les NBs de Co décorées par des NPs de Ru. Cela a été expliqué en considérant le rôle de promoteur bien connu du Ru vis-à-vis du Co en catalyse Fischer Tropsch. Il était donc intéressant de tester les propriétés catalytiques des alliages préparés dans le chapitre III. Les propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques de Co_xRu_{100-x} ont été évaluées par Kamila Kazmierczak à l'Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) dans le cadre d'une collaboration

au sein du projet ANR TANOPOL. Les conditions des tests catalytiques diffèrent de celles présentées pour le Ru dans la section précédente. Ils ont été réalisés ici dans un solvant : le décane. La concentration en alcool a été fixée à 0,95 mol/L. Le rapport R = octan-2-ol/(Co+Ru) a été fixé à 100 et la réaction a été menée à 145°C sous atmosphère inerte. La conversion a été évaluée à la fois par volumétrie et par CPG ; la sélectivité a été obtenue par CPG.

V.4.1 Déshydrogénation de l'octan-2-ol

V.4.1.1 Performances catalytiques

Les particules Co_xRu_{100-x} (avec x = 100, 80, 50, 20 et 0) obtenues dans les conditions de synthèse décrites au chapitre III ont été testées pour étudier l'influence de la composition. L'échantillon bimétallique de composition $Co_{95}Ru_5$ n'a pas été testé : nous avons qu'il ne s'agissait pas d'un alliage mais de particules de Co décorées par du Ru. L'évolution de la conversion et du rendement au cours du temps pour les différentes compositions est tracée sur la Figure V.15 tandis que le Tableau V.3 résume les valeurs de conversion et de sélectivité pour l'octan-2-one obtenues après 24h.

Tableau V.3. Résultats des tests catalytiques de déshydrogénation de l'octan-2-ol par des particules de Co_xRu_{100-x}.[a]

	Volumétrie	CPG	
Catalyseur	**Conversion (%)**	**Conversion (%)**	**Sélectivité (%)**
Co	1	3	>99,9%
$Co_{80}Ru_{20}$	39	42	>99,9%
$Co_{50}Ru_{50}$	43	52	>99,9%
$Co_{20}Ru_{80}$	21	26	>99,9%
Ru	8	11	>99,9%

[a]Conditions : T = 145°C, temps : 24h, atmosphère inerte, solvant : décane/octan-2-ol, [octan-2-ol] = 0,95 mol/L, octan-2-ol/(Co+Ru) = 100 mol/mol

Les conversions obtenues sont toutes inférieures à 60 %. Toutefois la température de réaction est ici plus faible (145°C) que dans des tests réalisés en l'absence de solvant (180°C). Une différence de réactivité très importante est par ailleurs observée entre les particules monométalliques et bimétalliques. Les particules de Co et Ru sont très peu actives, avec 3 % et 11 % de conversion respectivement, bien que de très bonnes sélectivités soient observées. Pour le Co, ceci s'explique facilement en se rappelant qu'il s'agit d'objets mal définis de grande taille en regard de celles mesurées avec les particules Co_xRu_{100-x} (voir chapitre III). Pour le Ru, une explication est que les NPs sont relativement agglomérées, réduisant de fait la surface métallique accessible.

En ce qui concerne les particules bimétalliques, une sélectivité très élevée (> 99,9 %) est également obtenue quelle que soit la composition. Les conversions déterminées par volumétrie et CPG sont proches même si, pour certaines compositions telles que $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$, on observe à nouveau, mais dans une moindre mesure, une conversion mesurée par GC-MS supérieure à celle déterminée par volumétrie. De plus, dans ces conditions, un palier n'est pas atteint après 24h de réaction, montrant que des conversions plus élevées pourraient être obtenues avec des temps de réaction plus longs. Enfin, à côté du H_2, majoritaire, des traces de CO sont détectées. Le ruthénium

est un métal connu pour permettre des réactions de décarbonylation d'alcools primaires,[9] et d'aldéhydes,[10] pas d'alcools secondaires, ni de cétones. La formation de CO ne peut donc s'expliquer dans notre cas qu'en considérant que ce sont des molécules d'octan-1-ol (solvant de synthèse des particules), présentes avant test à la surface des objets, qui ont été décarbonylées au cours du test catalytique.

