HAL open science

Élaboration raisonnée de nanomatériaux mono- et bimétalliques

Caroline Salzemann

To cite this version:

Caroline Salzemann. Élaboration raisonnée de nanomatériaux mono- et bimétalliques. Matériaux. Sorbonne Université, 2019. tel-04000632

HAL Id: tel-04000632

https://hal.science/tel-04000632v1

Submitted on 22 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

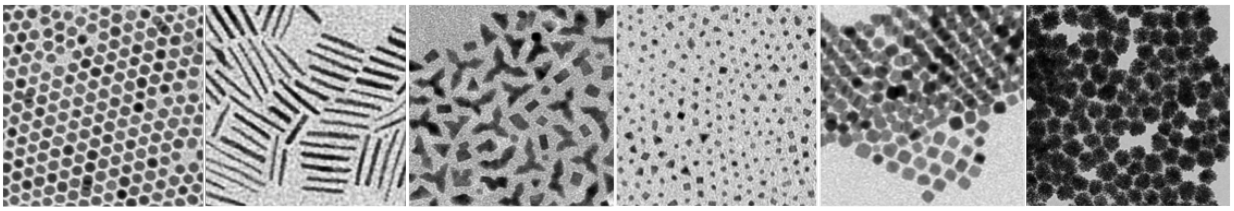
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Sorbonne Université

Habilitation à diriger des recherches

Élaboration raisonnée de nanomatériaux mono- et bimétalliques



Dr. Caroline Salzemann

Habilitation à diriger des recherches

Spécialité : Chimie-Physique

Élaboration raisonnée de nanomatériaux mono- et bimétalliques

Présentée par ***Caroline Salzemann***

soutenue le 5 juillet 2019

devant le Jury suivant :

M. Laurent PICCOLO	Rapporteur
M. Francesco STELLACCI	Rapporteur
Mme. Mona TRÉGUER-DELAPIERRE	Rapporteur
M. Riccardo FERRANDO	Examinateur
Mme. Suzanne GIORGIO	Examinateur
Mme. Marie JARDAT	Examinateur
M. Christophe PETIT	Examinateur

Résumé

L'ÉLABORATION raisonnée de nanomatériaux consiste, en amont de l'application, à comprendre les différents processus intervenant dans la synthèse. Cette approche permet de définir les conditions de synthèse qui conduiront au contrôle de leur cristallinité, composition et morphologie.

Ce manuscrit d'habilitation à diriger des recherches présente mes travaux et projet de recherche sur l' « Élaboration raisonnée de nanomatériaux mono- et bimétalliques ». Il s'articule autour de quatre chapitres qui apportent des éléments de compréhension quant au contrôle des différents paramètres requis pour l'élaboration de systèmes valorisables en catalyse et/ ou dans le stockage d'information. Cela concerne d'une part la synthèse contrôlée (cristallinité, morphologie, composition) de nanoobjets mono- et/ou bimétalliques et d'autre part le contrôle de leur organisation en des réseaux au sein desquels il est possible de moduler les interactions.

Remerciements

Mon manuscrit d'habilitation à diriger des recherches présente mes travaux de recherche depuis ma nomination en 2008 comme Maître de conférences à Sorbonne Université (anciennement Université Paris VI) au sein du laboratoire MONARIS (anciennement LM2N).

Je remercie Mona Tréguer-Delapierre, Francesco Stellacci et Laurent Piccolo d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Un grand merci également à Riccardo Ferrando, Marie Jardat, Christophe Petit et Suzanne Giorgio de leur présence dans ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement les personnes impliquées dans des collaborations et qui ont grandement contribué à ces résultats.
Merci à Marc Petit et Corinne Aubert (IPCM - Sorbonne Université) pour l'apport de la chimie métallo-organique qui a permis le développement de nouvelles synthèses ainsi que leur expertise en catalyse.
Merci à Monica Calatayud, Maya Guillaumont, Stéphanie Halbert et Hélène Gérard (LCT - Sorbonne Université) pour leur apport incontestable en chimie théorique, complément indispensable à la compréhension des mécanismes réactionnels.
Pour leur expertise en diffusion et diffraction des rayons-X, Pascal Andreazza (ICMN CNRS - Orléans) et Pierre-Antoine Albouy (LPS - Orsay).
À Florence Volatron et Anna Proust pour la découverte des POMs (polyoxométallates) et de leurs propriétés physiques particulières, merci.
Merci à Ahmed Naïtabdi et François Rochet (LCPMR - Sorbonne Université) pour leur apport en XPS qui soulève souvent beaucoup d'interrogations nouvelles et permet d'aller plus loin dans l'exploration de nos systèmes.

J'ai une pensée particulière pour les étudiants, doctorants et post-doctorants avec qui j'ai travaillé et qui m'ont fait confiance. Ils ont su s'intégrer à l'équipe de recherche et ont, par leur investissement contribué au développement de ces thématiques. Ainsi merci à Renaldo Scardoni, Zachary Lionet, Jiresse Zeren, Julien Tourangin, Abel Bacala, Yacine Mazouzi, Arnaud Broche, Mélissa Madjene, Neus Aguilera, Thomas Auvray, Adrien Garnier, Rasoul Irajirad et Sonia Hadaoui, stagiaires universitaires (du L2 au M2). Pour la dynamique scientifique qu'ils ont apportée, les doctorant(e)s Farid kameche et Lynda Meziane. Merci aussi à Anthony Vivien, doctorant entre les deux laboratoires IPCM/ MONARIS. Je tiens à remercier également Romain Breitwieser avec qui j'ai travaillé pendant ses trois ans de post-doctorat. Je termine avec les doctorants en cours de thèse que j'encourage : Alter Zakhtser, Mario Avila Gutierrez et Arthur Moisset.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire MONARIS. Plus particulièrement, à Christophe Petit, directeur du laboratoire, avec qui je travaille depuis tout ce temps, Isabelle Lisiecki, collaboratrice depuis ma thèse et à Alexa Courty pour nos nombreux échanges tant en recherche qu'en enseignement. Un grand merci également à Nicolas Goubet qui m'a initiée aux nanocristaux aux facettes à haut indice de Miller.

Table des matières

Résumé iii

Remerciements v

Introduction Générale 1

1 Compréhensions des mécanismes de croissance de nanocristaux métalliques anisotropes 5
1.1 Croissance par contrôle thermodynamique . . . 7
1.1.1 Synthèse par transfert de phase Liquide-Liquide . . . 7
1.1.2 Contrôle de forme des nanocristaux de platine . . . 8
1.1.2.1 Effet de l'hydrogène . . . 10
1.1.2.2 Effet de l'agent passivant . . . 11
1.1.2.3 Compétition entre hydrogène et agent passivant . . . 12
1.1.2.4 Effet de l'ordre d'addition des réactifs sur la nanomorphologie . . . 13
1.1.3 Cinétique de croissance *in situ* des nanoparticules métalliques . . . 15
1.1.4 Effet de la nature du métal : Nanocristaux de palladium . . . 17
1.2 Croissance par contrôle cinétique . . . 18
1.2.1 Synthèse métallo-organique de nanoparticules . . . 19
1.2.2 Effet de la nature du précurseur . . . 20
1.2.2.1 Effet de la triphénylphosphine libre . . . 21
1.2.2.2 Effet de la rampe en température . . . 22
1.2.2.3 Mécanisme réactionnel : Réduction homogène vs réduction hétérogène . . . 23

2 Nanocristaux bimétalliques dérivés du platine 29
2.1 Les nanocristaux bimétalliques . . . 31
2.1.1 Quelques généralités . . . 31
2.1.2 Nanocristaux bimétalliques dérivés du platine . . . 32
2.2 Nanoalliages Pd_xPt_{100-x} . . . 33
2.2.1 Synthèses de nanoalliages par la méthode de transfert de phase liquide-liquide . . . 34
2.2.2 Contrôle de composition et de forme . . . 34
2.2.2.1 Contrôle de composition . . . 35
2.2.2.2 Contrôle de forme . . . 36

2.2.3 Discussion des résultats sur les nanoalliages de Pd_xPt_{100-x} 36
2.3 Nanoalliages à forte anisotropie magnéto-cristalline 38
2.3.1 Nanoalliages magnétiques 38
2.3.2 Synthèse et caractérisation de nanoalliages de Co_xPt_{100-x} 40
2.3.2.1 Synthèse par transfert de phase liquide-liquide 40
2.3.2.2 Synthèse polyol 40
2.3.3 Transition cristalline dans les nanoalliages de Co_xPt_{100-x} 43
2.3.3.1 Cas du $Co_{50}Pt_{50}$ 43
2.3.3.2 Nanoalliages de $CoPt_2$ 44
2.3.3.3 Effet de la nanocristallinité sur la mise en ordre du $Co_{30}Pt_{70}$ 46

3 Synthèse monotope de nanocristaux à forte anisotropie magnétique 53
3.1 Nanocristaux de cobalt à forte anisotropie magnétocristalline 55
3.1.1 Synthèse 55
3.1.2 Transition morphologique des nanocristaux de cobalt 56
3.1.3 Caractérisations magnétiques 57
3.2 Mécanisme réactionnel 58
3.2.1 Rôle de l'oleylamine 58
3.2.1.1 Rôle de la double liaison 59
3.2.1.2 Rôle de la fonction amine 59
3.2.2 Nouveau mécanisme basé sur la dismutation 60
3.2.2.1 Étape de dismutation 60
3.2.2.2 Étape de nucléation et croissance 64
3.2.3 Transition morphologique 65
3.3 Réactivité en catalyse 66
3.3.1 Hydrogénation par le dihydrogène gazeux 67
3.3.2 Hydrogénation par transfert d'hydrogène avec le borazane 68

4 Organisations à 2 et 3 dimensions de nanocristaux magnétiques 73
4.1 Propriétés magnétiques collectives dûes à l'ordre mésoscopique 75
4.1.1 Effet de l'ordre mésoscopique 75
4.1.2 Effet de l'anisotropie magnéto-cristalline 77
4.1.3 Discussion sur les propriétés magnétiques 79
4.2 Modulation des interactions magnétiques entre nanocristaux au sein d'assemblées 81
4.2.1 Nano-objets utilisés comme briques élémentaires dans les assemblages binaires 82
4.2.1.1 Nanoparticules de maghémite 82
4.2.1.2 Polyoxométallates 83
4.2.2 Super-réseaux binaires POMs/ $\gamma - Fe_2O_3$ 84
4.2.3 Effet structurant des Polyoxometallates 85
4.2.4 Modulation des interactions magnétiques : Nanocristaux dé-corrélés magnétiquement 87

Conclusion Générale 95

Bibliographie **97**

Introduction Générale

Depuis plusieurs années, chimistes et physiciens se sont attelés à mettre au point de nouvelles méthodes de fabrication permettant l'élaboration de matériaux valorisables dans les domaines de haute technologie incluant l'électronique, les semi-conducteurs, l'optique, la catalyse et le magnétisme. L'élaboration ascendante par voie chimique de nouveaux matériaux est en particulier employée. L'intérêt porté aux matériaux nanométriques réside dans l'émergence de nouvelles propriétés dont les réponses à des contraintes mécaniques, thermiques, à un champ électrique ou magnétique ou encore à une onde électromagnétique peuvent être très différentes de celles de la phase massive. Ces réponses sont liées, d'une part aux propriétés intrinsèques du nanocristal telles que sa nature chimique, sa structure cristallographique, les énergies de surface, mais aussi à son environnement, à l'interface et éventuellement aux liaisons chimiques plus ou moins fortes entre la particule et son habillage. D'autre part, l'assemblage de ces nanocristaux (NCs) en super-réseaux induit des propriétés collectives provenant des couplages et/ou interactions mutuelles entre ces briques élémentaires. Ainsi, l'élaboration raisonnée de nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés physiques ou chimiques particulières nécessite de contrôler à la fois la synthèse des NCs mais également leur assemblage. C'est dans ce contexte que s'inscrivent pleinement mes thématiques de recherches depuis la fin de mon doctorat jusqu'à aujourd'hui.

J'ai effectué ma thèse (2001-2004) à l'institut Max-Planck (Berlin) en coordination avec le laboratoire LM2N (Paris VI). Ces recherches, financées par la société Max-Planck en Allemagne ont été menées à bien à l'institut Fritz-Haber de Berlin dirigé par le Pr. G. Ertl et à l'UPMC avec le Pr. M.-P. Pileni. Elles consistaient à contrôler la taille de nanocristaux de cuivre synthétisés par voie chimique puis à élaborer des nanocristaux présentant des morphologies variées, ceci dans le but d'étudier leurs propriétés optiques et structurales. En fin de thèse, j'ai eu l'opportunité de mener d'autres travaux de recherche avec le groupe du Professeur Freund (Institut Fritz-Haber MPG, Berlin). Cette étude portait sur l'étude par photo-émission d'organisations à 2D sur longue distance de

nanocristaux d'argent de 5 nm synthétisés en micelles inverses. Une étude comparative sur des assemblées auto-organisées et non organisées, a permis de mettre en évidence des propriétés collectives liées à l'ordre dans la monocouche. De retour en France, j'ai rejoint le laboratoire LM2N pour travailler sur l'auto-organisation de nanocristaux de cobalt synthétisés par réduction chimique en micelles inverses et en particulier sur la mise en évidence de propriétés collectives magnétiques résultant de l'organisation des nanocristaux de cobalt dans des supra-cristaux 3D. Depuis 2008, je suis Maître de conférences dans le groupe du Pr. C. Petit (MONARIS-SU). Je travaille sur l'élaboration raisonnée de systèmes utilisables en catalyse hétérogène et/ou en magnétisme. Je m'intéresse en particulier aux compréhensions des mécanismes de croissance afin d'aller vers des synthèses prédictives.

L'utilisation de nanoparticules métalliques en catalyse hétérogène connait un développement croissant depuis ces 20 dernières années. L'intérêt porté à ces nano-objets vient essentiellement de leur petite taille qui leur confère un grand rapport surface sur volume. Leur activité catalytique étant tributaire de leur état de surface, il est nécessaire de contrôler la synthèse des nano-objets en particulier leur composition chimique, leur cristallinité, les interactions surface/agent passivant ... La conséquence d'une telle dépendance est naturellement l'implication importante de la morphologie du nanomatériau sur l'activité catalytique. [1] Néanmoins, les nanocristaux monométalliques ne peuvent pas répondre à toutes les exigences requises pour une application catalytique donnée. Idéalement, un catalyseur devrait avoir une activité et une sélectivité élevées, être stable chimiquement et structurellement, tout en étant disponible à faible coût [2–4]. Ce dernier point constitue une réelle limitation dans l'utilisation du platine et du palladium, aux propriétés catalytiques remarquables mais qui sont chers et dont les ressources sont limitées. Ainsi, une stratégie permettant potentiellement de satisfaire à ces critères essentiels est l'incorporation d'un second métal dans la formation de NCs. Les intérêts de ces nanocristaux bimétalliques sont nombreux : diminution des coûts, large variétés de structures et une amélioration sans précédent en terme de performance catalytique due à des effets synergiques entre les deux métaux. Ainsi, l'association raisonnée de deux métaux aux propriétés uniques (plasmonique, magnétique ou catalytique) permettra d'obtenir des NCs bimétalliques présentant de nouvelles propriétés spécifiques. Par exemple, les NCs bimétalliques résultant de l'association du platine à un métal plasmonique (Au, Ag ou Cu) constituent de bons photocatalyseurs. [5] L'association du platine à un métal présentant un caractère oxyphile tels que Ag, Pd, Fe, Co, Ni, Zn ... présentent des activités catalytiques améliorée dans les réactions d'oxydation des combustibles par rapport aux NCs monométalliques de platine seul. [6, 7] D'autre part, si le métal associé au platine est magnétique (Co, Ni,

Fe) les catalyseurs pourront être récupérés magnétiquement. Par ailleurs, les nanoalliages magnétiques tel que CoPt, NiPt et FePt présentent des phases ordonnées chimiquement caractérisées par une forte anisotropie magnéto-cristalline et qui en font de bons candidats pour le stockage magnétique haute densité. [8–11] En revanche, pour ce type d'applications magnétiques, contrairement à celles catalytiques, il est nécessaire de contrôler, en plus de la synthèse des NCs, leur organisation. En effet, lorsque l'on parle d'utiliser des NCs magnétiques pour réaliser des systèmes magnétiques intégrables, cela sous-entend le contrôle de trois paramètres clés : i) une synthèse contrôlée de matériaux à forte anisotropie magnétique (objets monodisperses, cristallisés, de composition et/ou de morphologie contrôlée), ii) une organisation de ces objets sur longue distance et iii) un contrôle des interactions entre objets magnétiques.

Mon manuscrit d'habilitation à diriger des recherches intitulé « Élaboration raisonnée de nanomatériaux mono- et bimétalliques » s'articule autour de quatre chapitres qui apportent des éléments de compréhension quant à la maîtrise des différents paramètres requis pour l'élaboration de systèmes valorisables en catalyse et/ ou dans le stockage d'information. Il s'agit d'une part de la synthèse contrôlée (taille, morphologie, composition) de nanoobjets mono- et/ou bimétalliques et d'autre part du contrôle de leur auto-organisation et de la modulation des interactions au sein d'assemblées de NCs.

— Le chapitre I porte sur la compréhension des mécanismes de croissance de nanocristaux métalliques anisotropes valorisables en catalyse.
— Le chapitre II présente essentiellement la synthèse de Nanocristaux bimétalliques de composition et cristallinité contrôlées.
— Le chapitre III rend compte de la synthèse monotope de nanocristaux magnétiques pour le magnétisme et la catalyse
— Le chapitre IV concerne l'élaboration d'organisations mésoscopiques de nanocristaux magnétiques au sein desquelles il est possible de moduler les interactions magnétiques entre nanocristaux.

Chapitre 1

Compréhensions des mécanismes de croissance de nanocristaux métalliques anisotropes

De nombreux travaux portent sur le contrôle de taille et de forme de nanocristaux métalliques étant donné leur influence sur les propriétés physico-chimiques, en particulier en catalyse (Pt, Pd, Rh), en optique (Au, Ag, Cu) ou en magnétisme (Co, Ni, Fe). Si le contrôle de taille commence maintenant à être maîtrisé, il n'en est pas de même du contrôle de forme pour lequel les mécanismes demeurent complexes. La formation des NCs métalliques colloidaux, en absence de germes pré-synthétisés, peut être divisée en trois étapes : (i) la réduction d'un précurseur en atomes métalliques, ii) la nucléation ou formation de germes de structure interne bien définie et thermodynamiquement stables puis (iii) la croissance de ces germes en NCs de différentes morphologies. Le résultat final est déterminé par un ensemble de paramètres thermodynamiques (potentiels de réduction, passivation de surface, température, ...) et cinétiques (concentration, transport de masse, température, ...) qui sont intimement et intrinsèquement liés les uns aux autres. Actuellement, la synthèse par voie chimique de nanocristaux présentant des anisotropies de forme est courante dans la littérature toutefois aucune règle générale n'existe qui permette de prévoir la morphologie des nano-objets obtenus. Malgré de nombreuses études, tant la simulation théorique que la modélisation de la synthèse et de la croissance de nanoparticules sont encore en développement. Ceci s'explique par la complexité des synthèses par voie chimique dans lesquelles différents paramètres chimiques (réactifs, solvant,...) et physiques (température, agitation, pression,...), sont susceptibles de jouer un rôle important. Par exemple, pendant la réaction, des sous-produits peuvent se former et jouer un rôle dans la formation des germes métalliques et de leur croissance [12]. En effet, d'une manière générale, la croissance de nanoparticules anisotropes s'explique par l'adsorption spécifique d'espèces sur les faces cristallographiques d'un germe métallique cristallisé. En particulier pour les métaux de transition, le contrôle de forme est souvent attribué à la présence d'ions halogénures tels que Br^- et Cl^- présents en solution. Certains auteurs rapportent également le rôle des ligands ou de gaz tels que CO adsorbé à la surface [13–15]. Par ailleurs, le rôle de la forme initiale des nanocristaux ainsi que la cinétique de croissance ont été mis en exergue. Ainsi, il reste essentiel d'expliquer les mécanismes à l'origine de la forme des nanocristaux. En effet, le champ est encore largement ouvert aux recherches futures visant à identifier les conditions pour contrôler le nanomorphologie.

Dans ce contexte, le but de cette première partie est de comprendre les processus de formation et de croissance des nanoparticules métalliques anisotropes de platine et de palladium de manière à aller au delà d'une interprétation empirique afin de pouvoir contrôler (voire synthétiser) une forme donnée de nanocristaux. Ceci permettrait par exemple, d'obtenir par la suite des nanocristaux bimétalliques dérivés du platine susceptibles d'être utilisés dans des systèmes catalytiques.

1.1 Croissance par contrôle thermodynamique

1.1.1 Synthèse par transfert de phase Liquide-Liquide

La synthèse considérée ici est une synthèse de chimie douce par Transfert de Phase Liquide-Liquide (TPLL), développée au laboratoire à partir de la méthode de Brust [16]. Cette méthode consiste à transférer, par l'intermédiaire d'une molécule amphiphile (dans notre cas le Tetrakis Decyl Ammonium Bromide : TDA^+Br^-), des complexes métalliques ($[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$...), solubilisés en phase aqueuse, vers une phase organique (toluène) par formation d'un complexe métallique $[(MCl_x)(TDA)_2]$. La formation des nanoparticules métalliques se fait ensuite par réduction chimique lors de l'ajout d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium ($NaBH_4$).

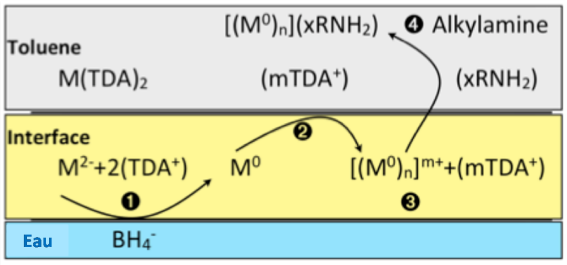


FIGURE 1.1 – Schéma du mécanisme des étapes de réduction (1), nucléation (2) et croissance (3 et 4) des nanocristaux synthétisés par la méthode par transfert de phase liquid-liquide.

La particularité de cette synthèse est que i) la formation d'un monomère (Pt^0, Pd^0, Co^0,...) se fait, sous agitation à l'interface eau / huile lors de l'ajout du réducteur, ii) les nucléi formés sont ensuite transférés par complexation avec le TDAB vers la phase organique iii) puis vont continuer de croître par agrégation de monomères sur leur surface (Figure 1.1). Cette dissociation des étapes de nucléation et de croissance conduit à de faibles distributions de taille des nanocristaux. Afin de stabiliser les nanoparticules obtenues un agent passivant (alkylamine, alkylthiol) doit être ajouté dans le milieu. Cela permet de les extraire du milieu réactionnel et de les redisperser dans un solvant organique (toluène, chloroforme, alcane,...). Pour synthétiser les nanoparticules, on peut considérer deux procédures de synthèse qui diffèrent uniquement par l'ordre d'addition des réactifs. Ainsi, l'agent passivant peut être ajouté soit avant, soit un certain temps (τ_{mur}) après l'ajout du réducteur (Figure 1.2). Afin de comprendre les mécanismes réactionnels de synthèse par transfert de phase sous diverses conditions chimiques, j'ai comparé, la synthèse de nanocristaux de platine et de palladium.