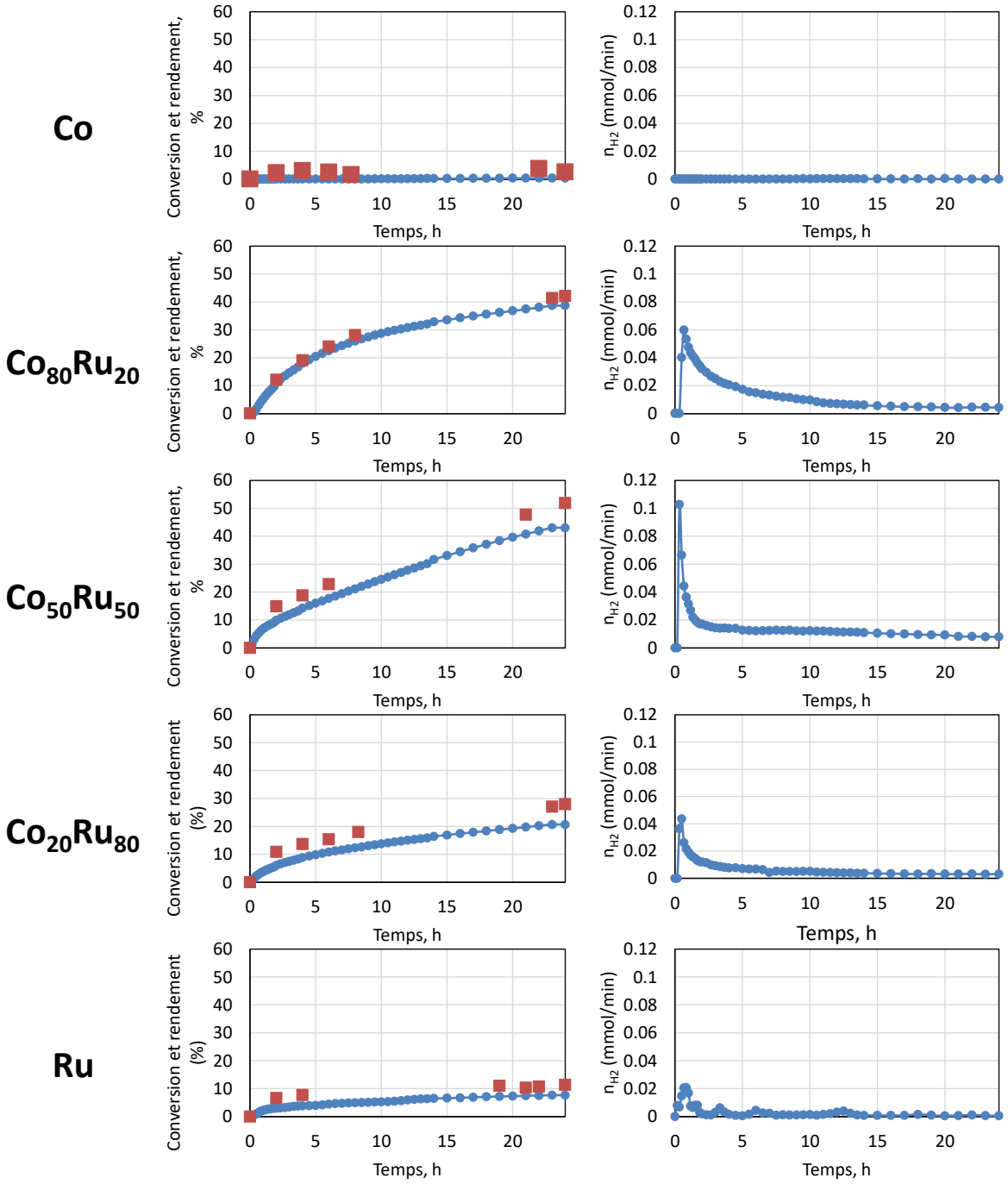


Figure V.15. Résultats de catalyse pour la déshydrogénation de l'octan-2-ol pour différentes NPs de Co_xRu_{100-x} : à gauche, conversion et rendement en octan-2-one en fonction du temps (●) et à droite, quantité de matière de dihydrogène produite par min en fonction du temps (■).

S'agissant de l'effet de la composition sur l'activité catalytique, on peut remarquer que cette dernière augmente lorsqu'on passe de 80 à 50 % de Co puis diminue au-delà, suggérant qu'il existe un optimum de composition correspondant au catalyseur $Co_{50}Ru_{50}$. Cependant, ces tests ont été réalisés à iso-masse et les particules Co_xRu_{100-x} présentent des surfaces spécifiques différentes en raison de leurs différentes tailles moyennes. Il faudrait donc effectuer des tests à iso-surface spécifique pour voir si cette tendance est confirmée. Toutefois, il convient de noter que les particules de composition $Co_{50}Ru_{50}$ $Co_{20}Ru_{80}$ ont des tailles moyennes très proches, et dans ce cas, il est possible d'expliquer la différence d'activité observée sur la base d'un effet de la composition.

Les particules n'étant pas stabilisées par un support, leur morphologie peut évoluer au cours du test catalytique. Les particules après test ont donc été récupérées et caractérisées. C'est l'objet du prochain paragraphe.

V.4.1.2 Evolution de la morphologie des objets après catalyse

Les particules récupérées par centrifugation (10 000 rpm pendant 5 min) après catalyse ont été observées par MET (voir Figure V.16). Les particules de $Co_{80}Ru_{20}$ apparaissent comme moins facettées après catalyse mais conservent leur morphologie plaquettaire. La morphologie des particules de $Co_{50}Ru_{50}$ est inchangée et se présente sous forme de plaquettes. Les particules de $Co_{20}Ru_{80}$ ont subi des modifications morphologiques plus importantes : elles sont moins monodisperses et plus agrégées. Il aurait été intéressant de faire un nouveau test catalytique avec ces objets afin d'évaluer l'influence de cette évolution morphologique sur les propriétés catalytiques. Ces tests de recyclage devaient être effectués prochainement.

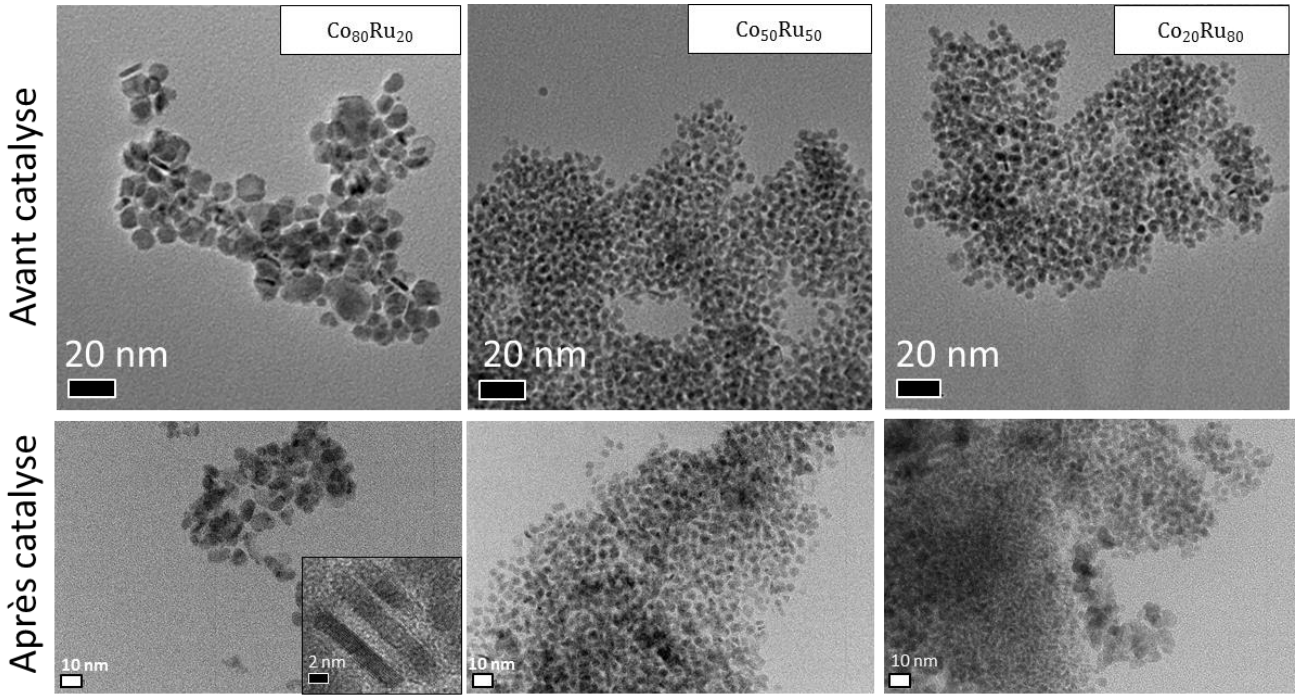


Figure V.16. Images MET des NPs bimétalliques de Co_xRu_{100-x} avant et après catalyse. Encart : particules de $Co_{80}Ru_{20}$ vues sur la tranche.