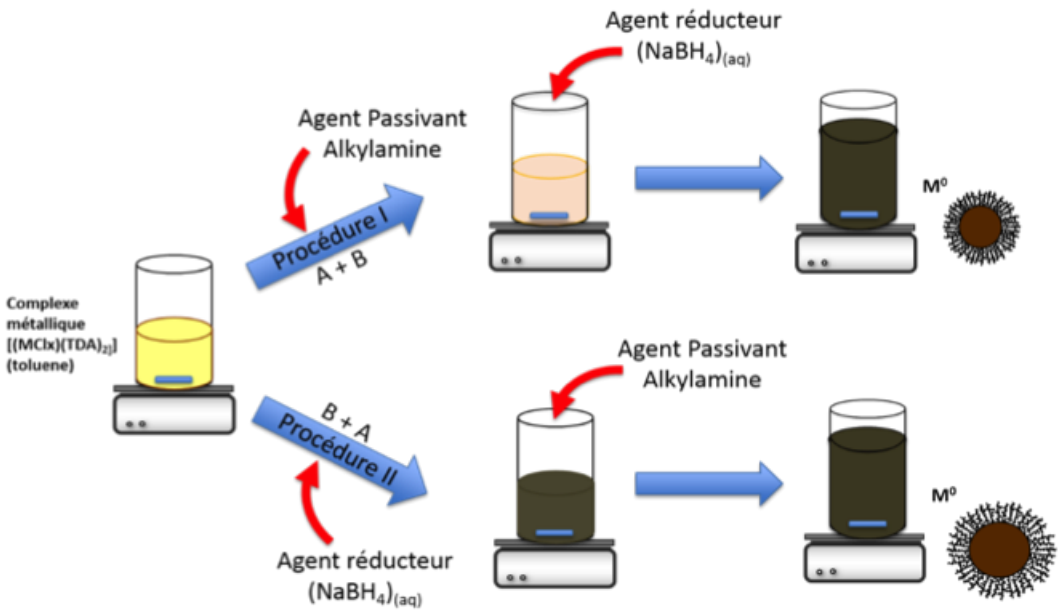


FIGURE 1.2 – Schéma de synthèse des nanoparticules selon les deux procédures d'addition des réactifs.

1.1.2 Contrôle de forme des nanocristaux de platine

Il a été montré au laboratoire que la synthèse de nanoparticules de platine par TPLL selon la procédure II conduisait à la formation de nanocubes lorsqu'elle était effectuée sous atmosphère d'azote (Boîte-à-gants) alors que des nanoparticules informes étaient obtenues à l'air libre. [17] Ce changement dans les morphologies selon les conditions expérimentales caractérise à la fois toute la complexité mais également toute la versatilité des méthodes de synthèses par voie chimique.

D'un point de vue thermodynamique, le modèle cristallographique classique pour comprendre la morphologie des cristaux est donné dans le cadre du théorème de Gibbs-Curie-Wulff [18,19] qui dit que la forme d'équilibre correspond à une minimisation de l'enthalpie libre totale de surface pour un volume donné, dans le vide, à 0K. Pour des cristaux cubiques mode F, tels que le platine ou le palladium, les énergies de surface de différents plans cristallographiques suivent : $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$. Or, la construction de Wulff ne tient pas compte des effets de tension de surface. Ainsi, dans les systèmes liquides, la présence d'espèces diverses susceptibles d'interagir avec les surfaces cristallisées, va altérer les énergies libres spécifiques de surface conduisant à des morphologies qui peuvent être différentes de celle du polyèdre de Wulff (Figure 1.3). Par exemple, la formation de nanocubes est obtenue dans le cas de germes métalliques monocristallins (octaédrique ou octaédrique tronqué) pour lesquels l'énergie de surface des faces {100} serait minimale (Figure 1.3). Ces facettes stabilisées sont donc conservées alors que les facettes de plus

haute énergie vont disparaître.

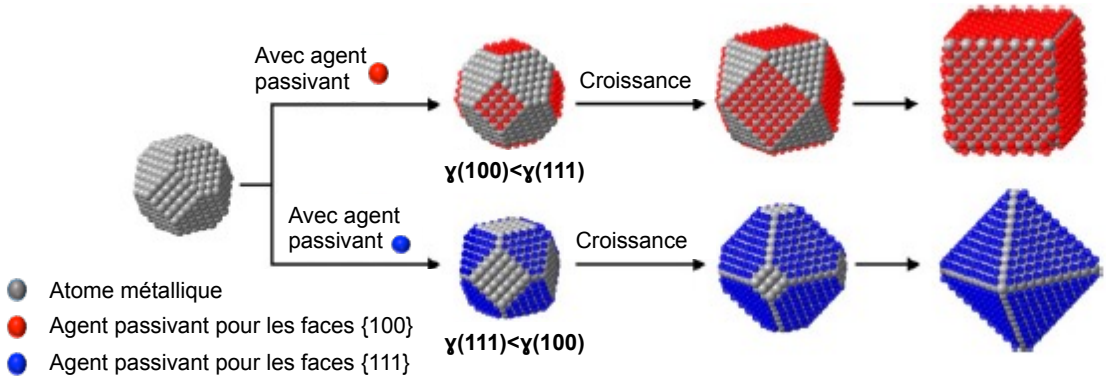


FIGURE 1.3 – Illustration du rôle de l'adsorption spécifique d'un agent passivant sur la croissance et la nanomorphologie [20].

La croissance de ces germes se fait ensuite par déposition d'atomes à une vitesse $V_{deposition}$ sur les sites de plus haute énergie (autres faces cristallographiques) puis par leur diffusion à la vitesse $V_{diffusion}$ vers les sites de plus faible énergie de surface (Figure 1.4). Ainsi, le rapport des vitesses va avoir une influence sur la morphologie finale des nanoparticules. Ces vitesses de déposition et de diffusion sont des paramètres cinétiques qui dépendent des conditions de synthèse. La vitesse de déposition est relative à la cinétique de réduction dans le milieu qui dépend de facteurs tels que la nature et concentration en précurseurs métalliques, température, ... La vitesse de diffusion quant à elle dépend essentiellement de la température.

Dans la littérature, la présence d'ions Br^- est souvent associée à la formation de nanoparticules cubiques [21, 22], or, si le rôle des ions Br^- ne peut être exclu dans notre cas, le fait de ne pas observer les nanocubes lorsque la même synthèse est faite à l'air

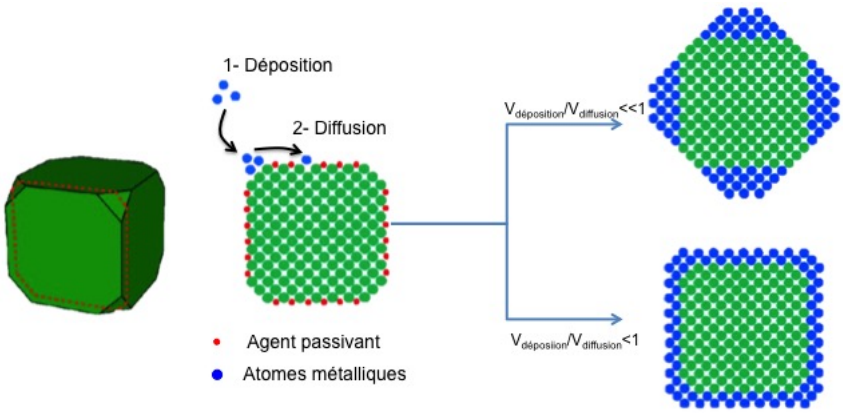


FIGURE 1.4 – Illustration de l'évolution morphologique par contrôle thermodynamique selon différentes conditions [20].

montre que son rôle est toutefois limité.

Ainsi, d'autres paramètres sont à prendre en compte. Or la difficulté des synthèses en solution consiste dans le fait que les NCs inorganiques sont synthétisés dans « un bain chimique » où tous les composants et sous-produits de la réaction sont susceptibles de jouer un rôle important sur les propriétés finales, structure et stabilité des nano-objets formés. En particulier, l'effet des gaz dissous doit être envisagé. En effet, la réduction de sels métalliques par $NaBH_4$ est une méthode bien connue pour produire de l'hydrogène. L'ion borohydrure s'hydrolyse spontanément en solution aqueuse pour donner un atome d'hydrogène comme suit : ${BH_4}^-{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} = {BO_2}^-{}_{(aq)} + 4H_{2(g)}$. Cette réaction est assez lente dans l'eau pure [23] cependant, la présence de sels métalliques peut catalyser ou participer à cette décomposition conduisant à la formation de particules métalliques. [24] Ce dernier procédé est considérablement plus rapide. [23] La chimie de la réduction d'ions métalliques par le borohydrure est très complexe, et la nature des produits dépend des conditions expérimentales. [25] Toutefois, le dihydrogène est l'un des produits de la réaction. En effet, il y a 4 moles de H_2 formées à partir d'une mole de $NaBH_4$, ce qui pourrait conduire, dans un récipient fermé, à une pression élevée de dihydrogène. [26] Par ailleurs, on sait que H_2 interagit fortement avec un métal noble comme le platine et le palladium. Ceci est d'ailleurs l'un des intérêts majeurs de leur utilisation dans la catalyse et notamment pour les piles à combustibles. [27, 28] Considérant cela, j'ai été amenée à m'interroger sur l'influence que peut avoir le dihydrogène sur la structure des NCs métalliques formés par voie colloïdale (forme, taille, etc.).

1.1.2.1 Effet de l'hydrogène

Pour mettre en évidence un éventuel rôle du dihydrogène sur le contrôle de forme des NCs de platine, j'ai considéré un nouveau protocole expérimental permettant de réaliser la synthèse en présence ($P \geq P_{atm}$) ou en absence de dihydrogène, en considérant les autres paramètres identiques. Pour cela j'ai considéré la synthèse : (i) en vaisselle fermée avec injection des réactifs via un septum en silicone ($P > P_{atm}$), (ii) en vaisselle fermée avec un compensateur de pression ($P = P_{atm}$) puis (iii) en vaisselle ouverte en faisant buller de l'air ou du diazote de manière à chasser le dihydrogène au fur et à mesure de sa formation (Figure 1.5).

Les images de Microscopie Electronique à Transmission (MET) montrent clairement l'effet de la présence de dihydrogène sur la morphologie des NCs de platine synthétisés selon la procédure II. Des nanocubes sont observés en présence de dihydrogène alors que des NCs de forme vermiculaire de 2 nm de section efficace sont obtenus en absence de H_2 (Figure 1.5C). [17, 29, 30] Par ailleurs, il apparait que plus la pression en hydrogène

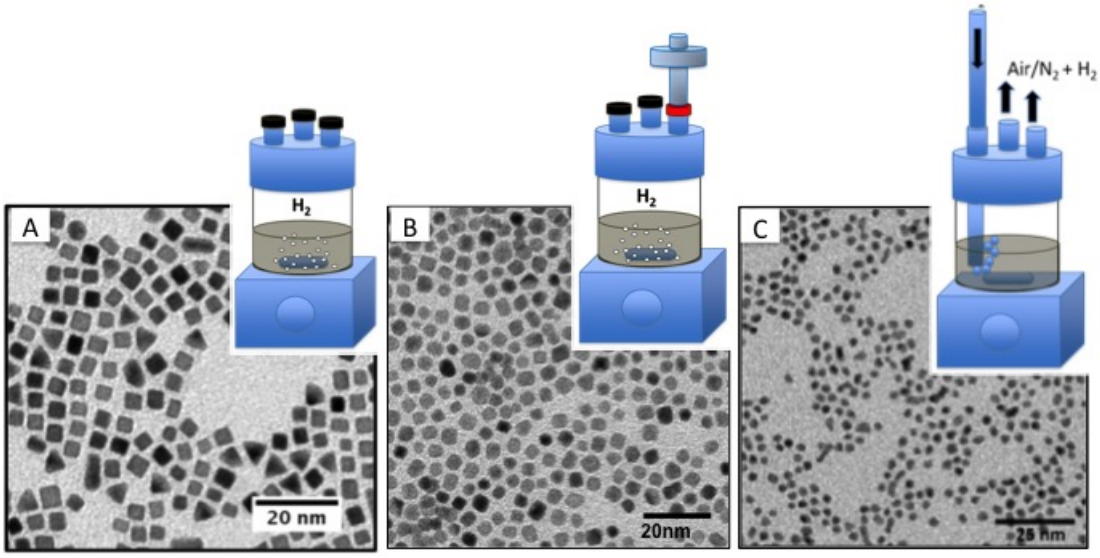


FIGURE 1.5 – Nanoparticules de platine obtenues par la procedure II, en surpression $P > P_{atm}$ (A), sous pression atmosphérique $P = P_{atm}$ (B) et en absence d'hydrogène (C).

est grande, plus le caractère cubique s'exprime par la stabilisation des faces {100} et la disparition des faces {111}. Ceci est cohérent avec les observations de Demortière et al., à savoir que la troncature des NCs cubiques diminuait avec τ_{mur} (temps écoulé entre l'ajout du réducteur et l'ajout de l'agent passivant) [17], ce qui revient à augmenter le temps de présence du dihydrogène dans le flacon fermé et donc augmenter la pression. Si, pour avoir les cubes, la nécessité de travailler en présence de H_2 est avéré, il convient néanmoins de s'interroger sur le rôle de l'agent passivant dans la croissance de tels objets et en particulier dans le contrôle de la morphologie des nanocristaux de platine.

1.1.2.2 Effet de l'agent passivant

Pour répondre à cette question, j'ai considéré une étude comparative, en surpression d'hydrogène ($P > P_{atm}$) en modifiant l'ordre d'addition des réactifs A et B :

— A+B : ajout de l'agent passivant avant le réducteur (procédure I, Figure 1.2)

— B+A : ajout de l'agent passivant après le réducteur (procédure II, Figure 1.2).

Nous avons vu précédemment que la synthèse réalisée selon la procédure II, conduit à la formation de nanocubes de Pt. Ces NCs de $4,5$ nm de côté avec une dispersion en taille σ de 13% sont très bien cristallisés et la Transformée de Fourier (TF) des images confirment l'exposition des faces {100} attendues pour un nanocube de structure cubique-faces-centrées, cfc (Figure 1.6A). En revanche, la synthèse réalisée selon la procédure I conduit à des changements drastiques à la fois de la taille et de la forme des nanoparticules. Les NCs obtenus sont majoritairement sphériques caractérisés par un diamètre moyen

d'environ 2 nm ($\sigma = 18\%$) (Figure 1.6B). Les images de MET-Haute Résolution (MET-HR) montrent des NCs bien cristallisés et facettés.

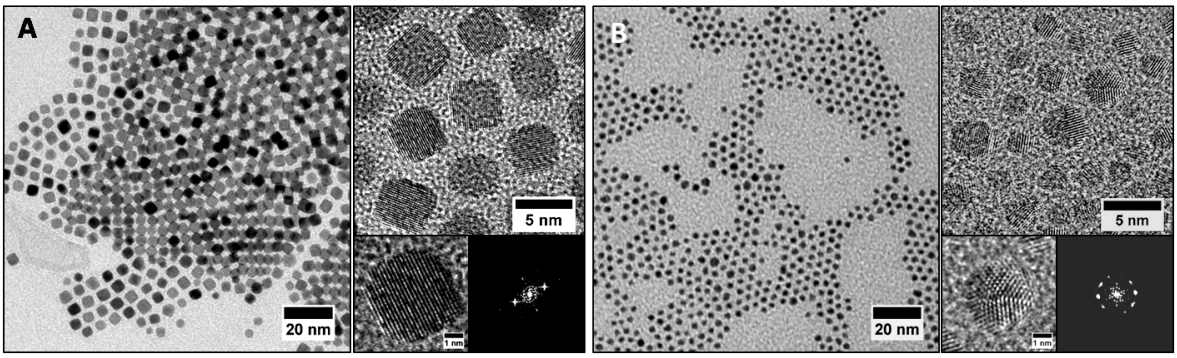


FIGURE 1.6 – Nanocristaux de platine ($Pt-C_8NH_2$) obtenus en surpression d'hydrogène selon la procédure II (A) et la procédure I (B).

Ces résultats montrent clairement que la morphologie du platine est influencée par les conditions de synthèse, à savoir la présence de H_2 et d'octylamine dans la solution mais également de l'ordre d'addition des réactifs. [18] Or, le contrôle de forme étant issu d'un empoisonnement spécifique de facettes cristallines pendant le processus de croissance [22, 31, 32], il est important, si l'on veut être prédictif, de comprendre les mécanismes de croissance et en particulier d'explorer les différentes interactions à la fois de l'hydrogène mais également de l'octylamine avec les différentes surfaces de platine. Par conséquent, des calculs par la Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) ont été entrepris en collaboration avec Dr. Monica Calatayud du LCT (Paris VI) afin d'étudier la compétition entre l'adsorption de l'octylamine et de l'hydrogène lors des deux procédures de synthèse. Cette étude a été réalisée par Neus Aguilera, stagiaire M2, co-encadrée par Monica Calatayud (théorie-LCT) et moi-même (expérience).

1.1.2.3 Compétition entre hydrogène et agent passivant

Les calculs de DFT effectués sur les surfaces nues du platine montrent que les surfaces {111} sont plus stables que les {100}, ce qui est en accord avec la littérature. [33] Ainsi, dans le vide, les formes d'équilibres devraient correspondre à des octaèdres ou des décaèdres, morphologies que l'on devrait retrouver à l'échelle des NCs. [34] Dans le cas de molécules (M) adsorbées sur les surfaces, nous avons considéré le dihydrogène et l'octylamine. Or, il est connu que le dihydrogène se dissocie sur les surfaces de platine [35, 36] ainsi seule l'adsorption d'hydrogène atomique a été considérée en faisant varier le nombre d'atomes d'hydrogène de un jusqu'à huit (Figure 1.7)

Les résultats des calculs DFT mettent en évidence une plus forte affinité de l'hydrogène atomique avec la surface (100) comparativement à celle (111) (Table 1.1). D'autre part, on

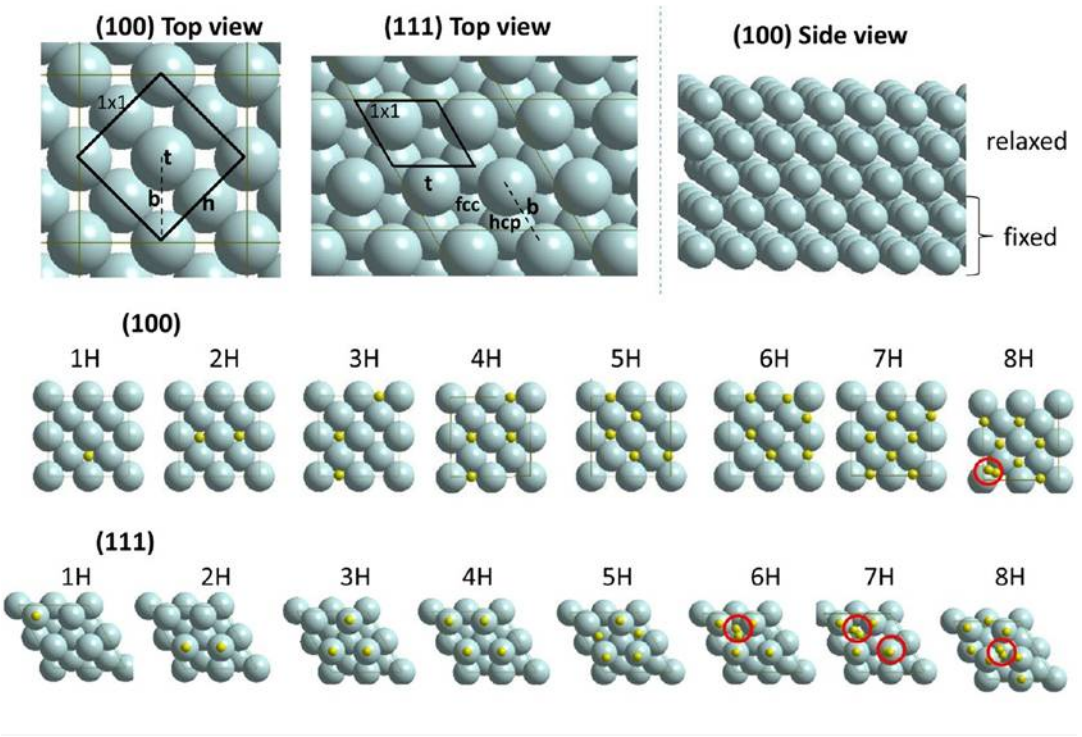


FIGURE 1.7 – Structure les plus stables pour les surfaces nues (haut) et celles recouvertes d'hydrogène (bas). Les mailles élémentaires 1 x 1 sont données : b : pontage, t : apex ; h :creux. Les cercles rouges indiquent la formation de molécules de dihydrogène.

peut adsorber jusqu'à sept atomes d'hydrogène sur cette surface alors que la surface (111) n'est stable que jusqu'à cinq H. Pour des taux de couvertures supérieures, les atomes adsorbés se recombinent pour former du dihydrogène qui désorbe (Table 1.1). Cette meilleure affinité de l'hydrogène pour la surface (100) par rapport à (111) est également observée via les énergies d'adsorption calculées qui sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour des approches computationnelles similaires. [37, 38]

Contrairement à l'hydrogène, les simulations faites en considérant l'octylamine comme molécule adsorbée, montrent des énergies d'adsorption calculées très semblables ($-1,16$ eV (111) et $-1,19$ eV (100)) pour les deux surfaces. [30] Ces résultats indiquent que l'octylamine s'adsorbe plus fortement que l'hydrogène sur les surfaces du platine. En revanche, il n'y a pas d'adsorption préférentielle pour l'une ou l'autre des deux surfaces.

1.1.2.4 Effet de l'ordre d'addition des réactifs sur la nanomorphologie

Étant donnée la mise en évidence, tant expérimentale que théorique, du rôle crucial de l'hydrogène dans le contrôle de la morphologie, nous nous sommes par la suite concentrées sur l'adsorption de l'hydrogène. Ainsi, la forme des nanoparticules de platine peut être prédite qualitativement sur la base des résultats présentés ci-dessus. Les faces les plus

E_{ads} (111)		E_{ads} (100)	E_{ads} (100)/ (111)	Forme attendue
0H	−112.35[c]	−110.49[c]	0.98	Octaèdre tronqué
1H	−0.41	−0.53	1.29	cube
2H	−0.38	−0.52	1.36	cube
3H	−0.29	−0.52	1.77	cube
4H	−0.35	−0.51	1.47	cube
5H	−0.21	−0.46	2.17	cube
6H	−0.23[b]	−0.41	1.76	cube
7H	−0.17[b]	−0.37	2.20	cube
8H	−0.16[b]	−0.31[b]	1.95	cube
C_8NH_2	−1.16	−1.19	1.03	Octaèdre tronqué

[a] Valeurs en eV calculées selon $E_{ads} = (E_{NM} - E_{slab} - NE_M)/N$, avec M des molécules gazeuses de $1/2H_2$ ou C_8NH_2, et E_{slab} l'énergie de référence correspondant à chacune des faces. [B] H_2 moléculaire se forme. [c] Energie totale.