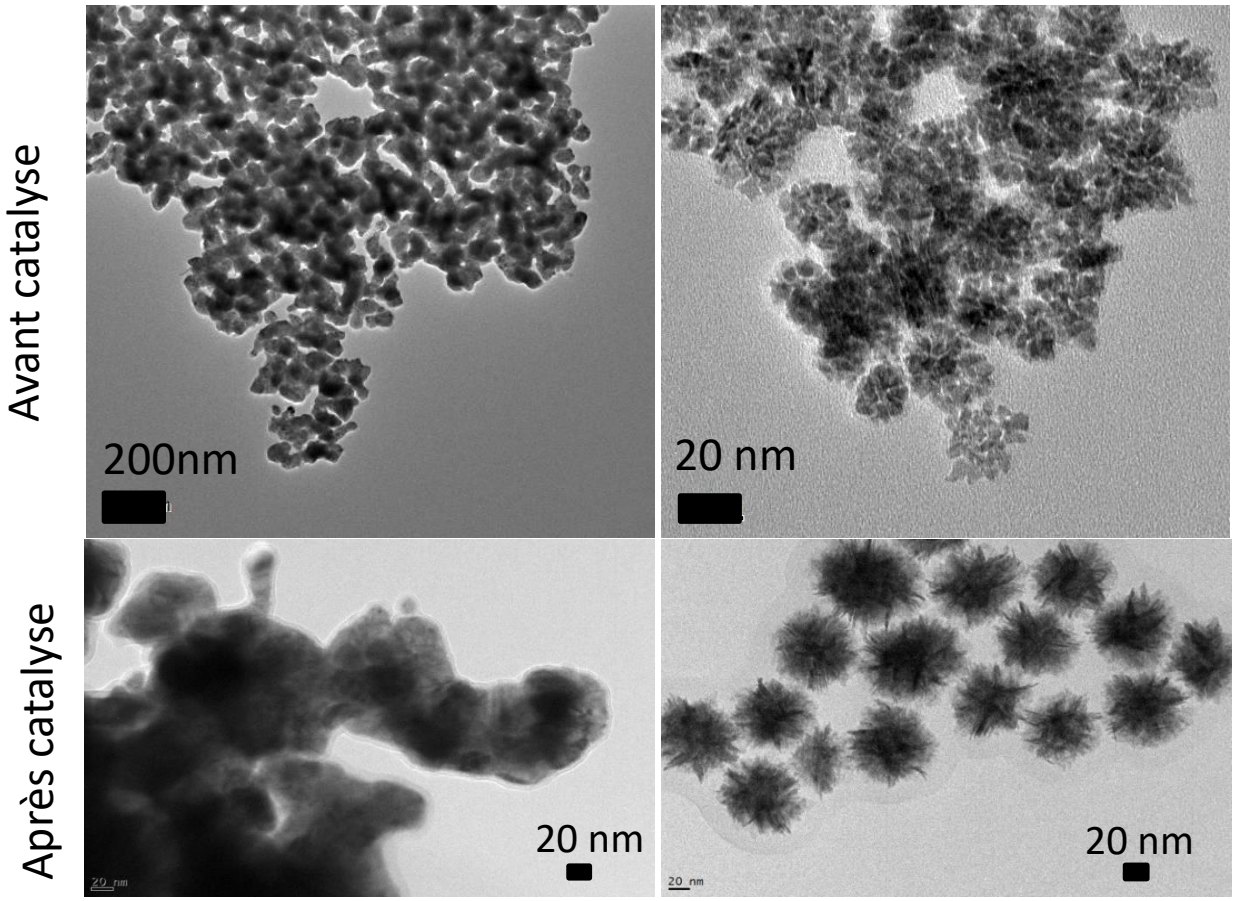


Figure V.17. Images MET des NPs monométalliques de Co (gauche) et de Ru (droite) avant et après catalyse.

Nous nous sommes également intéressés aux particules monométalliques après catalyse (Figure V.17). Les particules de Co restent très agrégées, de taille et de forme irrégulière. En revanche, les particules de Ru qui étaient constituées d'agglomérats de particules primaires ont changé de morphologie : les particules élémentaires ressemblent plus à des aiguilles et l'ensemble a une forme de « rose des sables » (Figure V.18). Ce type de morphologie n'a jamais été rapporté pour des nanoparticules de Ru à notre connaissance. L'analyse par diffraction électronique (Figure V.18b) montre que ces objets cristallisent avec la structure hc alors que les particules de départ cristallisaient dans un mélange de phases hc et cfc (voir chapitre III).