TABLE 1.1 – Énergies d'adsorption calculées pour les surfaces recouvertes d'hydrogène et d'octylamine

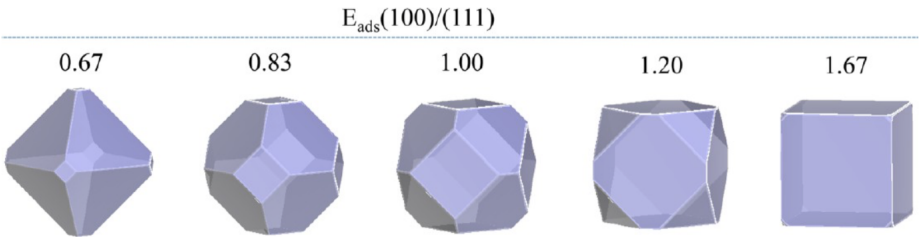
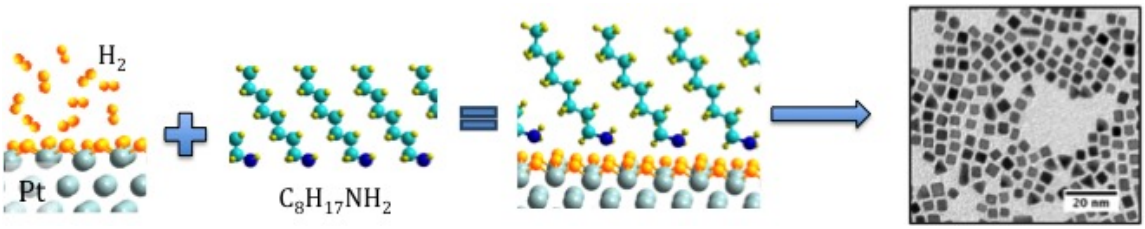


FIGURE 1.8 – Morphologie des particules de Pt prédite à partir de calculs *ab initio*. Les différents rapports $E_{ads}(100)/(111)$ est une mesure de la forme.

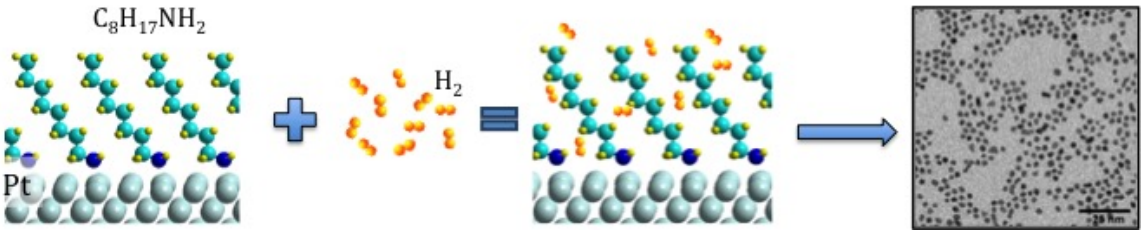
exposées seront les plus stables et correspondront à celles qui croissent le plus lentement (Figure 1.3). Pour cela, on considère le rapport des énergies d'adsorption pour chacune des surfaces, $E_{ads}(100)/(111)$. En effet, ce rapport peut être pris comme une mesure de la stabilité relative de la surface (100) par rapport à la surface (111) (Figure 1.8).

Ainsi, les simulations permettent d'expliquer l'influence de l'ordre d'addition des réactifs sur la morphologie des NCs de platine :

— l'agent réducteur doit être introduit avant l'agent passivant (B + A) pour que les faces (100) soient stabilisées. L'ajout d'octylamine va déplacer l'hydrogène stabilisant la forme cubique :



— Lorsque l'octylamine est ajoutée avant l'agent réducteur (A + B), elle va stabiliser à la fois les faces (111) et (100). En raison de l'affinité de l'octylamine pour le platine, elle va probablement bloquer les sites de surface ce qui induira une dynamique de croissance plus lente. Dans ce cas des petites particules isotropes seront obtenues :



La description complète du mécanisme de formation des NCs nécessite de caractériser leur évolution morphologique (la taille, la forme et la polydispersité) au cours de la réaction. À cet effet, en complément de l'étude par microscopie électronique et des simulations DFT et afin de donner une réponse quantitative et qualitative, nous avons suivi par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS), l'évolution de la croissance des nanocristaux de platine en temps réel, cette technique étant parfaitement adaptée au suivi cinétique de croissance des particules en terme de nanomorphologie [39–43]. Ce travail s'est fait en collaboration avec Dr. Pascal Andreazza (ICMN CNRS -Orléans) qui a l'expertise dans les mesures de diffusion des rayons-X sur des systèmes nanométriques.

1.1.3 Cinétique de croissance *in situ* des nanoparticules métalliques

Ainsi l'étude SAXS a été réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne SWING dans le cas des nanocubes de platine ($\tau_{mur} = 60min$) (Figure 1.5A). De petites quantités de solution ont été directement prélevées du bain réactionnel, au cours du temps (dès l'ajout de l'agent passivant jusqu'à 16 h après), puis placées dans des capillaires pour la mesure SAXS. Les spectres de diffusion (Figure 1.9A) montrent une évolution de la courbe I(q) vs q présentant des oscillations de plus en plus prononcées et dont la période diminue. Ceci est caractéristique de la formation progressive de nanostructures isotropes [44–47] de faible polydispersité et de taille croissante. Or, l'évolution du rayon moyen en fonction du temps donne une indication du processus de croissance et de la réactivité de surface des nuclei. [42,48] Ainsi, pour aller plus loin dans la caractérisation des processus de croissance, le rayon moyen des NCs a été extrait par ajustement des courbes expérimentales en utilisant dans la simulation un simple facteur de forme sphérique et en tenant compte d'un effet de dispersion de la taille.

L'évolution de ce rayon moyen en fonction du temps (Figure 1.9B) met en évidence :

— une augmentation monotone de la taille moyenne au cours du temps, compatible avec un processus de croissance par agrégation de monomères (Pt^0) à la surface des germes métalliques [42], comme supposée dans la synthèse par transfert de phase liquide-liquide mise au point par Brust et al [16].

— une évolution selon une loi de puissance en $t^{\frac{1}{2}}$ (ligne continue sur la Figure 1.9B) caractéristique d'une croissance limitée par la réactivité à la surface des nuclei [42].

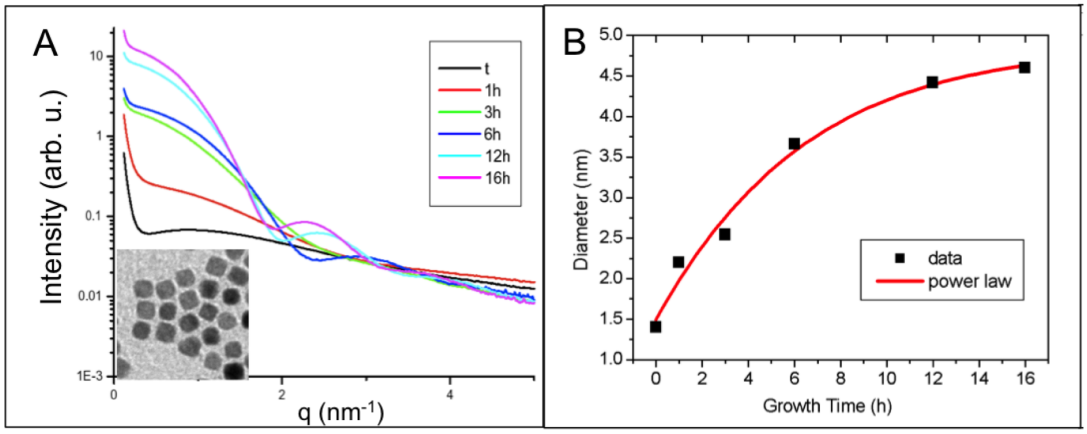


FIGURE 1.9 – Spectre de diffusion des rayons-X (SAXS) de nanocubes de platine ($Pt-C_8NH_2$) obtenus en surpression d'hydrogène par la procédure II à différents temps de réaction (A), évolution de la taille moyenne en fonction du temps de réaction selon une loi de puissance (B)

Ainsi, il semblerait que la présence d'hydrogène adsorbé à la surface du platine modifie fortement la cinétique du processus de croissance. En effet, si l'on compare à la formation de nanocristaux dans d'autres systèmes liquides, le processus de croissance est considérablement ralenti puisqu'il faut 16 heures contre quelques secondes pour la réduction de l'or en solution homogène [42, 49] ou quelques minutes pour de l'argent dans des micelles inverses. [50] Ce comportement est cohérent avec les résultats expérimentaux et théoriques obtenus précédemment. La formation des nanocubes se fait avec une pression de H_2 suffisante pour passiver la surface de platine (voir ci-dessus et [30]). Cet empoisonnement de la surface induit un ralentissement du processus d'agrégation et l'incorporation du monomère dans le réseau cristallin de la nanoparticule devient alors l'étape limitante du processus de croissance. On obtient ainsi de plus grands NCs par accumulation de monomères à la surface. Ceci est d'autant plus renforcé que l'interaction entre l'octylamine et la surface métallique est affaiblie par l'adsorption de H à la surface, ce qui explique la limitation de la taille finale. Par conséquent, nous confirmons expérimentalement le processus de croissance présumé dans la synthèse de Brust [16] et démontrons clairement l'effet de H_2 sur le contrôle cinétique de la taille des nanocristaux comme cela a été prédit par le calcul de la DFT.

Comme pour le platine, le palladium est souvent utilisé en catalyse. Bien qu'appartenant à la même famille chimique leur comportement diffère quant à l'interaction avec H_2. En effet, à température ambiante et sous pression atmosphérique, l'hydrogène gazeux s'adsorbe spontanément sur les surfaces du palladium métallique puis ce dissocie en hydrogène atomique qui diffuse sous la surface formant ainsi des hydrures de palladium PdH_x [51], qui vont modifier ses propriétés physiques. [52] En particulier, la formation d'hydrure contribuera à amorphiser la surface métallique ce qui devrait affaiblir les interactions amine-surface. [53, 54] Or, je viens de montrer que le contrôle de la forme et du processus de croissance des NCs par TPLL est fortement dépendant des interactions entre les molécules adsorbées et les surfaces métalliques. On peut donc s'attendre à un comportement très différent dans le cas du palladium.

1.1.4 Effet de la nature du métal : Nanocristaux de palladium

Les nanocristaux de palladium ont été synthétisés suivant les mêmes processus I et II, en présence de H_2 (Figure 1.10). Quel que soit le procédé de synthèse, des NCs sphériques et vermiculaires sont obtenus. [29, 55] L'étude MET-HR montre que les germes nus, observés juste avant l'addition de l'amine, sont mal cristallisés avec une surface amorphe. D'autre part, le spectre de diffusion SAXS ne présente aucune évolution significative de la taille moyenne au cours du temps. En particulier, aucune oscillation spécifique aux temps courts dans la courbe I(q) vs q, caractéristique d'une croissance par agrégation conduisant à des particules de formes spécifiques n'est observée. En revanche, une forte augmentation de l'intensité diffusée (où I(q) est proportionnelle à q^{-1}), caractéristique de la présence de nanoparticules allongées [44, 46] est observée à faibles q. Ce processus de croissance est une conséquence de l'utilisation d'un agent passivant faiblement accroché sur la surface qui favorise un contact direct entre les surfaces métalliques des nanocristaux de palladium et une reconstruction cristallographique conduisant aux nanofils. D'autre part, il est connu que les monocouches auto-assemblées ne peuvent être obtenues que sur des surfaces bien cristallisées. Ainsi, l'amorphisation de surface doit probablement induire de nombreux défauts et/ou modifier la liaison avec la surface (hydrure) comparativement au matériau massif. En conséquence, la couche d'amine ne peut pas protéger efficacement de l'agrégation.

En conclusion, j'ai montré le rôle important que pouvaient jouer les petites molécules issues des sous-produits de la réaction et agent passivant sur le contrôle de la nanomorphologie. Ceci a été possible par la combinaison de modélisations et d'analyses multi-échelles. La méthode de synthèse TPLL permet de séparer les étapes de nucléation et de croissance conduisant à la formation de nanocristaux anisotropes stables d'un point de vue thermo-

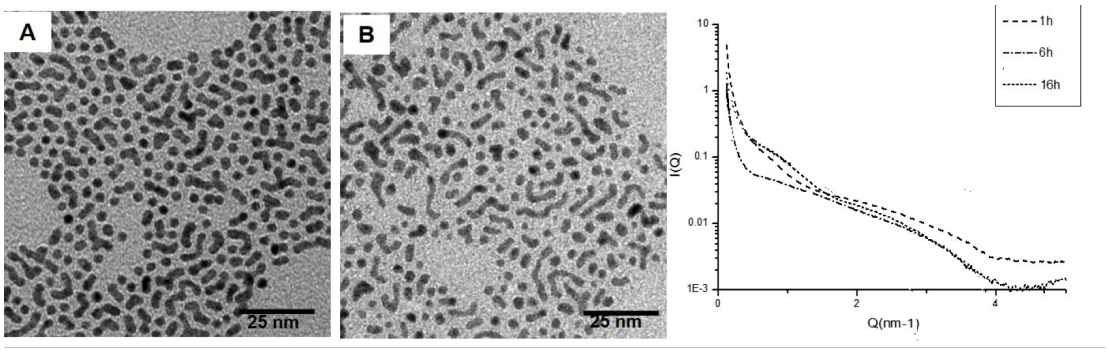


FIGURE 1.10 – Nanocristaux de Pd synthétisés en présence de H_2 selon la procédure I (A) et II (B). Spectre de diffusion de rayons-X au cours du temps.

dynamique. En revanche, dans certaines conditions, on peut obtenir des nanoparticules caractérisées par des morphologies qui ne correspondent pas à un état stable thermodynamiquement. Dans ce cas, la nanomorphologie est dominée par un phénomène cinétique.

1.2 Croissance par contrôle cinétique

La forme stable thermodynamiquement correspond à une enthalpie libre de surface spécifique totale minimale. Toutefois, en plus du traitement thermodynamique, la cinétique de croissance des NCs concerne les différents chemins réactionnels et les barrières énergétiques de croissance sur les différents sites de surface du cristal. Il a été montré précédemment que la morphologie dépendait essentiellement de deux facteurs cinétiques que sont les vitesses de déposition et de diffusion des atomes lors de la croissance cristalline. Lorsque la vitesse de diffusion est plus grande que la vitesse de déposition alors la morphologie obtenue correspond à la forme d'équilibre thermodynamique (Figure 1.4), c'est ce que j'observe lors de la synthèse par TPLL. Or dans de nombreux cas la vitesse de diffusion peut ne pas être adéquate ce qui conduira à des morphologies qui ne sont pas thermodynamiquement stables et qui résultent d'une croissance cinétiquement contrôlée (Figure 1.11). En effet, l'adsorption d'espèces (molécules, ions, atomes,...) à la surface d'un NC peut changer sa cinétique de croissance en plus de modifier thermodynamiquement son énergie de surface. Cela conduira à des nanomorphologies différentes (multipodes, dendrites, NCs caractérisés par des facettes à haut indice de Miller, ...) qui correspondent à un état bloqué énergétiquement.

Ainsi, un des moyens de contrôler la nanomorphologie consisterait à modifier la vitesse de réaction. Il est important de souligner que dans le cas de synthèses monotopes, changer cette vitesse peut aussi avoir une influence sur la nature des germes formés et donc sur la nanomorphologie.

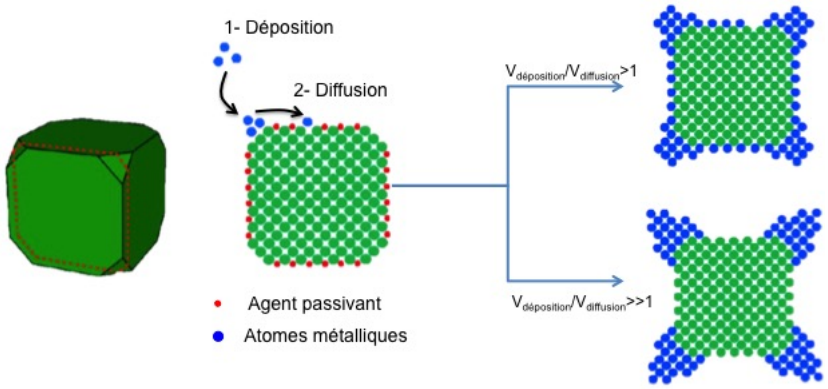


FIGURE 1.11 – Illustration de l'évolution morphologique par contrôle cinétique selon différentes conditions [20].

1.2.1 Synthèse métallo-organique de nanoparticules

La difficulté majeur, dans les compréhensions des mécanismes mis en jeu lors de synthèses chimiques, réside essentiellement dans le grand nombre de constituants présents et qui, comme je l'ai montré préalablement sont susceptibles d'influencer la morphologie finale des nanoparticules. Ainsi, afin d'aller plus loin dans cette compréhension nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse facile à mettre en œuvre dont le nombre de constituants est limité à deux, à savoir : un précurseur métallo-organique et de l'oleylamine. L'oleylamine est un composé polyfonctionnel à haut point d'ébullition (350 °C) comprenant une amine primaire à longue chaîne (C_{18}) portant une fonction alcène au centre (entre C_9 et C_{10}). Il a été démontré qu'il agissait à haute température comme un donneur d'électrons. Par ailleurs, il peut par sa fonction amine agir comme agent passivant. Il peut donc jouer à la fois le rôle de solvant, d'agent passivant et de réducteur. [56] Le flacon réactionnel est placé dans un bain de sable disposé sur une plaque chauffante programmable afin de pouvoir contrôler les rampes de température. (Figure 1.12A) Afin de modifier les vitesses de réductions différents paramètres peuvent être considérés : la nature du précurseur, le procédé de décomposition (rampe en température ou injection à chaud), les concentrations en réactifs, la température, le temps de réaction, ...

Un moyen de modifier les vitesses de réaction est de considérer divers précurseurs caractérisés par des propriétés électroniques différentes. J'ai ainsi utilisé deux précurseurs : MCl_2 et $MCl_2(PPh_3)_2$ avec M=Pt, Pd. Le MCl_2 a une géométrie plan carré et peut présenter deux structures différentes. Le α-MCl_2 correspond à une structure polymérique (qui explique entre autre leur faible solubilité) (Figure 1.12C) alors que le β-MCl_2 a une structure moléculaire octaédrique (Figure 1.12B). La transition de la phase β à la phase α se fait vers 500 °C. Souvent, ces précurseurs sont utilisés comme points de départ à la synthèse de nouveaux précurseurs métallo-organiques. En particulier, l'ajout de triphé-

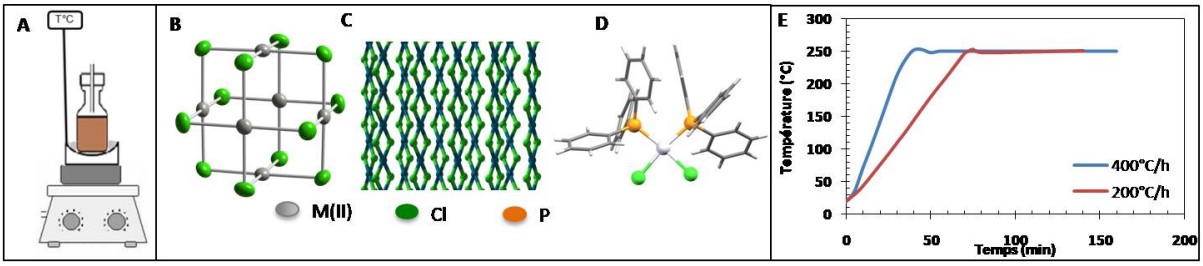


FIGURE 1.12 – Représentation du montage de synthèse (A) à partir de différents précurseurs M(II) (M=Pt, Pd) β-MCl_2 moléculaire ocatédrique (B), α-MCl_2 polymérique (C) et $MCl_2(PPh_3)_2$ (D) par chauffage selon une rampe en température contrôlée (E).

nylphosphine (TPP) va conduire à la formation d'un précurseur plus coordinné constitué d'un centre M(II) associé aux deux chlores et à deux triphénylphospines : $MCl_2(PPh_3)_2$ (Figure 1.12D).

On considère $0,035$ mmol de précurseur métallique que l'on dissout dans 10 ml d'oleylamine. On chauffe le flacon réactionnel jusqu'à 250 °C selon une rampe de 6 °C/min. Le plateau est atteint au bout d'environ 40 min. Il apparait que les processus mis en jeu pour les deux précurseurs sont différents puisque pour des concentrations identiques en réactifs, différentes morphologies sont observées.

1.2.2 Effet de la nature du précurseur

La décomposition du précurseur de platine se manifeste par un changement de couleur de la solution du jaune au marron-noir. Cette décomposition s'observe pour le $PtCl_2$ au bout de 47 min de chauffage, lorsque la température atteint 250 °C. Les nanocristaux obtenus présentent une morphologie dendritique et sont caractérisés par une structure monocristalline cfc (Figure 1.13A).

En présence de deux équivalents triphénylphosphine, la décomposition du $PtCl_2$ dans l'oleylamine (Figure 1.13B), légèrement plus rapide (40 min, 250 °C), conduit à la formation de deux populations distinctes : des nanoparticules de symétrie quatre (cubes, cubes concaves, octapodes, ...) et de tripodes (symétrie 3).

Lors de la décomposition d'un précurseur de même degré d'oxydation mais coordinné à deux triphénylphosphine ($PtCl_2(PPh_3)_2$), on observe au bout d'environ 45 min de chauffage la formation d'une population unique de tripodes de platine (Figure 1.13C).

Dans la littérature, de nombreux articles reportent des synthèses (polyol, décomposition thermique, réduction) de multipodes (dendrites, tripodes, octapodes, ...) de platine à partir de précurseurs $Pt(acac)_2$ ou H_2PtCl_4. [57–61] D'une manière générale, la morphologie multipode résulte d'une surcroissance par l'addition rapide d'atomes métalliques $M^{(0)}$ sur les sommets d'un germe polyédrique (Figure 1.11), ce qui nécessite deux critères : la

formation dans un premier temps d'une faible concentration de germes cristallisés puis la production d'une grande concentration d'atomes métalliques $Pt^{(0)}$. [60] Contrairement à l'argent ou à l'or, le platine est un métal caractérisé par une haute énergie de défauts cristallins (161 mJ/m^2). Ainsi, la formation de germes monocristallins cfc (cuboctaèdrique, octaèdre tronqué) est énergétiquement favorisée. Par ailleurs, le platine est caractérisé par des énergies de cohésion élevée (E_{Pt-Pt}) ainsi, les atomes formés de Pt auront du mal à diffuser sur les surfaces d'un germe métallique. Ceci explique la surcroissance dans les directions [111] d'un tel germe conduisant à la formation de nanoparticules dendritiques (Figure1.13A et D). [62, 63]. Il est intéressant de noter que l'oleylamine, même en excès, ne permet pas d'empêcher cette surcroissance. Ceci traduit une interaction faible avec la surface des germes de platine.