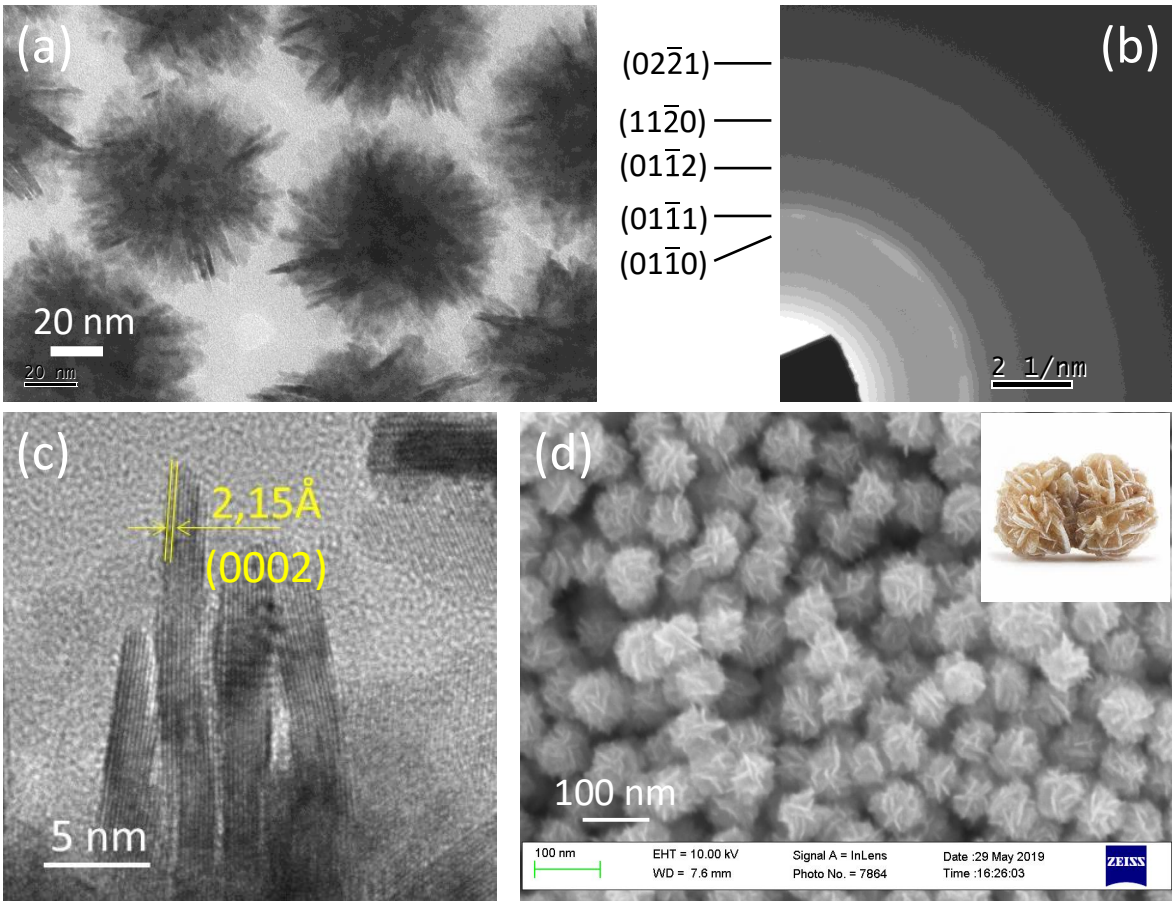


Figure V.18. (a) Image de MET de particules de Ru après catalyse, (b) cliché de diffraction électronique, (c) détail d'une particule et (d) image de MEB d'un ensemble de particules révélant une morphologie de type « rose des sables » montrée en insert.

V.4.2 Déshydrogénation de l'octan-1-ol : premier résultat

Dans cette étude, nous ne nous sommes concentrés que sur la déshydrogénation de l'octan-2-ol, alcool secondaire. Dans le cadre de l'étude précédente menée dans l'équipe sur des particules de Co, nous avions montré que ces dernières n'étaient pas actives vis-à-vis des alcools primaires.[2] Lors de la synthèse des nanoparticules bimétalliques en milieu octan-1-ol, nous avons noté un fort dégagement de gaz qui ne peut pas être seulement attribué à l'ébullition. Il a ainsi été démontré (voir chapitre III) qu'une partie de l'octan-1-ol était converti en octanal. Il est d'ailleurs intéressant de signaler que ce fort dégagement gazeux n'est pas ou très peu présent lors de la synthèse des particules monométalliques. Nous avons donc souhaité réalisé un essai préliminaire correspondant à la réaction de déshydrogénation de l'octan-1-ol. Ce test a été effectué avec des particules de composition $Co_{80}Ru_{20}$. La conversion déterminée par CPG est de 32 % après 24h avec une sélectivité de 30 % pour l'octanal, des produits de masses moléculaires élevées étant détectés par ailleurs. Dans ce cas, la conversion mesurée à partir du dégagement de H_2 est de 18 % seulement. Ceci montre que l'ajout de Ru permet d'améliorer la réactivité des particules d'alliages vis-à-vis des alcools primaires même si les sélectivités obtenues sont faibles.

V.5 Conclusions et perspectives

Notre objectif était de montrer les potentialités de nanoparticules de Ru et de Co_xRu_{100-x} comme catalyseurs hétérogènes pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène. Faute de pouvoir récupérer quantitativement les nanoparticules de Ru de petite taille, elles ont été générées *in situ* dans l'octan-2-ol en présence de ligands acétate, laurate ou dodécylamine. Ce sont les nanoparticules de Ru stabilisées par des ligands laurates qui montrent les meilleures performances catalytiques pour la déshydrogénation de l'octan-2-ol : ces ligands permettent une bonne stabilisation colloïdale tout en permettant aux molécules de substrat d'accéder aux sites actifs. Ce résultat illustre le fait que les ligands ne sont pas forcément un désavantage en catalyse.

Les nanoparticules de Co_xRu_{100-x} ont montré également de très bonnes activités catalytiques. Les tests ont été menés différemment pour ces objets, dans un solvant et à température plus faible (145°C au lieu de 180°C). Les conversions sont donc moins élevées qu'en conditions solvant pur. Tous les alliages ont montré une excellente sélectivité, proche de 100%. En portant la conversion en fonction de la composition, un optimum est obtenu avec la composition $Co_{50}Ru_{50}$, tandis que les particules monométalliques ne montrent que de très faibles activités. Par ailleurs, la morphologie des catalyseurs bimétalliques évolue peu au cours du test catalytique. Il sera intéressant de tester leur recyclabilité.

Un résultat remarquable est que la morphologie des NPs de Ru pur est totalement modifiée au cours du test. Des particules adoptant une morphologie de type « rose des sables » est obtenue. Les particules sont très bien cristallisées et peuvent être décrites comme l'assemblage de feuillets de ruthénium dont le plan basal correspond à des plans compacts. Il s'agit là d'une morphologie jamais décrite à notre connaissance dans les données de la littérature. Ces résultats ouvrent la voie à la préparation de nanoparticules de Ru anisotropes, qui était l'un des objectifs de cette thèse. Bien entendu, le mécanisme conduisant à cette évolution morphologique doit maintenant être compris.

Une piste pour améliorer les performances catalytiques des alliages serait d'utiliser les ligands *ad hoc* comme dans le cas du Ru pur. Dans le chapitre III, nous avons montré que les ligands acétylacétonate provenant du précurseur de Ru, voire de l'octan-1-ol, solvant de synthèse, étaient probablement adsorbés en surface des objets, mais aucun autre agent coiffant n'a été ajouté dans le milieu de croissance. Leur surface est donc peut-être moins encombrée que dans une synthèse classique ou des ligands sont ajoutés volontairement pour accéder à un contrôle de la forme. L'ajout de ligands laurates lors du test catalytique pourrait résulter en une meilleure stabilité colloïdale et donc à de meilleures activités.

Références du Chapitre V

1 A. Viola, Thèse de l'Université Paris Diderot, 2018.

2 A. Viola, J. Peron, K. Kazmierczak, M. Giraud, C. Michel, L. Sicard, N. Perret, P. Beaunier, M. Sicard, M. Besson and J. Y. Piquemal, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 562–572.

3 A. Viola, M. Peboscq, J. Peron, M. Giraud, L. Sicard, R. K. Ramamoorthy, B. Azeredo, S. Nowak, P. Decorse, G. Viau and J. Y. Piquemal, *Catal. Today*, 2019, **333**, 97–104.

4 K. A. Atmane, C. Michel, J. Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno and G. Viau, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2682–2692.

5 Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J. Y. Piquemal and G. Viau, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1971–1977.