Contrairement aux dendrites cfc, la formation des tripodes est quant à elle surprenante puisqu'elle ne peut résulter d'une croissance sur un germe cfc. Or, en présence d'agent passivant et de réducteur doux des germes polycristallins ou présentant des défauts peuvent être stabilisés, bien qu'énergétiquement défavorables. La croissance sur de tels germes conduira à des morphologies caractérisées par une symétrie réduite et résultant d'un processus cinétiquement contrôlé. [60, 64] En particulier, un germe constitué de deux germes tétraédriques tronqués présentant un plan miroir permet d'expliquer la formation des tripodes (Figure1.13E). [65, 66]

Ainsi, ces résultats mettent en évidence le rôle de la triphénylphosphine tant dans la nucléation que lors de la croissance des NCs de platine. En effet, la présence de triphénylphosphine (libre ou liée) favorise la formation de germes polycristallins conduisant à la formation de tripodes caractérisés par une symétrie réduite (Figure 1.13B et C). D'autre part, la coexistence de NCs de symétrie 4 et de symétrie 3, dans le cas de triphénylphosphine libre en solution, montre qu'elle a un rôle stabilisant (surcroissance contrôlée).

1.2.2.1 Effet de la triphénylphosphine libre

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du rôle de la triphénylphosphine, j'ai fait varier sa quantité libre de 0,5 à 4 équivalent-platine. Pour de très faibles teneurs (0,5 équivalent), on remarque la formation de dendrites similaires à celles obtenues en absence de TPP (Figure 1.14A). L'augmentation de la quantité de TPP libre en solution conduit à la formation de tripodes dont la population augmente avec la quantité (Figure 1.14) jusqu'à obtenir une population unique en large excès de TPP (4 équivalents) (Figure 1.13C). Ceci confirme le rôle de la TPP dans le contrôle de la nucléation de germes polycristallins de symétrie 3 qui est d'autant plus favorisée que la quantité de phosphine libre augmente dans le milieu. D'autre part, dans le cas d'un équivalent (Figure 1.14B), on observe une

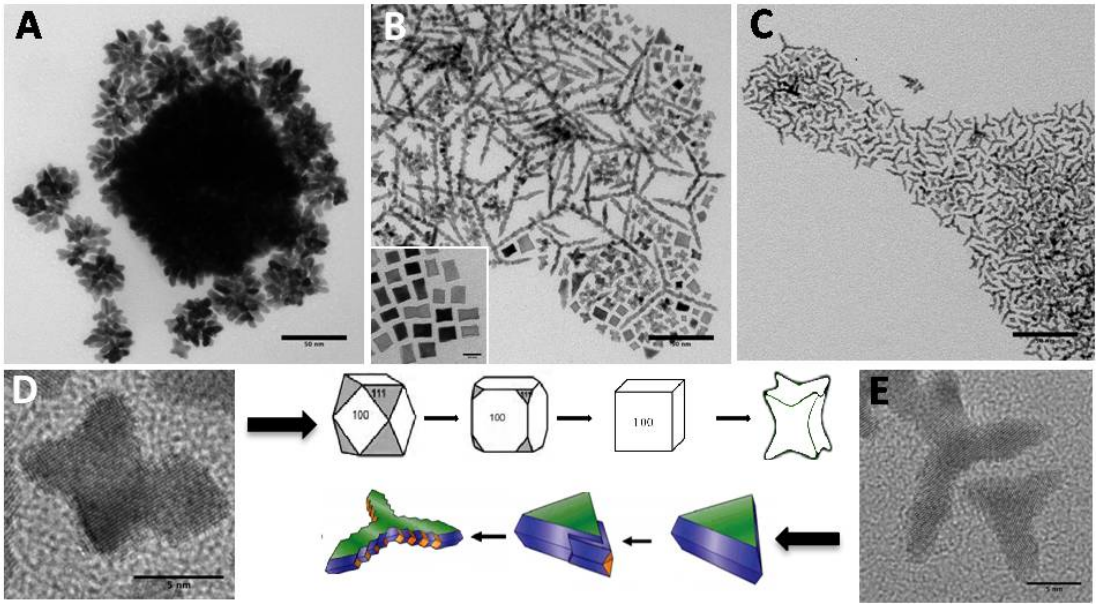


FIGURE 1.13 – Nanocristaux de platine obtenus par la décomposition thermique à 250 °C d'un précurseur dans l'oleylamine selon une rampe de 6 °C/min : (A) $PtCl_2$ après 47 min (B) $PtCl_2$ en présence de deux équivalents triphénylphosphine (PPh_3) après 40 min et (C) $PtCl_2(PPh_3)_2$ après 45 min ainsi que les images HR-MET D) et E) et les schémas illustrant la croissance à partir des différents nucleïs

stabilisation de NCs de symétrie 4 comme observée précédemment (Figure 1.13B), ce qui confirme, avec la diminution du rapport d'aspect l'effet stabilisant de la TPP sur la croissance. Si maintenant je considère la décomposition du précurseur $PtCl_2(PPh_3)_2$ (possédant deux triphénylphosphines liées) en présence de deux équivalents de TPP libre on observe au bout d'une heure la formation de petits NCs plus isotropes (Figure 1.13D). L'utilisation dans ce cas de TPP libre et liée permet de contrôler la nucléation et la croissance des NCs de platine.

1.2.2.2 Effet de la rampe en température

Un moyen de limiter la surcroissance et de favoriser la formation de NCs isotropes et de taille contrôlée serait de diminuer la cinétique de réduction. J'ai alors effectué des synthèses par décomposition thermique du $PtCl_2$ en considérant un chauffage plus doux : $1,9$ °C/min (Figure 1.15A) et $3,5$ °C/min (Figure 1.15B). On peut observer que le nombre de ramifications des NCs de platine, obtenus par décomposition du précurseur $PtCl_2$, diminue avec la rampe en température. Néanmoins, ils résultent toujours d'un phénomène de surcroissance. Ceci est cohérent avec la littérature qui met en évidence l'influence de la température sur le nombre de ramifications. [61] Pour aller plus loin et compte-tenu des observations précédentes sur le rôle stabilisant de la TPP, j'ai alors considéré la

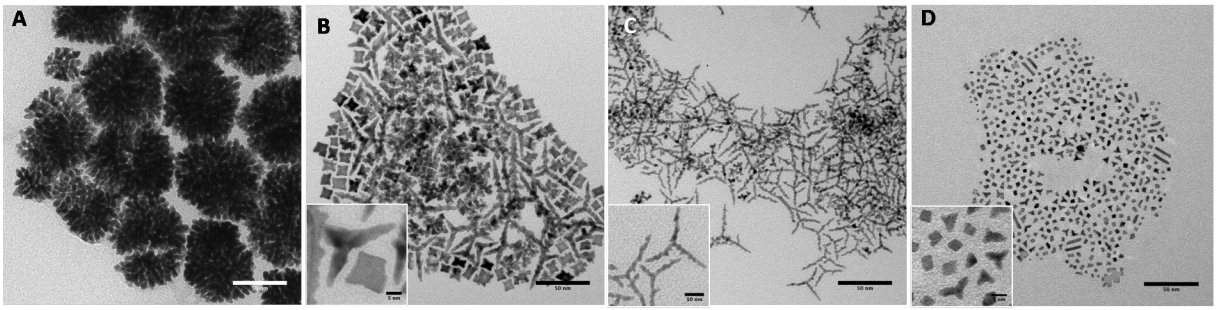


FIGURE 1.14 – Nanocristaux de platine obtenus par la décomposition thermique à 250 °C de $PtCl_2$ dans l'oleylamine en présence de (A) 0,5 équivalent (B) 1 équivalent et (C) 4 équivalents de triphénylphosphine libre obtenus respectivement au bout de 38 min, 43 min et 53 min et (D) Nanocristaux de platine obtenus par la décomposition thermique de $PtCl_2(PPh_3)_2$ en présence de deux équivalents de triphénylphosphine libre au bout de 60 min

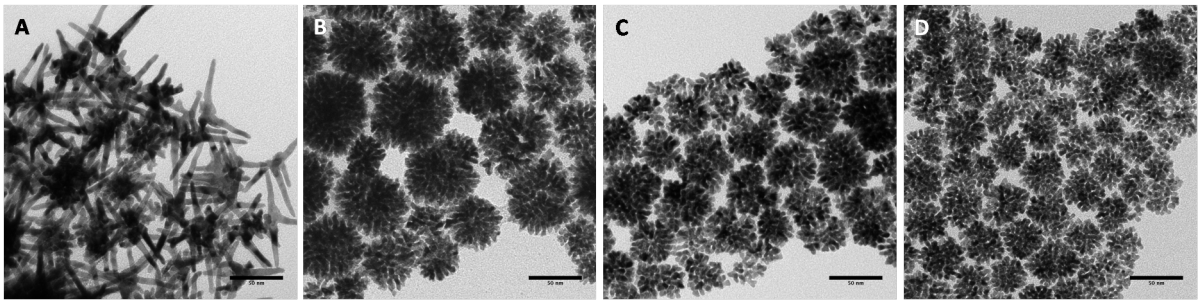


FIGURE 1.15 – Nanocristaux de platine obtenus par la décomposition thermique à 250 °C de $PtCl_2$ selon une rampe (A) $1,9$ °C/min, (B) $3,5$ °C/min, (C) $3,5$ °C/min en présence de 2 équivalents TPP et par la décomposition de (D) $PtCl_2(PPh_3)_2$ à $3,5$ °C/min

décomposition de $PtCl_2$ en présence de TPP libre (deux équivalents) dans le milieu, ainsi que celle du $PtCl_2(PPh_3)_2$ selon une rampe de $3,5$ °C/min. Contre toute attente, non seulement les ramifications n'ont pas diminuées mais des NCs dendritiques sont obtenus quelles que soient les conditions, sans aucune influence visible de la triphénylphosphine tant sur la nucléation (dendrites cfc) que sur la croissance. Ce résultat est important car il met en évidence des processus chimiques différents selon la température pour les deux précurseurs utilisés. En effet, la formation de dendrites résulte d'une cinétique de réduction rapide qui favorise la formation de nuclei cfc et génère une grande quantité de monomères rapidement. Je me suis donc interrogée sur des mécanismes possibles de réduction en fonction du précurseur.

1.2.2.3 Mécanisme réactionnel : Réduction homogène vs réduction hétérogène

Dans tout ce que j'ai montré jusqu'à présent, il apparait que le contrôle de la morphologie dépend de nombreux paramètres qui permettent de contrôler les cinétiques de

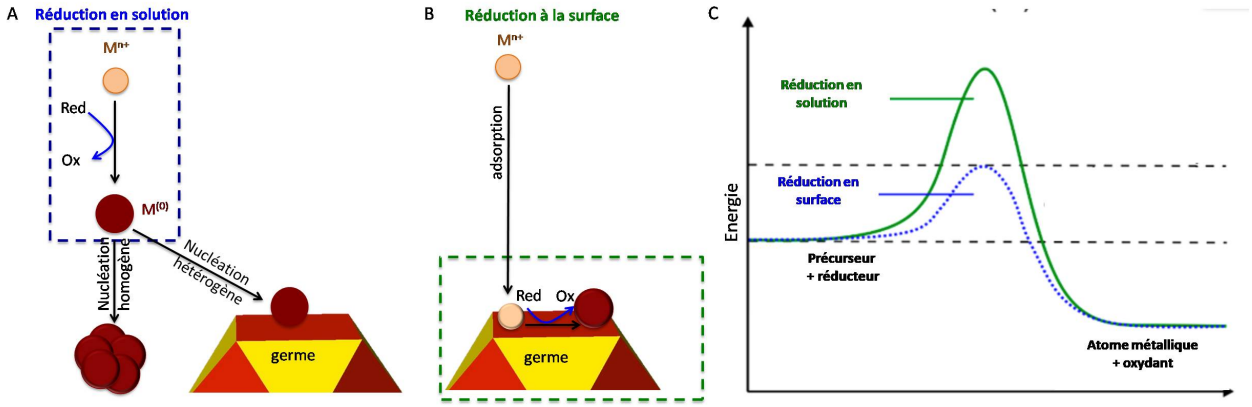


FIGURE 1.16 – Illustration schématique de deux chemins réactionnels possible pour la réduction d'un précurseur métallique lors de la synthèse chimique de NCs (A) selon une réduction en solution et (B) réduction à la surface. (C) Diagramme énergétique des différents mécanismes de réduction

réduction et de croissance. Or dans une synthèse monotope, les différents paramètres sont souvent reliés les uns aux autres ce qui rend très difficile les compréhensions des mécanismes mis en jeu. En particulier, malgré le rôle essentiel de la réduction d'un précurseur dans la synthèse chimique de NCs, le processus de réduction en lui-même est souvent méconnu. Lors d'une synthèse monotope, la première étape consiste en la réduction en solution (réduction homogène) du précurseur en atomes métalliques. L'augmentation de la concentration en monomères jusqu'à une concentration critique conduira à la formation de nucléi stables (modèle de Lamer). Une fois ces nucléi présents en solution deux processus de condensation sont possibles : soit une condensation des monomères à la surface des germes existants (nucléation hétérogène telle qu'observée dans la synthèse TPLL), soit l'auto-nucléation de monomères en solution (nucléation homogène) lorsque la concentration reste supérieure à la concentration critique (Figure 1.16A). Toutefois, la présence de germes dans la solution peut favoriser un autre chemin réactionnel pour la réduction elle-même. En effet, la surface du germe métallique peut favoriser la réduction du précurseur (Figure 1.16B). Dans ce cas, le précurseur s'adsorbe à la surface d'un germe en croissance et sera réduit par un processus auto-catalytique (réduction hétérogène). [67,68] Les chemins réactionnels favorisant un processus de réduction par rapport à un autre sont directement corrélés aux cinétiques de réductions mises en jeu (Figure 1.16C). Selon le chemin réactionnel, différents produits (nanoparticules de tailles, morphologies, ...) peuvent être obtenus. Dans notre cas, la formation de dendrites, avec $PtCl_2$ indépendamment de la température ou avec $PtCl_2(PPh_3)_2$ lors d'une faible rampe de température, montre clairement que les processus de réduction des deux précurseurs ne sont pas les mêmes.

Dans la littérature, il a été montré que l'utilisation d'un précurseur H_2PtCl_6 dans

l'oleylamine conduit, du fait de la stabilité du complexe, à la formation de germes peu nombreux et très réactifs favorisant un processus de réduction auto-catalytique à partir du Pt(II) présent en solution et qui conduit à une forte concentration d'atomes métalliques Pt(0) dans le milieu. [58] Par ailleurs, une étude comparative des cinétiques de réduction des précurseurs $PdCl_4^{2-}$ et $PdBr_4^{2-}$ a mis en évidence un processus de réduction auto-catalytique à la surface dans le cas de $PdBr_4^{2-}$ alors que la réduction de $PdCl_4^{2-}$ fait intervenir les deux processus de réduction. [67, 68] La réduction en solution (homogène) est d'une manière générale beaucoup plus rapide que la réduction à la surface malgré son énergie d'activation plus faible. Il s'avère que le potentiel rédox de $PdCl_4^{2-}$ est supérieur à celui de $PdBr_4^{2-}$ ainsi la réduction plus lente de ce dernier conduira à un processus de réduction hétérogène. Toutefois, considérer la décomposition à haute température permettra de passer la barrière énergétique et la réaction se fera rapidement. Ainsi une transition entre réduction hétérogène et réduction homogène est observée dans le cas du $PdBr_4^{2-}$. [67, 68]

La présence de dendrites observées avec $PtCl_2$, quelle que soit la température, constitue la signature d'une réduction hétérogène auto-catalytique. En revanche, la différence de morphologies des NCs obtenus en présence de triphénylphosphine (liée ou libre) selon une rampe en température rapide (6 °C/min) ou lente (3, 5 °C/min), montre que le processus de réduction n'est, dans ce cas, pas univoque. Lors d'une rampe rapide (Figure 1.13B et C), la présence simultanée de morphologies différentes (symétrie quatre et trois) laisse penser à la coexistence des deux processus de réduction (homogène et hétérogène). Lorsque la rampe est faible, la réduction hétérogène, plus lente, devient dominante, expliquant la formation de dendrites telles que celles observées avec le $PtCl_2$. Ainsi, la réduction homogène est favorisée par la présence de phosphine. Il serait intéressant, afin d'aller plus loin, de caractériser les potentiels de réduction en présence et absence de triphénylphosphine. Il est à ce stade important de mentionner que dans la littérature il est souvent reporté la formation de complexe entre le précurseur métallique et l'oleylamine, sans toutefois de caractérisation évidente de ces complexes. Dans notre cas, nous ne pouvons pas exclure la formation *in situ* d'un complexe $PtCl_2(OLA)_2$ lors de la montée en température, ce qui modifierait les potentiels de réduction.

J'ai initié ce travail sur la formation de NCs de platine et palladium par voie cinétique avec Lynda Meziane (dont j'ai été la co-encadrante de 2013 à 2016). L'encadrement de plusieurs stagiaires universitaires a permis d'avancer sur ce sujet (Julien Tourangin-L3, Yacine Mazouzi-L3, Arnaud Broche-L2 et Mélissa Madjène-L3). Ce travail se poursuit actuellement et je cherche à comprendre suffisamment la synthèse (en particulier le mécanisme de réduction) pour la maîtriser et obtenir des NCs de platine et palladium calibrés. Par ailleurs, ces NCs multipodes et dendritiques présentent des surfaces spécifiques très

grandes comparativement à des NCs sphériques ou cubiques. Il serait intéressant de tester leur activité catalytique. J'ai commencé cet aspect en considérant comme réaction modèle la réduction du 4-nitrophénol par le $NaBH_4$ (Yacine Mazouzi-L3, Arnaud Broche-L2). Cette réaction est facile à mettre en oeuvre et à observer. Cela permet de faire de manière simple des études comparatives en fonction de la morphologie mais également du matériau (platine/ palladium).

Conclusion

Ma démarche dans les compréhensions des différents processus permettant de contrôler de manière prédictive la forme des NCs métalliques (platine et palladium) m'a conduit à considérer différentes méthodes de synthèses. Les résultats présentés dans ce chapitre contribuent à une meilleure compréhension des processus de réduction, nucléation et croissance. Toutefois ils mettent surtout en exergue la réelle difficulté à dé-corréler les différents paramètres expérimentaux qui, intimement liés et inter-dépendants, ne permettent pas un contrôle purement cinétique ou thermodynamique. Là encore, cela montre la complexité des synthèses chimiques (même en considérant un nombre très restreint de réactifs) ce qui, par ailleurs constitue leur versatilité et l'infinité de possibilités dans l'élaboration de nanomatériaux aux propriétés spécifiques. Même si les avancées permettent de mieux comprendre et appréhender la formation des NCs métalliques, nous sommes loin à ce jour de pouvoir prédire avec assurance la taille, morphologie, cristallinité de NCs synthétisés par voie chimique. Pour aller plus loin, nous avons besoin de support en particulier théorique mais également de développer les études *in operando* et *in situ* afin de pouvoir visualiser directement les processus dynamiques à l'échelle nanométrique dans les liquides. Des avancées récentes montrent toute la pertinence et potentialité de ces nouvelles techniques *in situ*. [69–71] Ceci fait partie de mes projets de recherche. Indépendamment du caractère prédictif, il est important de connaître les processus intervenant dans la synthèse de NCs monométalliques, en particulier si l'on veut élaborer des nano-objets bimétalliques. Ainsi, m'appuyant sur les résultats de ce chapitre, j'ai envisagé la synthèse de nano-alliages dérivés du platine.

Publications associées au chapitre 1

Influence of hydrogen on the morphology of platinum and palladium nanocrystals C. Salzemann, C. Petit ; *Langmuir*, **2012**, 28, 4835-4841

Abstract : *Palladium and platinum nanocrystals are synthesized by the liquid ?liquid phase transfer method, which is a suitable way to produce anisotropic metallic nanoparticles and control their shape at the nanoscopic scale. The process leading to shape control is, however, quite complex as all the physical and chemical parameters could play an important role. In this paper, we have demonstrated the primordial role of the dissolved gases (O_2, H_2, N_2) in the solvent medium on the nanomorphology of platinum and palladium nanocrystals. In particular, it shows the specific role of H_2 in the formation of platinum nanocubes.*

Understanding how in situ generated hydrogen controls the morphology of platinum nanoparticles N. Aguilera-Porta, M. Calatayud, C. Salzemann and C. Petit. C ; *J.Phys. Chem C*, **2014** 118, 9290S

Abstract : *Small adsorbed molecules play a key role in the morphology of inorganic nanoparticles. The presence of in situ generated hydrogen during the synthesis of platinum nanoparticles is found to drive the growth of cubic nanocrystals, but little is known about the processes occurring at the molecular level. In this paper, we use standard ab initio calculations to show that hydrogen preferentially adsorbs on (100) Pt facets compared to (111) stabilizing the cubic morphology. Moreover, we provide experimental and theoretical evidence that moderate partial pressure of hydrogen is needed to obtain nanocubes. In the absence of hydrogen, or for low partial pressures, small nanoparticles with undefined shape are formed ; however, longer exposure to hydrogen pressure around 1 atm leads to the formation of cubes. Finally, this theoretical result allows presenting an experimental protocol to be used to obtain platinum nanocubes with different degree of truncation.*

Platinum and Platinum based nanoalloys synthesized by wet chemistry C. Salze-

mann, F. Kameche, A.T. Ngo, P. Andreazza, M. Calatayud, C. Petit. C ; *Faraday Discussion*, **2015**, 181, 19

Abstract : *Platinum nanocrystals and their derivatives with palladium and cobalt are of fundamental interest due to their wide field of application in chemistry and physics. Their properties are strongly dependent on their shape and composition. However the chemical route is far from allowing control of both shape and composition. In this paper, we show both experimentally and theoretically the important role of the interaction of small adsorbed molecules on the shape but also on the composition. This has been studied by comparing the case of pure palladium and platinum nanocrystals and the case of PtPd and PtCo nanoalloys synthesized by the liquid ?liquid phase transfer method.*

Chapitre 2

Nanocristaux bimétalliques dérivés du platine

ACTUELLEMENT, les recherches menées sur les nanocristaux composés de deux éléments métalliques différents connaissent un développement important pour les nanotechnologies. L'intérêt porté à ces NCs bimétalliques vient de l'émergence de propriétés électroniques, optiques, catalytiques ou photocatalytiques spécifiques, différentes de celles des NCs monométalliques [72–74] et qui résultent non seulement de la combinaison des propriétés intrinsèques aux deux métaux individuels, mais aussi de nouvelles propriétés dues à une synergie entre eux. [75] Il est maintenant bien connu que leurs propriétés sont fortement dépendantes du contrôle précis de la taille, de la structure, de la forme, de leur composition mais également des processus de ségrégation au sein de ces NCs bimétalliques [76]. En effet, la combinaison de deux métaux offre de nombreuses possibilités de structures selon la distribution spatiale relative des atomes métalliques au sein du NC (ordre atomique, miscibilité, ...). Cela conduit à différentes architectures telles que des solutions solides (arrangement atomique ordonné ou aléatoire) ou des nanocristaux ségrégés (structures cœur/coquille ou structure Janus) [76] Ainsi, pour une même stœchiométrie, un changement de l'arrangement atomique (structures cœur/coquille vs alliage ou alliage ordonné vs désordonné) au sein du NC, pourra induire des propriétés différentes. [77] En particulier, il a été observé que les changements de structure cristalline de cœur et de surface peuvent modifier les processus d'adsorption des espèces chimiques (nature des espèces, forces d'adsorption, ...) ce qui conduit à des propriétés catalytiques différentes. [1, 74, 78–80] Outre les propriétés spécifiques aux NCs bimétalliques, l'association de deux métaux différents peut permettre d'améliorer la stabilité ou la résistance de NCs comparativement aux NCs monométalliques. Par exemple un métal oxyphile (Fe, Co, Ag, ...) pourra être stabilisé vis-à-vis de l'oxydation par association à un métal résistant à la corrosion tel que le platine. Ce dernier est un métal précieux largement utilisé en raison de son activité catalytique supérieure dans les piles à combustible. Toutefois, les NCs monométalliques de platine souffrent de problèmes d'empoisonnement de surface liés à de fortes adsorptions des intermédiaires de CO générés dans les processus catalytiques et qui réduit leur activité et leur stabilité. La résistance de ces catalyseurs peut être ainsi améliorée par association à un autre métal. D'autre part, compte tenu des réserves limitées et du coût élevé du platine, il est urgent de réduire sa consommation. En ce sens l'élaboration de NCs bimétalliques constitue une bonne alternative.
Dans ce chapitre, je considèrerai uniquement la synthèse de nano-alliages dérivés du platine valorisables pour des propriétés catalytiques et/ou magnétiques. Les résultats présentés précédemment constitueront un point de départ même si la réalisation de nanoparticules bimétalliques de taille, forme, composition et structures contrôlées, à partir du savoir-faire développé pour les nanoparticules monométalliques n'implique pas forcément les mêmes mécanismes.