6 K. Aït Atmane, Thèse de l'Université Paris Diderot, 2012.

7 C. Gunanathan and D. Milstein, *Science*, 2013, **341**, 1229712–1229712.

8 P. Lara, K. Philippot and B. Chaudret, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 28–45.

9 A. Mazziotta and R. Madsen, *European J. Org. Chem.*, 2017, **2017**, 5417–5420.

10 G. Domazetis, B. Tarpey, D. Dolphin and B. R. James, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 939–940.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse avaient pour but de développer des catalyseurs à base de Ru pour la déshydrogénation des alcools sans accepteur d'hydrogène : des nanoparticules de Ru de taille et de forme contrôlées d'une part, et des alliages Co_xRu_{100-x} d'autre part.

En ce qui concerne l'élaboration de nanoparticules de Ru, deux systèmes ont été testés. Le premier, développé au laboratoire il y a plusieurs années, est basé sur la réduction de $RuCl_3$ dans le 1,2-propanediol en présence d'ions acétate. Il conduit à l'obtention de nanoparticules isotropes de Ru de 2 nm. L'étude de la réduction du Ru(III) et de la formation des nanoparticules par SAXS et par EXAFS a mis en évidence une cinétique très rapide : la réduction se fait en moins de 5 minutes après avoir atteint le palier de 150°C. L'ajout de ligands carboxylate à longue chaîne ou la réduction du Ru en deux étapes (formation de NPs de Ru puis ajout contrôlé d'espèce de Ru(III) pour guider la réduction sur les germes pré-formés) n'a pas permis l'obtention d'objets anisotropes. Le système a, par conséquent, été complètement modifié pour tenter de ralentir la réduction des ions Ru(III) et la croissance des NPs. Il est basé sur la réaction de $Ru(acac)_3$ en présence d'oleylamine dans le triéthylène glycol à 210 °C. L'introduction d'un palier à 160 °C a permis d'obtenir, à côté de nanoparticules isotropes, des plaquettes à base triangulaire. La proportion de plaquettes triangulaires peut être augmentée en remplaçant le chauffage convectif par un chauffage assisté par micro-ondes. Initialement, les particules sont de structure cubique faces centrées et elles évoluent progressivement vers une structure hexagonale, la structure thermodynamiquement stable pour ce métal, sans pour autant atteindre une transformation totale. Aucune modification notable de la morphologie n'est observée lors de cette transition. Des particules en forme de pyramide à base pentagonale ont également été obtenues par chauffage micro-onde en présence d'un mélange de ligands oleylamine et acétate. Cependant il s'agit d'un mélange avec des particules isotropes et la synthèse est peu reproductible.

Dans l'optique de réduire la quantité de ruthénium en raison de son coût élevé, d'obtenir des particules magnétiques et de bénéficier d'un effet synergique d'alliage, l'élaboration de nanoparticules bimétalliques Co_xRu_{100-x} a été entreprise. La synthèse de tels objets, surtout à l'état non supporté, n'a été que très peu rapportée dans la littérature. Les conditions de synthèse permettant d'obtenir des alliages ont été étudiées, notamment en déterminant, dans un premier temps approximativement, les températures de réduction respectives de différents précurseurs de Ru(III) et de Co(II) dans différents solvants (diols ou mono-alcools) et en essayant d'ajuster les températures des deux précurseurs métalliques. Ainsi, la réduction de $Ru(acac)_3$ et $Co(acac)_2$ dans l'octan-1-ol à 190°C a permis l'obtention de nanoparticules Co_xRu_{100-x} homogènes en taille et en forme pour x = 20, 50 et 80 alors que pour x = 95, des particules de Co décorées par des NPs de Ru sont obtenues. Pour les trois premières compositions, l'obtention d'alliages homogènes a été mis en évidence par des analyses quantitatives XPS et FX alliées à des analyses par STEM-HAADF et cartographie EDX. En revanche, il semble que la composition varie d'une particule à l'autre, avec une composition proche de $Co_{50}Ru_{50}$ et l'autre plus riche en Co. Cette disparité de composition chimique est couramment observée dans les alliages métalliques. La taille des nanoparticules diminue de 7 nm à 4 nm environ lorsque la fraction en cobalt passe de 80 à50, puis stagne lorsque celle-ci est égale à 20. Ces tailles de nanoparticules correspondent à des surfaces spécifiques élevées, estimées à 157, 208 et 213 m^2/g pour les compositions $Co_{80}Ru_{20}$, $Co_{50}Ru_{50}$ et $Co_{20}Ru_{80}$ respectivement, ce qui est un atout en catalyse. Enfin, l'augmentation de la teneur en Ru résulte en une diminution de la teneur en Co oxydé en surface des particules.

La réduction des espèces Ru(III) et Co(II) a été étudiée plus en détail. L'objectif est de vérifier si ces deux précurseurs ont la même température de réduction dans l'octan-1-ol et l'influence réciproque d'un ion métallique sur la réduction de l'autre. La réduction de $Ru(acac)_3$ a tout d'abord été suivie par spectroscopie UV-Visible, le suivi du cobalt n'étant pas possible avec cette technique. Il a été mis en évidence une très légère diminution de la concentration en espèces Ru(III) vers 150°C, puis celle-ci diminue brusquement entre 170 et 180 °C. Cette cinétique est similaire en absence ou en présence de 50 % de précurseur de Co(II). Ces résultats ont été confirmés par un suivi par spectroscopie d'absorption X au seuil K du Ru qui ont mis, de plus, en évidence la transformation directe des espèces de départ vers Ru(0), sans formation d'espèce intermédiaire. Cette technique, contrairement à la précédente, a pu être utilisée pour suivre également la réduction des ions Co(II). Les mesures mettent en évidence le fait que, si les espèces du Co n'ont pas d'influence sur la réduction du Ru(III), l'inverse n'est pas vrai : l'ajout de Ru favorise une réduction plus rapide du Co, à des températures similaires à celles de Ru(III). En outre, la transformation des complexes de Co(II) en Co se fait *via* la formation d'espèces intermédiaires, notamment CoO. Un traitement plus poussé des spectres EXAFS est nécessaire afin de déterminer la nature exacte de chaque espèce. Des mesures *ex situ* lors du palier seront également entreprises afin de compléter l'étude. Enfin, des mesures SAXS sont prévues afin de corréler la réduction des espèces métalliques à la formation des particules (nombre, taille, forme).

La réactivité du Ru et des alliages a ensuite été testée en catalyse pour la déshydrogénation de l'octan-2-ol, utilisé comme substrat modèle. Dans un premier temps, les propriétés catalytiques de nanoparticules de Ru formées *in situ* ont été évaluées en présence de différents ligands : acétate, laurate et dodécylamine. Si on compare les deux ligands carboxylate, les nanoparticules stabilisées par les laurates offrent les meilleures performances catalytiques avec une conversion d'environ 76 % déterminée par volumétrie au bout de 6h dans le substrat pur, lorsque celle-ci atteint 68% en présence d'acétate au bout de 24h. Ceci s'explique par une meilleure dispersion des nanoparticules dans le milieu catalytique en présence de chaînes longues. La stabilisation des particules par la dodécylamine entraîne une chute drastique de la conversion à environ 10 % au bout de 24h malgré la bonne dispersion des nanoparticules dans le milieu. Cette fois-ci, la faible conversion est attribuée à un blocage des sites actifs par une adsorption préférentielle des amines par rapport à l'alcool. En ce qui concerne les particules bimétalliques, une augmentation de la conversion est observée lorsque la concentration en Ru augmente, pour atteindre un maximum de 60 % (dans un mélange décane/octan-2-ol à 145°C) pour la composition $Co_{50}Ru_{50}$, et rediminue au-delà. Les particules de Ru et Co sont peu actives, seulement 12 et 3% de conversion sont obtenus respectivement. Les particules après catalyse ne sont que très peu modifiées morphologiquement sauf pour le Ru dont les particules forment des structures « rose de sables », qui, à notre connaissance, n'ont jamais été décrites dans la littérature. Ces particules cristallisent dans le système hexagonal et sont constituées d'un assemblage de plaquettes, résultant d'une croissance anisotrope. Une étude plus poussée sur les mécanismes de formation de cette morphologie particulière est à faire à l'avenir. En terme de catalyse, il est prévu d'étudier l'influence de l'ajout de tensioactifs aux solutions contenant les alliages. En effet, les NPs ont tendance à s'agglomérer dans l'octan-2-ol et l'ajout de laurate a montré son efficacité sur la stabilité colloïdale des NPs de Ru durant le test catalytique. Enfin, ces catalyseurs ont montré de bonnes conversions et des sélectivités excellentes pour l'oxydation de l'octan-2-ol en octan-2-one. Il serait intéressant d'étendre ce système catalytique à la transformation d'autres alcools secondaires et d'alcools primaires.