2.1 Les nanocristaux bimétalliques

2.1.1 Quelques généralités

D'une manière générale, les NCs bimétalliques sont classés selon la distribution spatiale de leurs constituants, ce qui conduit, contrairement aux NCs monométalliques, à différentes architectures telles que des structures cœur/coquille, multi-coquilles (structures oignons) ou des solutions solides. (Figure 2.1). Ferrando et al. ont montré que la formation de ces architectures dépend du degré de miscibilité entre les deux métaux A et B qui peut être estimé par différents facteurs : [76]

- Énergie de dissociation des liaisons métalliques : la miscibilité sera favorisée dans le cas de liaisons inter-métalliques hétéronucléaires (A-B) plus fortes que celles homonucléaires (A-A ou B-B). Dans le cas inverse, des ségrégations sont observées et le métal possédant la plus haute énergie de dissociation formera le cœur.
- Énergie de surface des matériaux massifs : l'élément caractérisé par l'énergie de surface la plus faible aura tendance à ségréger en surface.
- Rayons atomiques : les plus petits atomes auront tendance à se placer au centre.
- Transferts de charges : le transfert électronique de l'élément le moins vers le plus électronégatif favorise la miscibilité.
- Force des liaisons avec les ligands : le métal qui a une forte accroche avec le ligand ou le substrat se retrouvera en surface.
- Effets électroniques/ magnétiques spécifiques

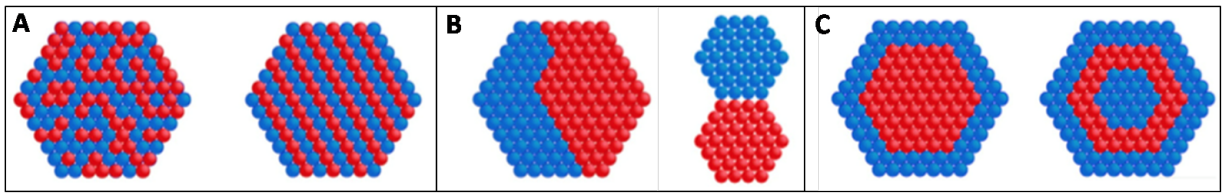


FIGURE 2.1 – Différentes architectures de nanocristaux bimétalliques selon la miscibilité et l'arrangement atomique des atomes métalliques : (A) solutions solides (miscibilité totale) avec arrangement atomique aléatoire ou ordonné, (B) ségrégation des deux métaux avec une ou plusieurs interfaces (Structure Janus), (C) ségrégation des deux métaux par couches (structures cœur/coquille ou oignon). [76]

Parmi les différentes architectures bimétalliques, je m'intéresserai essentiellement aux alliages, solutions solides de deux métaux miscibles. Un de leur intérêt majeur par rapport aux métaux mono-atomiques, réside dans leur large gamme de composition (stœchiométrie) permet de moduler leurs propriétés. D'autre part, certains alliages peuvent être, pour une même stœchiométrie désordonnés (arrangement aléatoire des atomes métalliques) ou ordonnés chimiquement (arrangement périodique des atomes). Ces derniers sont appelés

		Energie de surface ($J.m^2$)	Rayon métallique (pm)	Electronégativité	Paramètre de maille (pm)	Energie de dissociation M-M (kJ/mol)
Plasmonicque	Cu	1,8	128	1,9	362 (cfc)	201
	Ag	1,25	144	1,93	407 (cfc)	163
	Au	1,5	144	2,4	407 (cfc)	226,2
Catalytique	Rh	2,7	134	2,28	386 (cfc)	236
	Pd	2	137	2,2	388 (cfc)	>136
	Pt	2,5	139	2,2	392 (cfc)	306,7
Magnetique	Fe	2,42	136	1,83	314 (cs)	118
	Co	2,5	125	1,88	a=251 (hc) c=407	<127
	Ni	2,4	124	1,91	350 (cfc)	204

TABLE 2.1 – Données physico-chimiques de quelques métaux.

composés intermétalliques. Si l'on considère les différents facteurs influençant la miscibilité de deux métaux énoncés précédemment, on voit que la formation d'alliage sera favorisée pour des métaux aux paramètres physico-chimiques proches (rayon atomique, électronégativité, énergies de surface, potentiels rédox, ...). Toutefois, la méthode de synthèse envisagée est également très importante. Dans les synthèses colloïdales, les atomes métalliques sont obtenus par réduction chimique ou décomposition thermique de précurseurs métalliques (sels inorganiques ou organométalliques). Alors que les ions de platine peuvent être facilement réduits en raison de leurs potentiels de réduction élevés, pour la plupart des autres métaux de transition la réduction peut ne pas être favorisée. [76] Pour favoriser le mélange, il faut que les atomes métalliques (valence nulle) soient présents simultanément lors des étapes de nucléation et de croissance, à des concentrations données afin d'obtenir des nanoalliages de composition contrôlée. Dans ce cas, il peut s'avérer nécessaire de considérer des agents réducteurs puissants qui assureront la réduction simultanée des différents précurseurs métalliques. Lorsque la réduction ou décomposition se fait successivement pour les deux précurseurs, des structures ségrégées seront favorisées. Ainsi, comme pour les NCs monométalliques, la taille, forme, structure des bimétalliques dépendra de facteurs thermodynamiques et cinétiques.

2.1.2 Nanocristaux bimétalliques dérivés du platine

Parmi les nanocristaux bimétalliques, ceux à base de Pt (PdPt, CoPt, NiPt, ZnPt, ...) sont particulièrement recherchés pour catalyser de nombreuses réactions. [81] Leur intérêt est multiple. Comparativement aux NCs monométalliques de platine, ils présentent une meilleure tolérance aux problèmes d'empoisonnement par le souffre [82, 83] ou au mo-

noxide de carbone CO. [84] Cette tolérance accrue est attribuée aux effets structurels et électroniques liés à l'association du platine avec un autre métal. [74] D'autre part, associer le platine à un métal moins onéreux permet de diminuer le coût du catalyseur. Les NCs d'alliage PdPt sont des catalyseurs prometteurs pour l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques et pour l'électro-oxydation de petites molécules organiques [85] Un effet synergique évident a été mis en évidence sur les réactions d'hydrogénation dans le cas de nanoalliages de PtRh. [75, 86] Les nanoalliages de NiPt et CoPt sont intéressants comme electrocatalyseurs pour la réduction du dioxygène à basse température. [87, 88] Le NiPt était par ailleurs un bon catalyseur pour la réduction des composés nitro aromatiques parmi lesquels le 4-nitrophénol (4-NP) est le plus courant. L'amélioration de son activité catalytique comparativement au nickel pur est attribuée à la modification de la structure électronique du nickel par le platine et à l'effet des plans cristallins exposés. [89] L'interêt principal de catalyser la réduction du 4-NP est que son produit de réduction, le 4-aminophénol (4-AP) constitue un intermédiaire important pour la fabrication de colorants, de produits agrochimiques et de produits pharmaceutiques. Indépendamment de l'intérêt catalytique, l'association du platine caractérisé par une forte constante de couplage spin-orbite à un métal 3d magnétique (Fe, Co ou Ni) conduit à des matériaux caractérisés par une forte énergie d'anisotropie magnétique, qui dépend de la composition et de l'arrangement atomique. Ainsi, ces alliages magnétiques dérivés du platine (NiPt, CoPt, ou FePt) représentent une classe particulièrement intéressante de matériaux pour l'amélioration de l'enregistrement dans des systèmes de stockage magnétique haute densité [8–11]. Par ailleurs, la présence de platine associée au cobalt ou au fer permet de les stabiliser vis-à-vis de l'oxydation.

2.2 Nanoalliages Pd_xPt_{100-x}

À l'état massif, le palladium et le platine ne sont pas miscibles à température ambiante. Toutefois, pour des températures élevées (supérieures à 1043 K) ils peuvent former des solutions solides continues (sur toute la gamme de composition). [90] En revanche, à l'échelle nanométrique, du fait de la petite taille, la contribution de l'enthalpie libre de surface devient suffisamment importante pour entraîner des transitions de phase modifiant le diagramme de phase comparativement à celui du matériau massif. Des études montrent que la miscibilité entre différents métaux peut être considérablement augmentée lors de la diminution de taille des nanoparticules. [91] En particulier, des études de la théorie fonctionnelle de la densité ont montré qu'à l'échelle nanométrique une phase de solution solide $Pd_{1-x}Pt_x$ est thermodynamiquement stable à 373 K. [92] La diminution

ou la disparition complète de l'immiscibilité des alliages de platine à l'échelle nanométrique est fondamentalement intéressante et potentiellement très utile pour favoriser des propriétés qui n'existent pas à l'état massif. [91] Par exemple le palladium est bien connu pour ses propriétés de stockage d'hydrogène tant à l'état massif que nanométrique. Le platine, quant à lui, ne peut stocker l'hydrogène que pour des petites tailles (quelques nanomètres). L'association des deux métaux en nanoalliage permet d'augmenter les capacités de stockage, qui peuvent par ailleurs être modulées par le contrôle de la composition. [93]

Il convient de noter qu'expérimentalement, les NCs de Pd-Pt reportés dans la littérature présentent souvent des ségrégations de surface [94] du fait de l'énergie de surface plus faible du palladium.

2.2.1 Synthèses de nanoalliages par la méthode de transfert de phase liquide-liquide

La méthode di-phasique de transfert de phase liquide-liquide (TPLL) présentée dans le chapitre I a été largement utilisée pour synthétiser des nanoparticules métalliques (Ag, Au, Pt, Pd, ...) mais peu de travaux portent sur la synthèse de nanoalliages à partir de cette synthèse en raison de la difficulté à contrôler la composition. Comme je l'ai énoncé précédemment, un contrôle parfait de la composition n'est possible qu'en considérant une co-réduction. Dans la synthèse diphasique, deux éléments essentiels sont à considérer : la nature des précurseurs, qui doivent avoir des potentiels rédox similaires, et leur solubilisation dans une phase unique. En effet, la grande différence de potentiels de réduction des deux précurseurs peut induire une forte variation de la cinétique de réduction. D'autre part, si les deux précurseurs sont dans des phases différentes, la co-réduction s'effectuera selon des processus distincts : une réduction interfaciale pour l'un, une autre dominée par la cinétique de réduction du sel dans la phase aqueuse. Ceci, conduira par conséquent à une discordance entre la composition obtenue et celle attendue. En revanche, si les deux précurseurs sont dans la phase organique ils vont tous deux être réduits à l'interface. Dans ce cas, seules les conditions de réaction prédominent et la différence de potentiels d'oxydo-réduction ne constitue plus un problème à cette réaction inter faciale [95].

2.2.2 Contrôle de composition et de forme

La synthèse de nanoalliages a été considérée selon les deux procédures présentées au chapitre 1, en partant d'un mélange de deux précurseurs $[(PtCl_6)(TDA)_2]$ et $[(PdCl_4)(TDA)_2]$ dans la phase organique (Jiresse ZEREN-L3, Abel BACALA-L3). La co-réduction des deux précurseurs, sous agitation, à l'interface eau/huile conduit à la formation de nanoal-

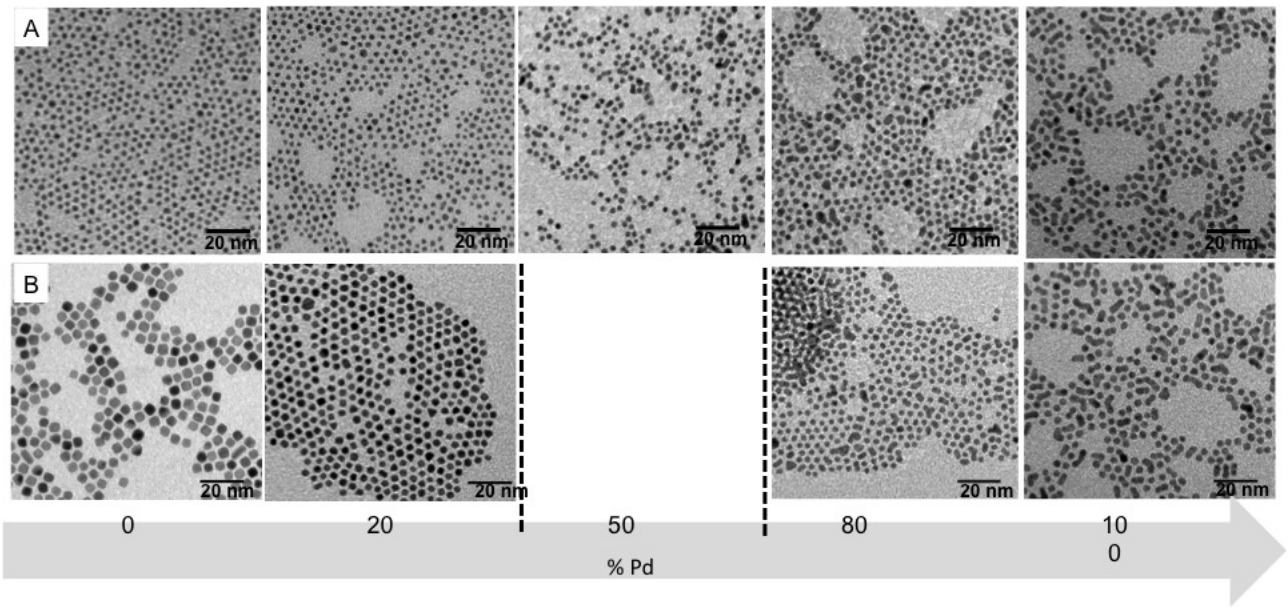


FIGURE 2.2 – Nanocristaux de Pd_xPt_{100-x} synthétisés en présence de H_2 selon deux procédures : lors de l'ajout d'agent passivant avant (A) et après (B) le réducteur. Procédures notées respectivement I et II

liages Pd_xPt_{100-x} dont nous avons cherché à contrôler la composition en faisant varier le rapport, $r = \frac{[[(PdCl_6(TDA)_2]]}{[[(MCl_x(TDA)_2]]_{tot}}$ avec $[[(MCl_x(TDA)_2]]_{tot}$= 3, 12 mol/l. L'octylamine est utilisée comme agent passivant.

2.2.2.1 Contrôle de composition

La synthèse effectuée selon la procédure I conduit à un parfait contrôle de la composition via les quantités de sels précurseurs introduites (Figure 2.2). Les NCs obtenus sont homogènes en taille et en forme. L'étude MET-HR montre qu'ils cristallisent dans une structure cubique mode F de paramètre de maille égal à $0,38 \pm 0,01$ nm, pour toute composition ($a_{Pt} = 0,392$ nm, $a_{Pd} = 0,389 \pm 0,01$ nm). Des mesures et analyses par Spectroscopie de rayons-X à Dispersion d'énergie (SDE) à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que la composition chimique des NCs était en parfait accord avec le rapport r. Ainsi, les résultats MET et MET-HR excluent la possibilité de ségrégation de phase ou la formation de structure cœur-coquille. L'étude structurale est en accord avec la formation d'une solution solide de Pd_xPt_{100-x} de structure cubique mode F [96, 97].

Pour les propriétés catalytiques (en particulier), il est essentiel de contrôler à la fois la composition mais également la nanomorphologie. Or, j'ai montré dans le chapitre I que le fait d'introduire l'agent réducteur avant l'agent passivant (procédure II) pouvait

conduire à un contrôle à la fois de la taille et de la morphologie des NCs [30]. Toutefois, cela dépend de la nature du métal considéré [29]. Ainsi, qu'en est-il de la synthèse par TPLL, de nanoalliages de Pd_xPt_{100-x}, lorsque l'on ajoute l'agent passivant dans le milieu réactionnel 1h après le réducteur (procédure II). Pouvons-nous contrôler à la fois la taille, la composition et la forme ?

2.2.2.2 Contrôle de forme

Il apparaît, tant par les observations MET que par les analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie, qu'il n'est pas possible, par cette méthode chimique et en partant des conditions expérimentales d'obtention des nanocubes de platine de contrôler à la fois la composition et la forme des NCs (Figure 2.2). En effet, des octaèdres tronqués sont obtenus pour une composition $Pt_{80}Pd_{20}$. Ceci montre l'influence persistante des interactions hydrogène-platine ce qui est cohérent avec la forte teneur en platine dans le nanoalliage. En revanche, ce contrôle de forme disparait totalement si la quantité en palladium augmente. En outre, il n'a pas été possible d'obtenir des nanocristaux stables à partir d'une solution équimolaire d'un sel de platine et de palladium, les NCs sont probablement trop petits pour être récupérés après le processus d'extraction par centrifugation. Lorsque l'on augmente fortement la teneur en palladium, on obtient des NCs de forte polydispersité de taille et de forme, similaires à ceux obtenus pour le palladium pur. Ainsi, seuls les nanoalliages riches en palladium ou riches en platine peuvent être obtenus par cette procédure.

2.2.3 Discussion des résultats sur les nanoalliages de Pd_xPt_{100-x}

Dans la synthèse TPLL, seule la procédure I permet d'obtenir des nanoalliages de Pd_xPt_{100-x} sur toute la gamme de composition alors qu'une solution solide partielle est obtenue dans le cas de la procédure II. Afin d'expliquer cette différence de comportement, je vais discuter les rôles éventuels de l'agent passivant mais également de l'hydrogène. Un premier élément de réflexion porte sur la présence de l'agent passivant et les rôles qu'il peut avoir. Tout d'abord, lorsque l'on ajoute l'agent passivant à la solution de précurseur dans la procédure I, un changement de couleur est observé qui suggère la formation de complexes. Or la complexation peut contribuer à modifier les potentiels de réduction ce qui se traduirait probablement par une différence dans la cinétique de formation de Pt(0) et de Pd (0) à partir des sels métalliques. Or, les potentiels de réduction des précurseurs (dans l'eau) sont respectivement $[(PtCl_6)^{2-}]$/ Pt = 0,74 V/ESH ; $[(PdCl_4)^{2-}]$ / Pd = 0,62 V/ESH, ce qui est en faveur d'une co-réduction. Le fait d'obtenir des nanoalliages sur toute la gamme de composition met en évidence le fait que la modification éventuelle des potentiels rédox par complexation n'a pas d'influence sur la cinétique de co-réduction. En

revanche, une stabilisation des précurseurs par complexation est envisageable permettant un meilleur contrôle de la co-réduction et favorisant le contrôle de composition. D'autre part, la non miscibilité, en particulier à la composition équimolaire, lors de la procédure II rend compte d'un comportement similaire à celui de la phase massive alors qu'en présence d'agent passivant lors des premières étapes, une composition continue est obtenue. Cela met en exergue le rôle de l'agent passivant qui favoriserait la stabilisation des germes métalliques constitués de platine pur ou de palladium/platine. [76]

Dans le chapitre I, j'ai montré que selon la procédure, les facettes cristallines sont plus ou moins stabilisées, en particulier vis-à-vis de l'hydrogène qui interagit avec le platine et le palladium. L'interaction hydrogène/platine est très forte et la désorption dans les conditions ambiantes est très difficile. Le palladium quant à lui absorbe l'hydrogène très rapidement. Or dans la procédure II l'agent passivant étant ajouté après l'étape de nucléation et pendant l'étape de croissance, la présence de l'hydrogène pourrait vraissemblablement être un élément clé qui expliquerait la miscibilité partielle entre les deux métaux. En 2010, Takata et al. ont montré que l'adsorption/désorption de l'hydrogène conduisait à une transition de NCs cœur/coquille de Pd@Pt vers une solution solide. D'autre part, ils ont montré que le stockage d'hydrogène dans ces alliages nanométriques était supérieur comparativement aux NCs de palladium purs et qu'il était maximal pour une gamme de composition Pd_xPt_{100-x} de $x \geq 80\%$. [98] Dans une étude récente Ishimoto et al. ont contredit Takata en montrant que la transition des NCs cœur/coquille de Pd@Pt vers une solution solide était thermodynamique et non pas induite par l'hydrogène. [92] Toutefois, ils n'excluent pas un rôle sur la cinétique des changements configurationnels. En revanche, ils observent que les NCs cœur/coquille Pt@Pd sont plus stables que l'alliage du fait de transferts électroniques du palladium en surface vers le platine au coeur. Ceci confirme que les changements de structures électroniques favorisent des configurations différentes. [92] Aussi qu'en est-il de l'effet de l'hydrogène ? Des études ont été menées sur la corrélation entre la structure électronique et les propriétés d'hydrogénation ou la capacité à stocker l'hydrogène dans les alliages Pd_xPt_{100-x}. [93,99] D'un point de vue thermodynamique, il faut considérer d'une part la solubilité de l'hydrogène dans l'alliage (formation d'hydrure) d'autre part la stabilité de cette phase. Il a été montré que l'hydrure se forme pour des compositions en Pt inférieure à 15%. Par ailleurs, la stabilité diminue lorsque la composition en platine augmente. Ceci s'explique par la modification de la structure électronique du fait du couplage électronique entre les atomes de platine et de palladium. [93,99] Or il se trouve qu'expérimentalement, en présence d'hydrogène, seules les compositions extrêmes (riche en platine et riche en palladium) peuvent être obtenues. Cela m'intrigue et à ce jour je n'ai pas d'explication claire. Des études théoriques associées à des expériences supplémentaires permettraient peut-être de mettre en évidence le rôle effectif de l'hydro-

gène sur l'absence de miscibilité pour les compositions équi-atomiques. Dans cet objectif, il serait intéressant de refaire la synthèse avec un compensateur de pression et voir si cela a une influence sur la miscibilité ou encore de contrôler le pH de la solution de $NaBH_4$ de manière à contrôler la quantité de dihydrogène dégagée. La présence d'hydrogène modifie la structure électronique des nanocristaux métalliques [100] ce qui peut avoir une influence sur les propriétés de miscibilité des deux métaux et par voie de conséquence sur les propriétés catalytiques. [101]

2.3 Nanoalliages à forte anisotropie magnéto-cristalline

2.3.1 Nanoalliages magnétiques

Indépendamment de leurs propriétés catalytiques, les alliages magnétiques de substitution dérivés du platine tel que Co_xPt_{100-x} (Fe_xPt_{100-x}, Ni_xPt_{100-x}) sont de bons candidats pour les applications magnétiques. À l'état massif, ces matériaux bimétalliques forment des solutions solides continues présentant différentes phases (ordonnées ou aléatoires) en fonction de la stoechiométrie et de la température. À haute température, l'alliage cristallise dans une structure cubique mode F (cfc) désordonnée chimiquement (phase A_1), correspondant à une substitution aléatoire des atomes de métal 3d M (=Fe, Co ou Ni) dans la maille cfc du Pt. Le paramètre de maille de l'alliage M_xPt_{100-x} dans la phase A1 va varier linéairement entre les paramètres de maille des deux métaux purs selon la composition. En diminuant la température, une transition de phase de la phase désordonnée A1 vers une phase ordonnée chimiquement, (substitution non aléatoire des atomes M dans la maille du platine) est observée. La phase ordonnée obtenue, $L1_2$ ou $L1_0$, dépend de la stoechiométrie de l'alliage M_xPt_{100-x}. Considérons le cas de l'alliage Co_xPt_{100-x} (Figure 2.3). Les paramètres de maille du platine et du cobalt purs cfc sont respectivement de $0,392$ nm et $0,354$ nm. Selon la température, les nanocristaux de Co_xPt_{100-x} dans la phase désordonnée A1 sont superparamagnétiques contrairement à l'alliage ordonné chimiquement qui a un comportement ferromagnétique et qui le rend particulièrement attrayant pour les applications. [102, 103]

La structure $L1_2$ est obtenue pour des stoechiométries 1 :3 et 3 :1 ($CoPt_3$ et Co_3Pt respectivement). Il s'agit d'une structure cubique mode F caractérisée par une substitution des 6 atomes de platine des milieux de faces par des atomes de Co (Figure 2.3). Cette structure présente une anisotropie magnétocristalline élevée de 2 MJm^{-3}.

La structure $L1_0$ est obtenue dans le cas d'une composition équi-atomique et est ca-

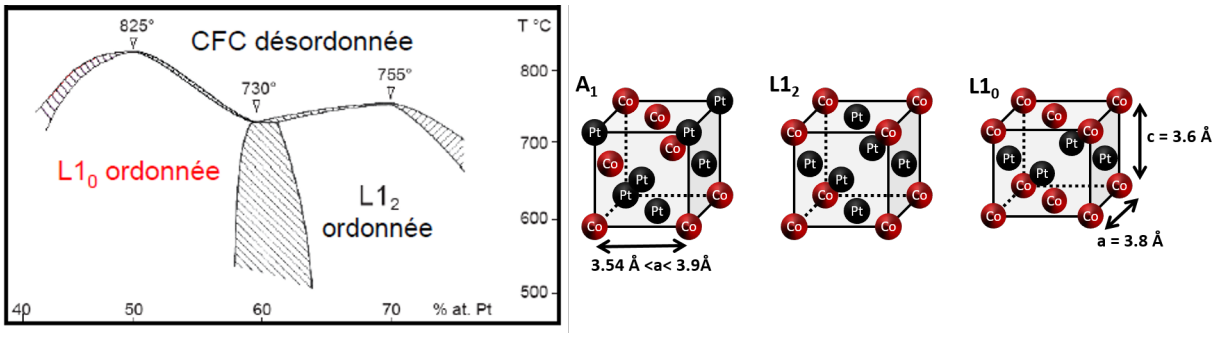


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase de l'alliage Co_xPt_{100-x} massif déterminé par Leroux et al. [104] et modifié par Le Bouar [105]. Représentation des mailles correspondant aux structures cubique mode F désordonnée (A1), ordonnée ($L1_2$) et à la structure tétragonale ordonnée ($L1_0$)

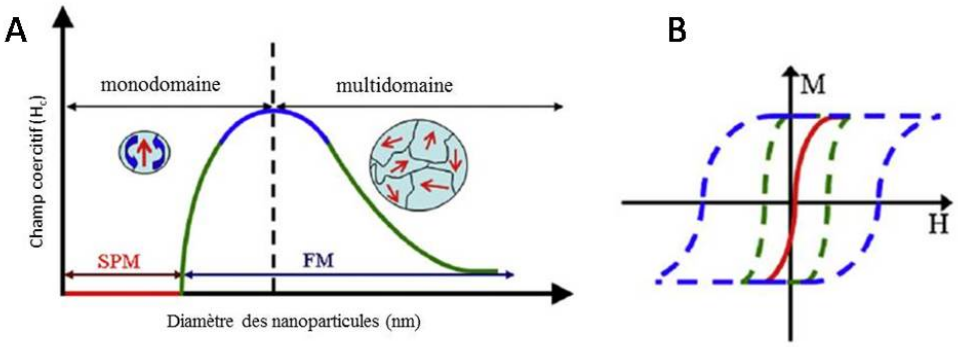


FIGURE 2.4 – Représentation (A) des différents domaines magnétiques (Super-ParaMagnétique en rouge, FerroMagnétique en vert) en fonction du diamètre du nanocristal magnétique et (B) les évolutions correspondantes de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

ractérisée par une substitution des quatre atomes des milieux de faces latérales (Figure 2.3) qui conduit à une alternance de couches de cobalt et platine dans la direction [001]. [102] Du fait de la différence de taille des atomes de platine et de cobalt, une distorsion de quelques pourcents du paramètre de maille c est obtenue conduisant à une structure tétragonale. Ce changement de symétrie induit une anisotropie magnétique uniaxiale qui leur confère une énergie d'anisotropie magnétocristalline très forte $4,9$ MJm^{-3} et une grande coercivité (10 kOe). Ainsi, ce matériau offre la possibilité, à l'échelle nanométrique, de dépasser la limite superparamagnétique [106, 107], en particulier pour une taille inférieure à 10 nm pour laquelle les NCs magnétiques sont monodomaines [108]. Au-delà de cette taille les NCs deviennent polydomaines magnétiques ce qui conduit à la formation de parois de domaine qui contribuent à diminuer l'énergie magnétique (Figure 2.4). [109]

Par conséquent, pour optimiser le comportement magnétique à l'échelle nanométrique, il est essentiel de contrôler à la fois la stoechiométrie, la phase cristalline et la taille des

NCs d'alliages. Or, il s'avère que les méthodes de synthèses colloïdales de ces nanoalliages conduisent généralement à la phase désordonnée A1 pour des températures entre 20 °C et 600 °C. Cela correspond à une structure hors équilibre à ces températures (Figure 2.3). Ainsi, habituellement, afin d'obtenir la phase thermodynamiquement stable ($L1_0$ ou $L1_2$ selon la composition), il est nécessaire de recuire au-delà de 600 °C afin de recristalliser la solution solide. [110] Or du fait de ces températures élevées, cette procédure de recuit peut induire des phénomènes de coalescence entrainant une augmentation de la taille des NCs, une modification de la forme et une altération de l'organisation. [110,111] En effet, les forces conduisant à la coalescence et au changement de morphologie sont dues à la minimisation d'énergie de surface par élimination d'interfaces (joints de grains, défauts,...). [110] Ainsi, éviter l'étape de recuit serait une percée technologique évidente dans l'élaboration de nanoparticules bien définies dans la structure $L1_0$ ou $L1_2$.

2.3.2 Synthèse et caractérisation de nanoalliages de Co_xPt_{100-x}

2.3.2.1 Synthèse par transfert de phase liquide-liquide

Une étude a été menée au laboratoire, sur la synthèse par TPLL de nanoalliages de Co_xPt_{100-x} à partir de deux précurseurs similaires, à savoir complexés par le même agent de transfert. Des nanoparticules de Co_xPt_{100-x} de 2 nm ont été synthétisées selon la procédure I [96]. Demortière et al ont montré, par différentes techniques (SDE, RBS, fluorescence-X), qu'il était possible de contrôler parfaitement la composition des nanoalliages en faisant varier la composition en sels métalliques. [96,97] D'autre part, ces nanoalliages cristallisent dans une structure cfc présentant la phase chimiquement désordonnée A_1 (Figure 2.5).

2.3.2.2 Synthèse polyol

Depuis une dizaine d'années, des méthodes monophasées ont été développées pour synthétiser des NCs métalliques et bimétalliques [72, 73], comme par exemple le procédé ■polyol■. Il s'agit d'un procédé haute température (typiquement $100 - 200$ °C) qui consiste dans l'utilisation d'un diol ou polyol (tel que l'éthylène glycol par exemple) à la fois comme solvant et comme agent réducteur. Ce processus à haute température permet souvent d'atteindre une meilleure cristallinité des nanoparticules et en particulier d'éviter la contamination au bore, souvent observée dans les NCs monométalliques, du fait de l'utilisation comme agent réducteur d'un borohydrure. [112] Dans la littérature, la synthèse de nanoalliages de CoPt par voie polyol se fait essentiellement à partir de précurseurs acetylacetonate de cobalt et de platine. [113] Toutefois, la difficulté à synthétiser un

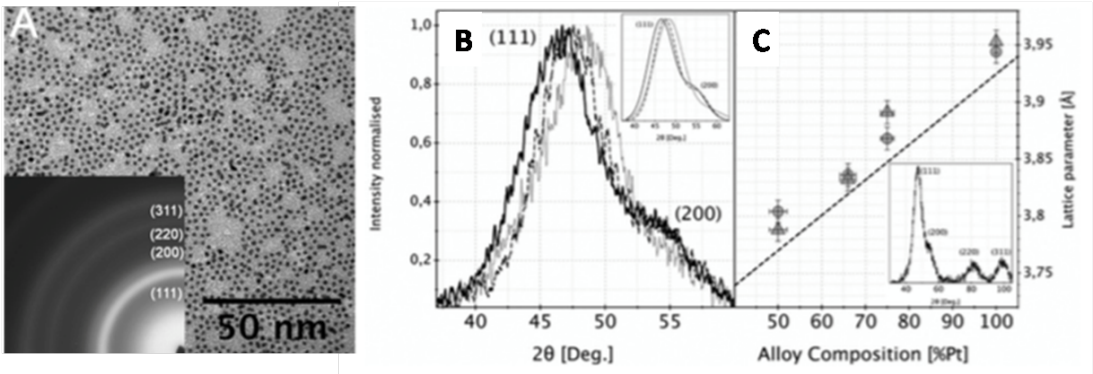


FIGURE 2.5 – Nanoparticules de Co_xPt_{100-x} synthétisées selon la procédure I (A) Image MET, (B) spectres DRX pour différentes compositions x=0 (trait plein), x=25 (trait pointillés), x=50 (trait points) En insert : ajustement gaussien, (C) Variation du paramètre de maille avec la composition de l'alliage en platine : données brutes (ligne en pointillés), calculé à partir des plans (111) (cercles) et des plans (220) (triangles) En insert : spectre XRD caractéristique de la structure fcc de CoPt. [96]

précurseur stable d'acétylacétonate de cobalt, contrairement au $Pt(acac)_2$ disponible commercialement, limite l'utilisation de la synthèse polyol. Au laboratoire, Dr Anh-Tu Ngo a développé une alternative originale en utilisant des précurseurs oléate. Celui de cobalt peut être obtenu facilement en adaptant la synthèse du $Fe(oleate)_2$. [114] Le précurseur de platine n'est pas disponible commercialement toutefois, à 100°C, l'acétylacétonate de platine réagit avec l'acide oleïque présent dans le milieu réactionnel pour former *in situ* un complexe stable d'acétate de platine. [115] Ainsi, la similarité des deux précurseurs lors de la réaction devrait favoriser le contrôle de la composition. Lors de la synthèse, les précurseurs $Co(oleate)_2$, $Pt(acac)_2$ ainsi que du 1,2 hexadecanediol sont solubilisés dans 10 ml d'octadécène (solvant à haute température d'ébullition) en présence d'oleylamine et d'acide oleïque dans un ballon trois cols avec un montage à reflux. Le mélange réactionnel est maintenu une heure sous agitation sous flux d'azote à température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à reflux (317 °C) pendant 30 min. La solution contenant les NCs est ensuite lavée plusieurs fois avec un mélange hexane, éthanol et acétone. Après centrifugation les NCs stabilisés par l'acide oleïque sont redispersés dans un solvant organique (chloroforme, hexane ou toluène).

La figure 2.6 montre des nanoalliages Co_xPt_{100-x} obtenus par le procédé polyol en considérant des rapports molaires en précurseurs cobalt/platine de 1,04/1,25 et 2,5/1,25 (Figure 2.6A et C) respectivement. Dans les deux cas, les images MET mettent en évidence la formation de NCs sphériques bien dispersés, de taille moyenne $2,9 \pm 0,4$ nm ($\sigma = 11\%$) et $2,5 \pm 0,4$ nm ($\sigma = 13\%$) respectivement. Les NCs apparaissent homogènes en taille, en forme et en contraste électronique ce qui semble indiquer l'absence de ségrégation. [111]

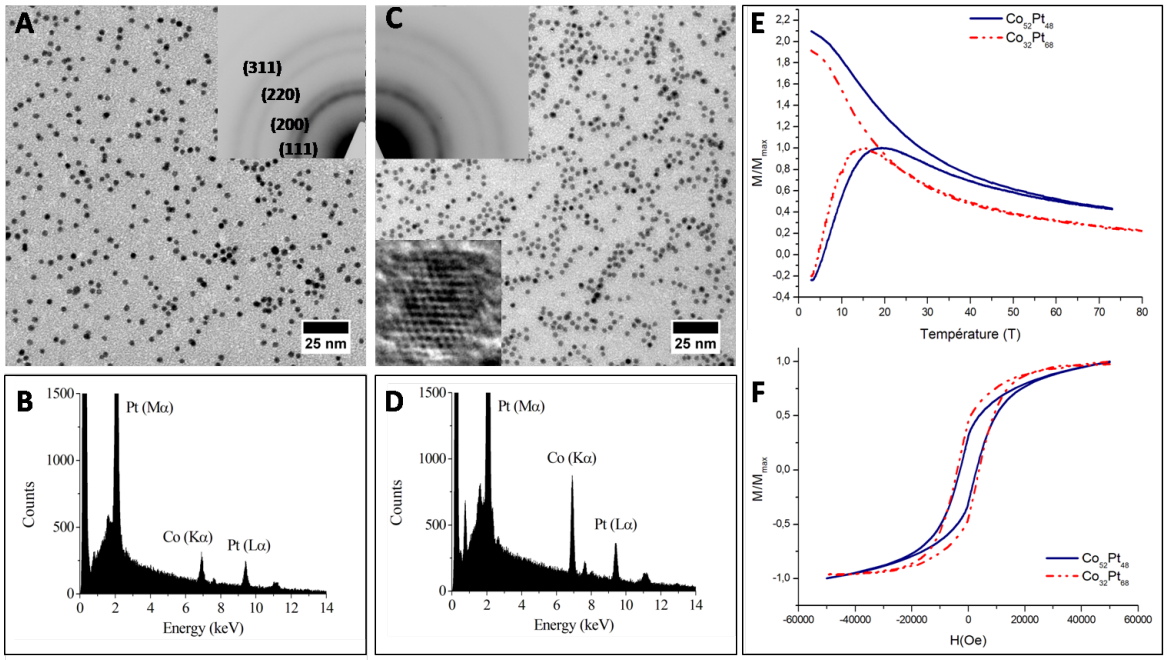


FIGURE 2.6 – Nanoparticules de Co_xPt_{100-x} synthétisées par la méthode polyol (A) Image MET de NCs de $Co_{32}Pt_{68}$, (B) spectre EDS correspondant, (C) Image MET de NCs de $Co_{52}Pt_{48}$, (D) spectre EDS correspondant. Courbes d'aimantation normalisées en fonction de (E) la température et (F) du champ appliqué pour les deux compositions

L'analyse SDE (Figure 2.6B et D) confirme la formation de solutions solides puisque des compositions homogènes de $Co_{32}Pt_{68}$ et de $Co_{52}Pt_{48}$ sont obtenues respectivement pour les deux rapports en précurseurs. Par ailleurs, les observations de MET-HR montrent que ces NCs sont facettés et cristallins. Les figures de diffraction électroniques, pour les deux compositions, correspondent à celles du platine [116]. Ceci rend compte de la formation d'alliages dans la phase A1 (structure cfc, chimiquement désordonnée) indépendamment de la composition. La réponse magnétique en fonction de la composition a été étudiée par magnétométrie (VSM) à 3 K. On a considéré des films micrométriques de nanoparticules déposées sur un substrat (Figure 2.6). Les courbes d'aimantations ont été enregistrées en fonction de la température lors du refroidissement de l'échantillon en absence (ZFC) et en présence d'un champ magnétique appliqué de 100 Oe (FC) (Figure 2.6E) mais également en fonction du champ appliqué à une température de 3K (Figure 2.6F). Les maximums des courbes ZFC correspondent à la température de blocage (T_B), température de transition entre l'état ferromagnétique (état bloqué des spins) et l'état superparamagnétique (spins fluctuent thermiquement). Cette température de blocage est reliée à l'énergie d'anisotropie magnétique $K_{eff}V$ du matériau selon la relation :

$$K_{eff}V = k_B T_B \ln(\frac{\tau}{\tau_0}) \tag{2.1}$$

avec τ le temps de relaxation correspondant au temps de mesure (300 s) et τ_0 de l'ordre de 10^{-10} s. K_{eff} correspond à la constante d'anisotropie effective qui dépend de différents facteurs tels que la surface, la forme, la nature du matériau, la cristallinité. Les mesures d'aimantation montrent des températures de blocage de 15 K et 19, 5 K pour le $Co_{32}Pt_{68}$ et le $Co_{52}Pt_{48}$ respectivement (Figure 2.6E). Étant données la méthode de synthèse identique et les tailles similaires pour les deux échantillons, cette augmentation de la température de blocage est directement reliée au changement de composition. Les nanoalliages plus riches en cobalt (magnétique) sont caractérisés par une énergie magnétique plus grande. En revanche, on remarque que la température d'irréversibilité (température pour laquelle les courbes ZFC et FC ne sont plus confondues) est très grande dans le cas du $Co_{52}Pt_{48}$. Par ailleurs, sa courbe ZFC est plus large que celle du $Co_{32}Pt_{68}$. Ceci rend compte d'une polydispersité au sein de l'échantillon (taille, composition, ou cristallinité). Le comportement hystérétique à 3 K rend compte d'un état bloqué à cette température. On peut voir que le champ coercitif est de 4000 Oe et 2900 Oe respectivement pour les deux compositions (Figure 2.6F). Par ailleurs l'approche à saturation est plus lente pour le $Co_{52}Pt_{48}$. Ces résultats sont cohérents avec la polydispersité observée macroscopiquement par la ZFC bien qu'aucune polydispersité n'ait été observée tant par SDE (composition) que par MET (taille).

2.3.3 Transition cristalline dans les nanoalliages de Co_xPt_{100-x}

2.3.3.1 Cas du $Co_{50}Pt_{50}$

D'un point de vu magnétique, les nanoalliages de Co_xPt_{100-x} ordonnés chimiquement sont les plus intéressants, en particulier à la composition équimolaire. Or, les NCs obtenus par la synthèse polyol sont dans la phase désordonnée chimiquement. Un traitement thermique s'avère donc nécessaire pour obtenir la transition vers une phase ordonnée. D'après le diagramme de phase du Co_xPt_{100-x} massif, les températures de transition entre la phase désordonnée (A1) vers les phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ sont respectivement de 825 °C et 750 °C. Toutefois, comme je l'ai mentionné dans le cas du PdPt, la diminution de taille à l'échelle nanométrique conduit à des modifications des conditions d'équilibre. En particulier, il a été montré que les températures de fusion de NCs d'or diminuent avec la taille des objets. [117] Ainsi, des températures de transitions plus faibles que celles du massif sont attendues. [118] Un protocole de recuit avec montée et descente en température contrôlées a été mis au point (Figure 2.7B). Afin d'éviter toute oxydation, le traitement thermique a été réalisé dans un four sous atmosphère d'azote. Nous avons considéré une montée en température rapide (1, 9 °C/min) jusqu'à 700 °C puis un plateau d'une heure. En revanche, afin de favoriser la recristallisation de manière ordonnée il est nécessaire

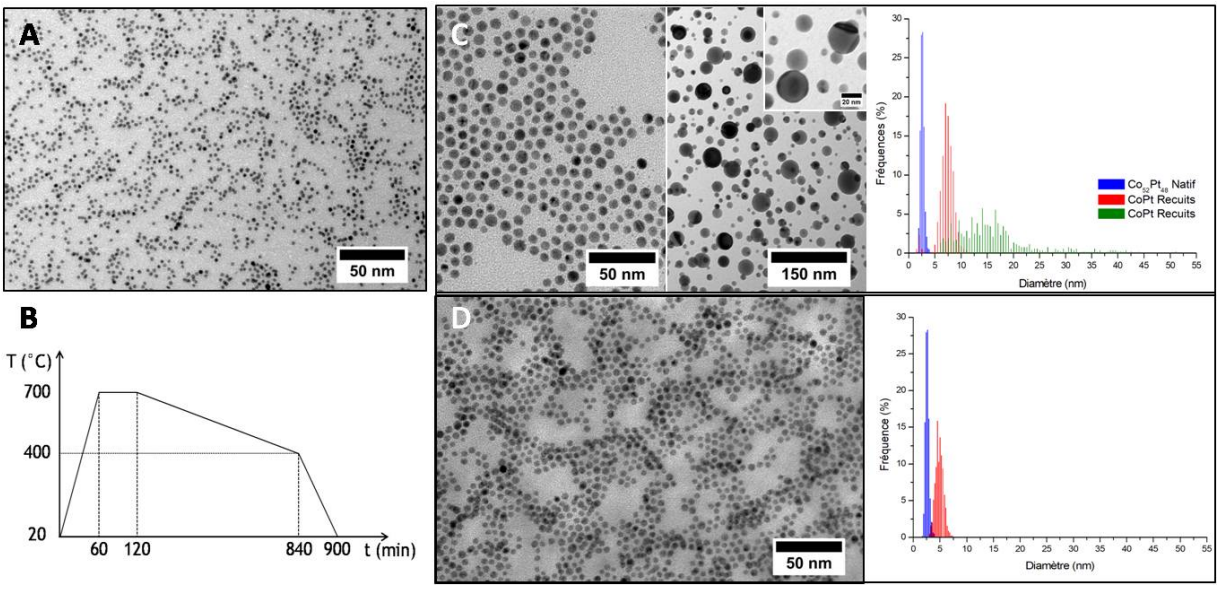


FIGURE 2.7 – Nanoparticules de $Co_{52}Pt_{48}$ synthétisées selon la procédure polyol (A). Schéma du processus de recuit (B). Nanocristaux d'alliage obtenus après recuit sur une grille de microscopie (C) et entre deux couches de carbone amorphe (D). Images MET et histogrammes de tailles

de ralentir considérablement la descente en température ($0,4$ °C/min) jusqu'à 400 °C. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante selon une rampe plus rapide.

Les NCs obtenus après ce traitement thermique sont caractérisés par des tailles plus grosses (jusqu'à 50 nm) que les NCs natifs (Figure 2.7C). D'autre part les analyses SDE mettent en évidence une composition hétérogène dont la teneur atomique en cobalt varie entre 25% et 68%. Dans une étude similaire, sur des nanoalliages de CoPt non stabilisés, Alloyeau et al. ont montré que les grosses nanoparticules avaient une composition plus riche en cobalt. Ceci s'explique par la différence de vitesse de diffusion des deux métaux. [119] Par ailleurs, la variation de taille et de composition a été expliquée par un phénomène de mûrissement d'Ostwald. [120]

Par la suite, des nanocristaux de composition $CoPt_2$ ont été considérés de manière à diminuer la teneur en Co et ainsi limiter les effets de diffusion du Co conduisant à la ségrégation et à la coalescence.

2.3.3.2 Nanoalliages de $CoPt_2$

Pour comparer avec les NCs de $2,9 \pm 0,4$ nm ($\sigma = 11\%$) préparés par le procédé polyol, des nanoalliages de $2,2$ nm ($\sigma = 12\%$) et de composition moyenne $Co_{34}Pt_{66}$ ont été synthétisés par la méthode TPLL (Figure 2.5). Cette synthèse TPLL a été reprise par

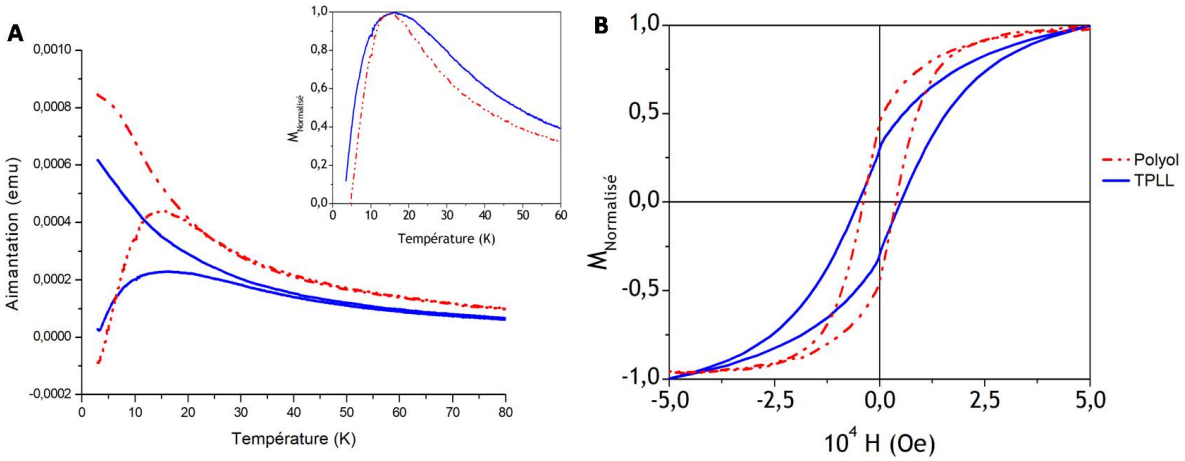


FIGURE 2.8 – Courbes d'aimantation en fonction de (A) la température et (B) du champ appliqué des NCs de $Co_{30}Pt_{70}$ obtenus par la méthode polyol (rouge) et la méthode par TPLL (bleu).

Farid Kameche (doctorant 2012-2015) avec l'apport d'un stagiaire universitaire (Jiresse ZEREN-L3).

Les mesures d'aimantation en fonction de la température (ZFC) montrent des températures de blocage de 15 K identiques pour les deux échantillons (Figure 2.8A). Ce résultat peut paraître inattendu compte-tenu des tailles différentes des NCs. Toutefois, en tenant compte de la température de blocage et de la taille moyenne, on peut à partir de l'équation (2.1) estimer l'énergie d'anisotropie magnétique effective par unité de volume K_{eff}. Celle des NCs de $2,9$ nm (polyol) est de 57 kJm^{-3} et celle des $2,2$ nm (TPLL) est de 130 kJm^{-3}. Ces valeurs sont très basses comparées à celles de l'alliage massif dans la phase $L1_2$. Cependant, il existe une différence significative entre les deux valeurs obtenues pour les deux échantillons dans la phase A1. Cela est principalement dû à la contribution de l'effet de surface. Ce comportement est extrêmement important autour de 2 nm, où 70% des atomes sont situés à la surface. L'énergie magnétique étant due à la fois à l'anisotropie de volume (K_v) et à l'anisotropie de surface (K_s) la contribution de cette dernière augmente lorsque la taille diminue. La forte influence des atomes de surface, qui ont une coordination plus faible que les atomes de cœur, induit une modification importante de l'énergie d'anisotropie magnétique. D'autre part, cet effet peut être renforcé par l'agent passivant à la surface. [121] Dans la synthèse par TPLL l'agent passivant est l'octylamine alors qu'il s'agit d'acide oléïque dans le cas de la synthèse polyol. Il serait très intéressant par la suite, de caractériser par Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS) l'état de la surface pour les deux échantillons. Par ailleurs, il convient de noter que la forme de la courbe ZFC dépend de la nature des nanoalliages. La courbe ZFC est beaucoup plus large et la température d'irréversibilité plus grande pour les NCs

synthétisés par la méthode TPLL. Ces observations rendent compte toutes les deux d'une polydispersité au sein de l'échantillon (taille, composition ou cristallinité). Les compositions et polydispersités de taille étant similaires pour les deux échantillons, ces différences peuvent être dues à une distribution plus grande de la cristallinité des NCs synthétisés par TPLL comparativement au procédé polyol qui a lieu à température élevée, ce qui est connu pour favoriser une meilleure cristallinité. En effet, les matériaux amorphes ou quasi-amorphes ont une anisotropie magnétique différente de ceux cristallisés, ce qui pourrait expliquer la plus grande distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique. Ceci est confirmé par la courbe d'hystérésis mesurée à 3K (Figure 2.8B). La coercivité à 3K est plus élevée pour $CoPt_{LLPT}$ que pour $CoPt_{polyol}$ (respectivement 5000 Oe et 4000 Oe), ce qui est compatible avec une anisotropie magnétique plus élevée. En effet, la coercivité augmente avec K_{eff}. [122] Cependant, la rémanence réduite, Mr/Ms, est inférieure pour $CoPt_{LLPT}$ ce qui est surprenant si l'on ne prend en compte que la valeur d'anisotropie. En revanche, ceci s'explique en considérant une population plus grande de matériaux amorphes ou quasi-amorphes, qui sont des aimants plus mous que ceux à structure cristalline. Il convient également de noter que, pour $CoPt_{LLPT}$, certaines nanoparticules sont toujours dans l'état superparamagnétique même à 3K en raison de la plus grande distribution d'anisotropie. Cela explique également le fait que l'aimantation à saturation n'est pas atteinte même à 5 T par rapport au $CoPt_{Polyol}$.

Ainsi, les NCs cfc de CoPt dans la phase A1 désordonnée présentent une faible anisotropie magnétocristalline et des propriétés magnétiques douces. Par conséquent, un recuit à haute température est nécessaire (environ 685 °C dans la phase massive) afin d'aller vers la phase ordonnée cfc $L1_2$.

2.3.3.3 Effet de la nanocristallinité sur la mise en ordre du $Co_{30}Pt_{70}$

Afin d'étudier la mise en ordre pendant le traitement thermique, des études *in situ* ont été effectuées par Microscopie Électronique Haute-Résolution au Center for functional nanomaterials du Brookhaven National Laboratory en collaboration avec le Pr. Eli Sutter et Dr. Marco Cordeiro. Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, les NCs à 300 °C présentent des réflexions correspondant à la phase désordonnée A1 (Figure 2.9A1 et A2). Le début de mise en ordre apparait à partir de 400 °C pour se poursuivre jusqu'à 680 °C (Figure 2.9B1 et B2). La grande différence de comportement entre les deux échantillons est la présence de coalescence par la synthèse TPLL. Ceci s'explique par la présence d'octylamine comme agent passivant qui ne résiste pas aux fortes températures alors que l'acide oléïque et l'oleylamine, utilisées lors de la synthèse polyol, sont caractérisées par une température d'ébullition élevée. Par ailleurs, l'accroche de l'amine étant moins forte

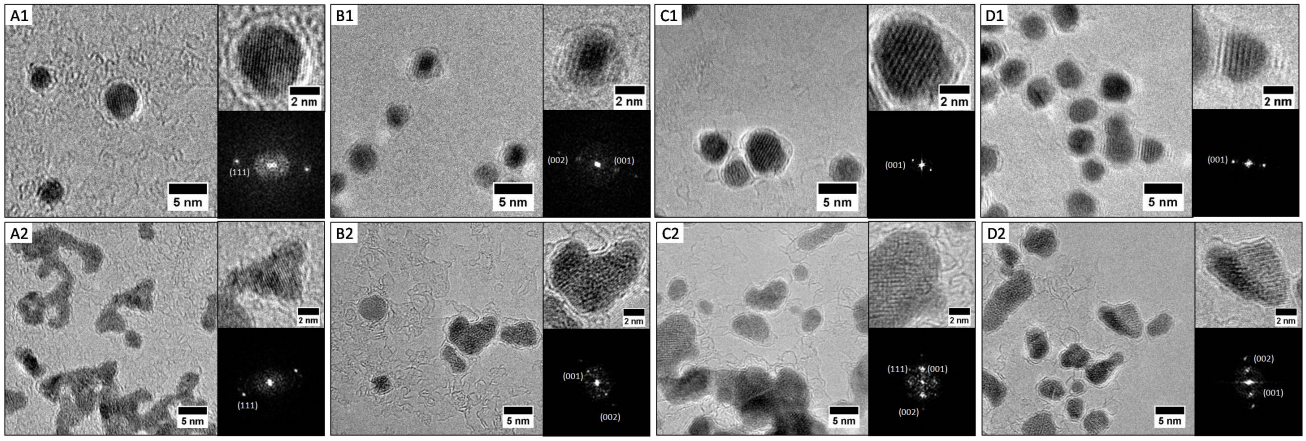


FIGURE 2.9 – Images MET-HR de nanocristaux de $CoPt_2$ obtenus par la synthèse polyol (index 1) et TPLL (index 2) lors du recuit *in situ* à (Ax) 300 °C, (Bx) 400 °C, (Cx) 520 °C et (Dx) 680 °C.

que celle de l'acide carboxylique, on peut naturellement penser que la stabilisation dans la synthèse polyol est plus efficace, ce qui prévient la coalescence. Afin d'aller plus loin dans la comparaison des transitions de mise en ordre chimique pour les deux NCs obtenus selon les deux méthodes de synthèse, nous avons essayé d'estimer l'efficacité de mise en ordre par une pseudo-statistique (Figure 2.10). Nous avons regardé un nombre conséquent de NCs et estimé le pourcentage de mise en ordre en considérant les TF des images MET-HR. Il est important de soulever que malgré le nombre important de NCs considérés beaucoup d'entre eux ne sont pas exploitables car ils ne vérifient pas les conditions de Bragg. En effet, selon l'orientation des NCs sous le faisceau incident, les différents plans atomiques seront (ou pas) observables. On peut toutefois remarquer que dans le cas des NCs synthétisés par TPLL, le pourcentage de NCs exploitables est significativement plus grand que pour les NCs polyols. Ceci est cohérent avec les observations magnétiques qui ont mis en évidence une distribution plus grande de cristallinité des NCs synthétisés par TPLL, qui sont plus polycristallins que leurs homologues polyol. En effet, un NC polycristallin aura une probabilité plus grande qu'une de ses parties cristallines vérifie la condition de Bragg, contrairement à un NC monocristallin pour lequel les orientations sont plus limitées. Effectuer une statistique en considérant une méthode aussi locale que la Microscopie Haute-Résolution est un peu hasardeuse et on ne peut complètement se satisfaire de ces résultats. Aussi, il conviendrait d'étudier par diffraction des rayons-X la structure sur l'ensemble de l'échantillon pour être plus précis. Cela pourra être fait par exemple avec les NCs dans un capillaire en utilisant une anode tournante (DRX P-A. Albouy, Orsay).

Toutefois, lorsque l'on trace l'évolution du pourcentage de NCs ordonnés dans la phase

	300°	400°	550°C	680°C
NCs étudiés	517	557	259	107
	1542	1896	1015	612
% de NCs exploitables	9,9	18,1	38,2	28
	10,4	8,5	18,8	12,6
d(hkl)	2,28	3,6	3,84	3,63
	2,14	3,85	3,86	3,9
Phase A1 (%)	100	97	79	87
	100	83	59	43
Phase $L1_2$ (%)	0	3	21	13
	0	17	41	57

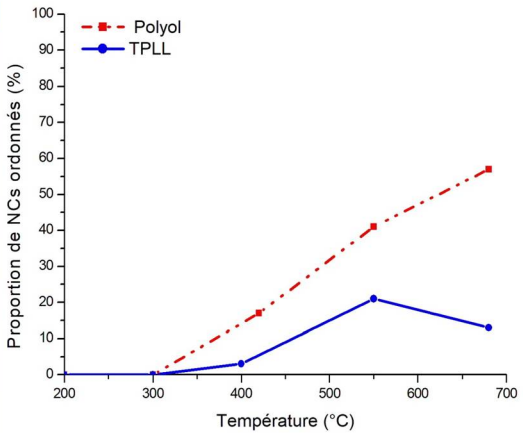


FIGURE 2.10 – Statistique sur l'évolution structurale lors du recuit *in situ* de Nanocristaux $CoPt_2$ synthétisés par TPLL (bleu) et voie polyol (rouge). Évolution du pourcentage de nanocristaux ordonnés chimiquement dans la phase $L1_2$ en fonction de la température de recuit.

$L1_2$ en fonction de la température de recuit on observe clairement une différence de comportement. La transition, linéaire, est beaucoup plus rapide et efficace pour les NCs polyols. Dans le cas des NCs par TPLL, il apparait deux étapes dans la mise en ordre chimique. Une première étape d'amorçage lente entre 300 °C et 400 °C puis une évolution rapide de même amplitude que celle observée pour les NCs polyols (Figure 2.10). Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence d'évolution. La première pourrait être due à un effet de taille. Comme je l'ai mentionné plus haut la nature des agents passivants conduit à des stabilités différentes face au recuit. Ceci explique la présence de NCs par TPLL coalescés et donc plus gros. Or la taille influence la température à partir de laquelle la mise en ordre apparait. [123] Cet effet pourrait expliquer la lente évolution entre 300 °C et 400 °C en revanche, l'évolution devrait être linéaire telle qu'observée pour les NCs polyols. Le fait que le taux de transition augmente fortement à partir de 400 °C montre qu'un autre effet est à prendre en compte. En particulier, il a été montré des différences de distribution de la nanocristallinité selon les deux voies de synthèses. Des études, tant théoriques qu'expérimentales, ont montré par diffraction des rayons-X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS), que la mise en ordre pouvait se faire en plusieurs étapes selon la nanocristallinité. [118, 124] En effet, il a été mis en évidence qu'un NC polycristallin devait subir une transition morphologique vers un NC monocristallin désordonné chimiquement avant que la mise en ordre ne soit amorcée. Ainsi on peut raisonnablement penser que dans le cas de la synthèse polyol, les NCs de petites tailles et monocristallins transiteront de manière plus rapide et plus efficace que les NCs par TPLL. D'une part, ces derniers sont plus gros du fait de la coalescence ce qui nécessite une plus grande énergie thermique d'autre part, une partie de l'énergie thermique sera consommée pour induire une re-cristallisation. Il

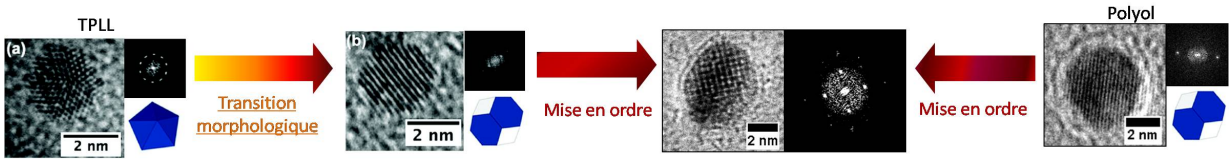


FIGURE 2.11 – Représentation schématique des processus de mise en ordre selon la méthode de synthèse.

faut noter aussi qu'une des conséquences de la coalescence est la formation de joint de grains qui renforce l'effet de polycristallinité. Quand les NCs sont monocristallins, alors la mise en ordre chimique pourra se faire dans une seconde étape, à partir de 400 °C, avec la même efficacité que la synthèse polyol. Par ailleurs, cette évolution, similaire pour les deux échantillons après 400 °C, montre que l'effet de nanocristallinité est prépondérante sur l'effet de taille dans la mise en ordre chimique.

Conclusion

L'élaboration raisonnée de NCs bimétalliques reste d'un intérêt majeur. L'association de deux métaux présente des avantages tant dans la diversité de structures qui peuvent être obtenues à l'échelle nanométrique que par les propriétés spécifiques qui en découlent. Ainsi, en partant des conditions de synthèses des NCs mono-atomiques (chapitre 1), j'ai montré qu'il était possible d'obtenir des nanoalliages dérivés du platine, de taille et composition contrôlées. Un tel contrôle passe en particulier par le choix et la nature des précurseurs qui permettent d'accorder les potentiels de réduction et donc les taux de réduction tout en maîtrisant l'état de surface des germes croissants afin d'obtenir des alliages sur toute la gamme de composition. Par ailleurs la méthode de synthèse joue également un rôle important. Par exemple, il a été mis en évidence, qu'une synthèse à haute température (polyol) permet la stabilisation de la structure cfc des nanoalliages natifs de Co_xPt_{1-x} tandis que la synthèse par chimie douce donne principalement une structure polycristalline voire amorphe. Cette différence de cristallinité selon les deux méthodes de synthèse a montré une forte influence tant d'un point de vue magnétique que dans la transition de phase ordre / désordre. Le contrôle de la nanocristallinité conduit en effet à une diminution significative de la température de mise en ordre chimique (à partir de 400 °C) qui permet de limiter la coalescence souvent observée lors de traitements thermiques. En ce qui concerne le contrôle de morphologie, en revanche, celui-ci constitue encore un défi pour les nanoalliages comparativement aux NCs métalliques de platine purs. Ceci est en partie dû aux changements dans la structure électronique lors de l'association de deux métaux et qui peuvent favoriser des configurations différentes et qui peuvent rendre le

contrôle de l'état de surface plus difficile.

D'un point de vue catalytique, le platine et le palladium sont largement utilisés du fait de leur réactivité exceptionnelle. Toutefois, leur ressources naturelles limitées rendent ces métaux coûteux ce qui constitue une réelle limitation à leur utilisation. Aussi, l'un des défis sociétaux actuels réside dans la synthèse de nouveaux nanocatalyseurs performants, sélectifs, stables et peu chers. Dans ce contexte, les NCs de cobalt et ses dérivés peuvent constituer des matériaux attrayants. Toutefois, l'émergence de propriétés électroniques et chimiques spécifiques nécessite toujours l'élaboration contrôlée des nanocristaux en terme de forme, taille, phase et composition. Afin de continuer dans cette voie, la méthode de synthèse à deux constituants, présentée au chapitre 1, a été utilisée pour élaborer des NCs métalliques magnétiques de cobalt qui présentent un intérêt tant en catalyse qu'en magnétisme.

Publications associées au chapitre 2

Platinum and Platinum based nanoalloys synthesized by wet chemistry C. Salzemann, F. Kameche, A.T. Ngo, P. Andreazza, M. Calatayud, C. Petit. C ; *Faraday Discussion*, **2015**, 181, 19

Abstract : *Platinum nanocrystals and their derivatives with palladium and cobalt are of fundamental interest due to their wide field of application in chemistry and physics. Their properties are strongly dependent on their shape and composition. However the chemical route is far from allowing control of both shape and composition. In this paper, we show both experimentally and theoretically the important role of the interaction of small adsorbed molecules on the shape but also on the composition. This has been studied by comparing the case of pure palladium and platinum nanocrystals and the case of PtPd and PtCo nanoalloys synthesized by the liquid-liquid phase transfer method.*

Role of the nanocrystallinity on the chemical ordering of Co_xPt_{100-x} nanocrystals synthesized by wet chemistry F. Kameche, A.T. Ngo, C. Salzemann, M. Cordeiro, E. Sutter, C. Petit ; *Phys. Chem. Chem, Phys*, **2015**, 17, 28162

Abstract : Co_xPt_{100-x} *nanoalloys have been synthesized by two different chemical processes either at high or at low temperature. Their physical properties and the order/disorder phase transition induced by annealing have been investigated depending on the route of synthesis. It is demonstrated that the chemical synthesis at high temperature allows stabilization of the fcc structure of the native nanoalloys while the soft chemical approach yields mainly poly or non crystalline structure. As a result the approach of the order/disorder phase transition is strongly modified as observed by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) studies performed during in situ annealing of the different nanoalloys. The control of the nanocrystallinity leads to significant decrease in the chemical ordering temperature as the ordered structure is observed at temperatures as low as* 420 °C. *This in turn preserves the individual nanocrystals and prevents their coalescence usually observed during the annealing necessary for the transition to an ordered phase.*

Chapitre 3

Synthèse monotope de nanocristaux à forte anisotropie magnétique

Le développement de nouveaux catalyseurs peu chers mais aussi efficaces que le platine constitue un enjeu sociétal majeur. Si les nanocristaux bimétalliques représentent une classe de matériau intéressante, considérer des catalyseurs à base de métaux de transitions tels que le fer, nickel ou cobalt permettrait d'aller encore plus loin en s'affranchissant du platine. Récemment, des chercheurs du CEA ont montré que le cobalt pouvait être une solution prometteuse pour la réaction de production d'hydrogène. [125] Ses propriétés catalytiques sont également utilisées pour produire des hydrocarbures à partir de gaz de synthèse (CO et H_2) par la synthèse Fischer-Tropsch. Ce procédé constitue une alternative permettant de réduire la part du pétrole dans le bouquet énergétique. [126] Indépendamment de ses propriétés catalytiques, le cobalt est avant tout un matériau ferromagnétique. Le cobalt massif existe sous deux formes allotropiques qui ont une influence sur les propriétés magnétiques. [127] À haute température (supérieure à 400 °C) il adopte une structure cubique caractérisée par trois axes de facile aimantation (diagonales du cube). La structure thermodynamiquement stable à la température ambiante est quant à elle hexagonale. Cette dernière est caractérisée par une anisotropie uniaxiale (un seul axe de facile aimantation) qui lui confère une anisotropie magnétique élevée et en fait un candidat intéressant pour les applications magnétiques. Toutefois, les synthèses chimiques de nanoparticules de cobalt conduisent généralement à une structure cubique, bien que thermodynamiquement défavorisée à température ambiante. Ceci résulte d'un effet de taille des objets. Un des enjeux est donc de synthétiser des NCs de cobalt de taille et cristallinité contrôlées. Pour cela, le système simple présenté au chapitre 1, constitué d'un précurseur métallo-organique solubilisé dans l'oleylamine, a été considéré.

3.1 Nanocristaux de cobalt à forte anisotropie magnétocristalline

3.1.1 Synthèse

Le complexe Chlorotris(triphenylphosphine)cobalt $[CoCl(PPh_3)_3]$ dont l'atome de cobalt est de degré d'oxydation (I) avec des ligands phosphines et un chlore (Cl^-) [128] présente plusieurs avantages par rapport aux autres précurseurs métallo-organiques. Sa synthèse peut être réalisée à très grande échelle, en utilisant des outils peu coûteux et faciles à utiliser. De plus, ce complexe est assez stable à l'état solide et peut être synthétisé et manipulé facilement. Il est particulièrement utilisé pour ses propriétés catalytiques en phase homogène. [129] Bien que disponible commercialement, ce précurseur a été synthétisé par le groupe MACO de l'IPCM (Dr. Marc Petit - Sorbonne Université). Cela a permis de travailler avec un précurseur pur et plus stable. Le cobalt étant fortement oxydable, la synthèse a été faite dans une boite-à-gants, sous un flux d'azote. Le mélange est chauffé à une température de 190 °C selon une rampe en température de 5 °C/min. Au bout d'une heure de chauffage, le mélange réactionnel est retiré du bain chauffant et laissé une nuit pour refroidir. Après lavage à l'éthanol, des nanocristaux de cobalt de $9,2$ nm sont obtenus avec une polydispersité de 6% (Figure 3.1A). La diffraction électronique sur un ensemble de NCs met en évidence deux triplets de réflexions caractéristiques du cobalt de structure hexagonale compacte (Figure 3.1B). Les images MET-HR montrent que ces NCs sont monocristallins et la transformée de Fourier de l'image confirme la structure hc (Figure 3.1C et D). Ces résultats obtenus avec Lynda Meziane ont fait l'objet d'un dépôt de brevet. [130]

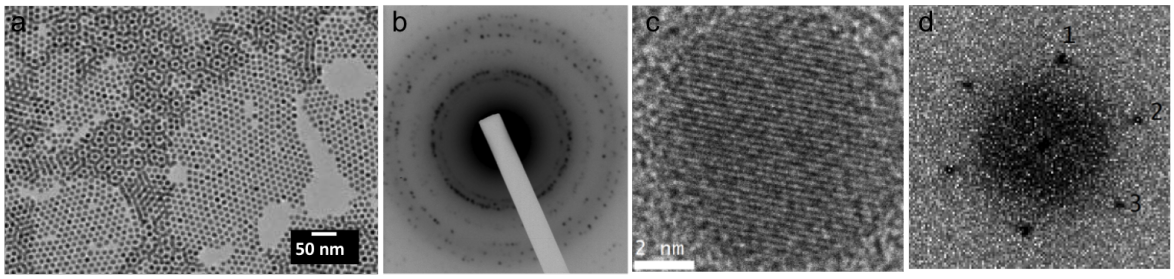


FIGURE 3.1 – Image MET de nanoparticules de cobalt de $9,2$ nm (6%) auto-organisées (A), diffraction électronique d'un ensemble de NCs (B) Image MET-Haute Résolution d'un NC de Co (C) et la transformée de Fourier correspondante (D).

Dans le but d'ajuster la forme et la taille des NCs de cobalt nous avons fait varier des paramètres simples tels que la concentration et le temps de réaction. La diminution de la concentration en précurseur d'un facteur deux à la même température (190 °C) conduit

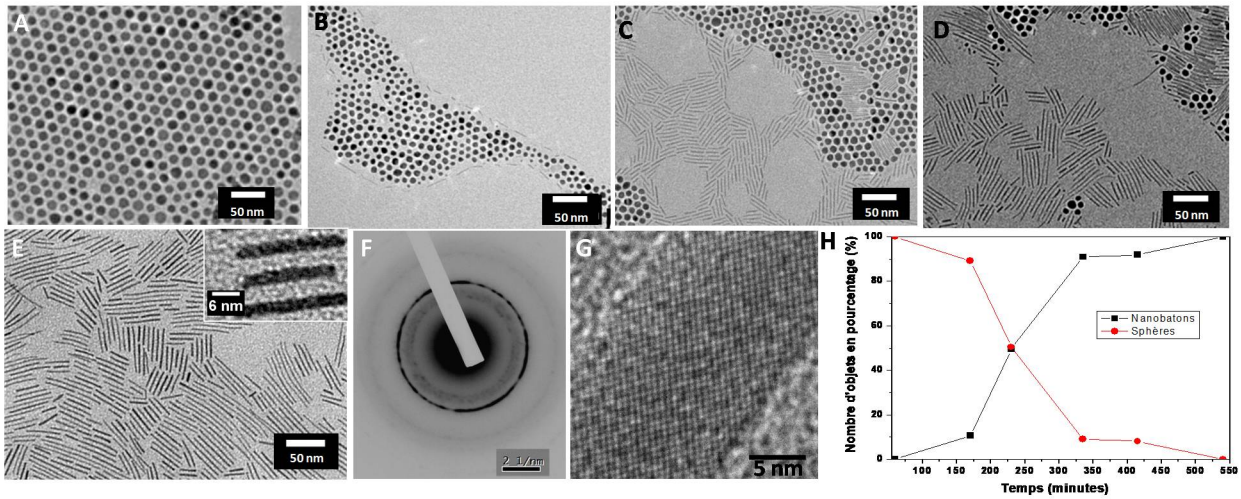


FIGURE 3.2 – Transition morphologique des (A) nanosphères de cobalt au cours du temps (B) 170 min, (C) 230 min, (D) 415 min. (E) nanobâtons de cobalt après 540 min de réaction (F) diffraction électronique, (G) image MET-haute résolution d'un nanobâton. (H) Évolution des deux populations au cours du temps.

au bout d'une heure, à la formation de NCs de cobalt hc de $7,8$ nm de faible dispersion (6%). En revanche, de manière surprenante, l'augmentation de la concentration (d'un facteur 2) n'a pas permis la formation de NCs plus gros, ce qui suggère que, dans de telles conditions (température et temps de réaction), une taille d'équilibre est atteinte. Aussi, une voie serait de considérer un temps de réaction plus long afin d'induire du mûrissement d'Ostwald. Il s'avère qu'allonger le temps de réaction a un effet considérable sur la morphologie.

3.1.2 Transition morphologique des nanocristaux de cobalt

La réaction a été maintenue à une température de 190 °C pendant 9 h. Des prélèvements ont été effectués au cours du temps et les NCs ont été extraits par lavage à l'éthanol. À partir de 170 min, on observe l'apparition de nanobâtons (Figure 3.2 B) dont la population augmente au cours du temps concomitamment à celle des nanocristaux sphériques qui diminue (Figure 3.2). Par ailleurs, on observe une diminution de la taille des sphères (de 9,2 à $7,7$ nm) et une augmentation de la polydispersité (de 6 à 18%). Au bout de 9 h, une population unique de nanobâtons de rapport d'aspect $R_{Longueur/largeur} = 11$ est obtenue. Les caractérisations structurales mettent en évidence une structure hexagonale compacte similaire à celle observée pour les sphères.

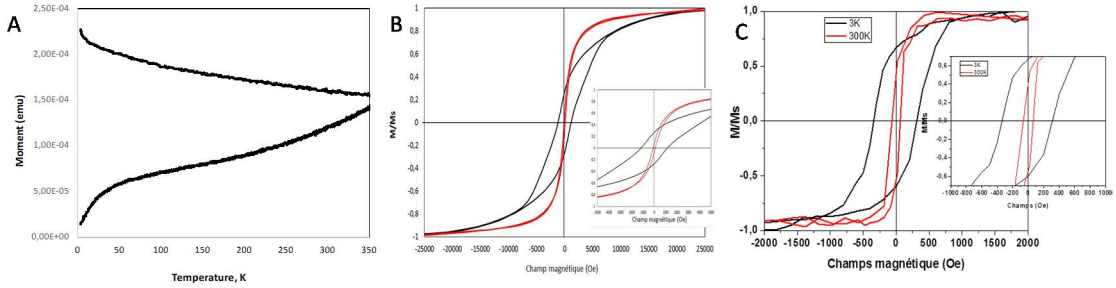


FIGURE 3.3 – Courbes d'aimantation (A) en fonction de la température (100 Oe) (B) en fonction du champ appliqué (M/Ms vs H) à 3 K (noire) et à 300 K (rouge) des NCs sphériques de Cobalt de $9,2$ nm isolées (immobilisées dans une matrice époxy) et des nanobâtons (C)

3.1.3 Caractérisations magnétiques

D'un point de vue magnétique, l'anisotropie magnétique du cobalt massif de structure hexagonale compacte (hc) est $K = 0,41$ MJm^{-3}. Pour un nanocristal sphérique, il est possible de calculer le diamètre superparamagnétique, au-delà duquel les NCs seront ferromagnétiques, selon la relation :

$$D_{cr}^{spm} = (\frac{6}{\pi} V_{cr}^{spm})^{\frac{1}{3}} \tag{3.1}$$

avec $V_{cr}^{spm} = (\frac{25 k_b T}{K})$, le volume critique de la particule à température ambiante.

Le diamètre critique superparamagnétique des nanocristaux de cobalt hc ainsi calculé est de 8 nm. Ainsi, nos NCs hc de cobalt de $9,2$ nm de diamètre devraient être ferromagnétiques à température ambiante. Afin de les caractériser magnétiquement, l'aimantation en fonction de la température a été mesurée en considérant les NCs dispersés dans une résine. Les estimations précédentes supposent que les particules sont sphériques et que le temps de mesure est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de Néel des nanocristaux magnétiques, ce qui est le cas pour les mesures par magnétométrie VSM ou SQUID.

Les courbes ZFC enregistrées sous un champ appliqué de 100 Oe ne montrent pas de température de blocage ce qui rend compte d'un comportement ferromagnétique à une température de 350 K. Dans la mesure où les interactions sont négligeables et pour un magnétomètre de type VSM, on peut estimer à partir de l'équation (2.1) une valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique effective par unité de volume K_{eff}. Pour les particules de $9,2$ nm, cela conduit avec T_B= 350 K à une valeur minimale de $K_{eff} \approx 0,35$ MJm^{-3} proche de la valeur du cobalt massif de structure hc. L'aimantation en fonction du champ appliqué montre un comportement hystérétique aussi bien à 3 K qu'à 300 K. À 3 K, la saturation magnétique, Ms, est atteinte à $1,8$ T et le champ coercitif (Hc) est élevé (1200 Oe à 3 K) mais proche des valeurs rapportées dans la littérature. [131] La rémanence réduite,

Mr/Ms est de 0,3, en accord avec la valeur théorique pour des particules d'anisotropie uniaxiale (cas du Co hc) de 0,5 (celle des particules de structure cubique est de 0,83). La légère différence peut résulter des effets de surface ou des perturbations de surface liées à la matrice époxy. À 300 K, comme attendu il y a une forte diminution du champ coercitif (Hc = 80 Oe) et de la rémanence réduite Mr/Ms = 0,05. Ceci s'explique par la taille des NCs, proche du diamètre critique (Figure 2.4). Toutefois, ces expériences confirment le caractère ferromagnétique de nos NCs et cela même au voisinage de la température ambiante.

Les nanobâtons ont également été caractérisés d'un point de vue magnétique (Figure 3.3 C). La courbe ZFC ne présente pas de température de blocage et les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué montrent un comportement hystérétique. Les champs coercitifs de 380 Oe et 60 Oe à 3 K et 300 K respectivement sont plus faibles que ceux des NCs sphériques, du fait du nombre plus petits d'atomes dans les nanobâtons (quatre fois moins que dans une nanosphère). En revanche, l'anisotropie de forme des nanobâtons conduit à des valeurs de la rémanence réduite supérieures (0,84 à 3 K et 0,50 à 300 K) à celles mesurées pour les nanocristaux sphériques. Ainsi, les mesures magnétiques mettent en évidence, une fois de plus, le caractère ferromagnétique des NCs de cobalt et confirment la caractérisation structurale hc des nanobâtons.

Il est important de remarquer que les synthèses chimiques conduisent généralement à la formation de NCs de cobalt de structure cubique (cfc ou ε). [132–136] La formation de NCs hc nécessite des conditions plus drastiques ou des traitements thermiques. [133, 137] Or c'est la première fois qu'une synthèse conduit à des NCs hc en une étape. Cette approche utilisant un simple mélange d'un complexe facilement accessible et stable avec de l'oleylamine a été une réelle avancée dans la synthèse des NCs de cobalt. Cependant, cela soulève des questions sur leur mécanisme de formation et en particulier sur le rôle exact de l'oleylamine, seul composant susceptible de réduire le complexe de cobalt. D'autre part, le processus de réduction mis en jeu dans la formation de cobalt (0) n'est pas clair.

3.2 Mécanisme réactionnel

3.2.1 Rôle de l'oleylamine

Dans la littérature l'oleylamine est souvent utilisée dans la synthèse de NCs et elle joue à tour de rôle celui de solvant, d'agent passivant et/ou de réducteur. [56] Afin de mieux comprendre le rôle que peuvent avoir les diverses fonctions chimiques de l'oleylamine (fonction amine et alcène) dans notre processus de réaction, des synthèses ont été réalisées (dans les mêmes conditions de température et de concentrations des réactifs) en

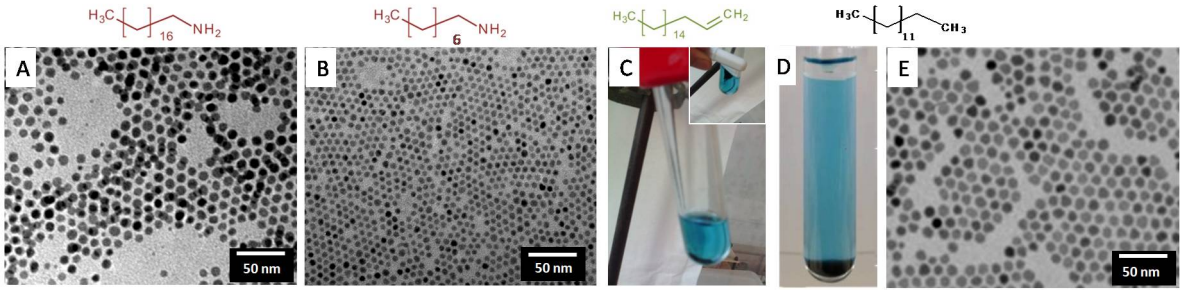


FIGURE 3.4 – Différentes synthèses de cobalt effectuées en substituant l'oleylamine par de (A) l'octadecylamine, (B) l'octylamine, (C) octadécène, (D) tétradécane sans oleylamine et (E) avec 1 :9 d'oleylamine.

substituant simplement l'oleylamine par des amines primaires, des alcènes ou encore des alcanes. Contre toute attente, quelle que soit la molécule (fonction) utilisée, du cobalt métallique est obtenu.

3.2.1.1 Rôle de la double liaison

La substitution de l'oleylamine par des amines primaires de différentes longueurs de chaînes (C_{18} et C_8) a été envisagée afin d'établir le rôle éventuel de la double liaison de l'oleylamine. L'octadecylamine et l'octylamine conduisent toutes deux à la formation de NCs de cobalt sphériques de $8,5$ nm ($\sigma = 15\%$) et $4,9$ nm ($\sigma = 12\%$) respectivement (Figure 3.4 A et B). La diminution de la taille observée avec une longueur de chaîne plus courte s'explique par la température de réaction plus basse ($T_b = 176C$) qui limite la diffusion des monomères dans le milieu réactionnel. D'autre part, on remarque que les NCs stabilisés par les chaînes plus courtes sont moins stables. Quoi qu'il en soit, les résultats montrent expérimentalement que la double liaison de l'oleylamine n'a pas de rôle dans la formation des NCs de cobalt. Qu'en est-il de la fonction amine ?

3.2.1.2 Rôle de la fonction amine

La même synthèse a été réalisée dans de l'octadécène, alcène en C_{18} et dans du tétradécane, alcane en C_{14}. Après lavage, on observe la formation d'un précipité noir magnétique que l'on peut déplacer à l'aide d'un aimant (Figure 3.4 C et D). Ces résultats montrent clairement que la fonction amine ne joue pas de rôle dans la formation de cobalt (0). En revanche, elle est nécessaire pour stabiliser les espèces en solution et éviter l'agrégation (précipité). Il est d'ailleurs intéressant de noter que si la synthèse est réalisée dans du tétradécane en présence d'une petite quantité d'oleylamine (1/9) alors des NCs de cobalt de $10,6$ nm ($\sigma = 8,4\%$) sont obtenus.

D'après l'ensemble de ces résultats un mécanisme réactionnel autre que la réduction

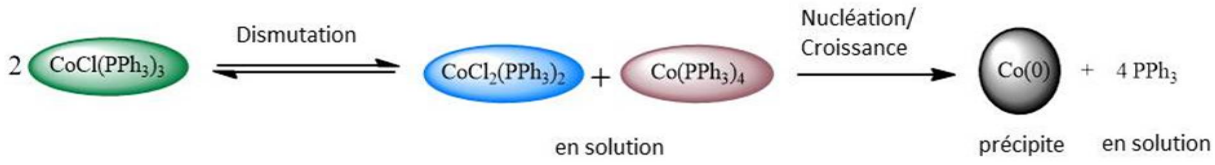


FIGURE 3.5 – Schéma illustrant le mécanisme de dismutation du $[CoCl(PPh_3)_3]$ envisagé.

chimique doit être envisagé. Or, lors de l'étape de lavage à l'éthanol, en plus du précipité noir magnétique, un surnageant coloré bleu, caractéristique du Co(II), est observé avec l'octadécène et le tétradécane (Figure 3.4 C et D). En présence d'oleylamine, le surnageant est plutôt violet/bleu dû à la formation d'un complexe $CoCl_2(OLA)_2$ par échange de ligands. Ces diverses observations suggèrent un mécanisme de dismutation du Co(I) en Co(0) et Co(II). En 2013, un tel mécanisme a été proposé dans la formation de NCs de cuivre à partir du CuBr. [138]

3.2.2 Nouveau mécanisme basé sur la dismutation

La réflexion sur le mécanisme réactionnel amorcé en fin de thèse de Lynda Meziane a été poursuivie lors de la thèse d'Anthony Vivien (2015-2018 IPCM/MONARIS) avec un important support théorique en collaboration avec le LCT dans le cadre du projet LabEx MiChem SMALLNANO.

Un mécanisme en deux étapes a été proposé qui permettrait d'expliquer la formation de NCs de cobalt bien calibrés. Dans une première étape, la dismutation du complexe métallo-organique conduit à la formation de monomères de Co(0) et de Co(II) dans l'oleylamine. Lorsque la concentration en monomères atteint la concentration critique, l'étape de nucléation intervient par la formation de germes métalliques stables qui vont alors croître. L'oleylamine va jouer un rôle dans la stabilisation des objets et dans le contrôle de la croissance (Figure 3.5).

3.2.2.1 Étape de dismutation

En 1969, Rossi a proposé la dismutation de complexes de cobalt similaires $XCo(PPh_3)_3$ avec différents halogènes (X=Cl, Br, I). [128] La réaction inverse (médiamutation) a quant à elle été mise en évidence dans le cas de complexes de cobalt avec les mêmes halogènes mais associés à de la triméthylphosphine, $XCo(PMe_3)_3$. [139] Ceci montre l'importance de la nature du ligand, en particulier de la phosphine dans la dismutation ainsi que de l'halogène. Cet effet de l'environnement du ligand du précurseur sur le contrôle de la nucléation et de la croissance de NCs a déjà été observé dans la littérature. [63]

Aussi afin de comprendre plus en détail le mécanisme conduisant à la formation des

NCs de cobalt hc, nous nous sommes tout naturellement tournés vers la théorie. Ainsi des calculs par la Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) ont été entrepris par Maya Guillaumont (Doctorante 2017-2020) sous la direction du Pr. Hélène Gérard du LCT (Sorbonne Université).

Complexes de cobalt Une méthode semi-quantitative a été considérée, étant donné qu'aucune méthode de calcul ne permette d'obtenir une évaluation quantitative des effets électroniques, stériques et dispersifs des ligands de la phosphine. Nous nous sommes donc concentrés sur la compréhension des effets électroniques globaux. Les différents complexes de cobalt $CoCl_x(PR_3)_{4-x}$ avec ($PR_3 = PH_3$, PPh_3 et PMe_3) ont été décrits et des premiers calculs montrent que tous les états fondamentaux présentent une géométrie tétraédrique déformée qui dépend peu de la nature de la phosphine (PMe_3, PH_3, PPh_3). Ainsi, le ligand PH_3 constitue un bon modèle pour le ligand phosphine. Dans un premier temps, seuls les ligands phosphines et les anions chlorés sont considérés comme liés aux centres de Co (3.2). Comme aucun effet stérique ne peut être pris en compte dans une approche aussi simple, on suppose la tétracoordination des centres métalliques Co (I) et Co(II) en accord avec la description expérimentale de ces structures. [140, 141] Le précurseur de $CoCl(PH_3)_3$ présente un état triplet stabilisé (avec un écart d'énergie singulet/triplet de 70 kJ/mol). Le $CoCl_2(PH_3)_2$ est plus stable à l'état quadruplet qu'à l'état singulet (avec ΔE=47, 7 kJ/mol). Enfin, un état doublet est obtenu pour $Co(PH_3)_4$ avec une énergie plus faible que celle du quadruplet de 111, 8 kJ/mol.

$$2CoCl(PH_3)_3 \rightarrow CoCl_2(PH_3)_2 + Co(PH_3)_4 \tag{3.2}$$

Effet de la phosphine À partir de ces structures, l'énergie associée à la réaction de dismutation (3.2) (ΔE_{dism}) a été calculée telle que : $\Delta E_{dism} = E_{tot}^{Produits} - E_{tot}^{Reactifs}$ avec E_{tot} l'énergie totale des complexes optimisés en u-DFT.

Cette énergie de dismutation de ΔE=94, 2 kJ/mol rend compte d'une réaction défavorisée énergétiquement. Il est intéressant de noter que la dismutation est d'autant moins favorisée avec le groupement PMe_3, ce qui est cohérent avec la médiamutation observée par Klein. [139]

Effet de la substitution de la phosphine par l'amine Il a été montré précédemment qu'en présence d'amine lors de la réaction, un échange de ligand pouvait avoir lieu entre la phosphine et l'amine. Cet échange peut avoir lieu avec les phosphines du précurseur initial ou du complexe Co(II) formé. Quoi qu'il en soit, la réaction selon l'équation 3.2 n'est plus appropriée. Aussi, des calculs de l'énergie d'échange entre la phosphine simplifiée

	1ère substitution	2ème substitution	3ème substitution	4ème substitution
z	0	1	2	3
y	4-x	3-x	2-x	1-x
Co(0) : x = 0	40,6	46,6	18	17,2
Co(I) : x = 1	1,25	4,2	32,2	Inexistant
Co(II) : x = 2	-41,4	-41	Inexistant	Inexistant

TABLE 3.1 – Énergies d'échange d'une phosphine par une amine (en kJ/mol).

(PH_3) et l'amine ont été entrepris en considérant l'équation 3.3 dans laquelle l'amine a été modélisée par NH_3 :

$$2CoCl_x(PH_3)_y(NH_3)_z + NH_3 \rightarrow CoCl_x(PH_3)_{y-1}(NH_3)_{z+1} + PH_3 \tag{3.3}$$

Il est important de noter que la substitution de la phosphine par l'amine ne modifie pas l'état de spin du complexe. En revanche, la nature soit « dure » (NH_3) soit « molle » (PH_3) des ligands mis en jeu au sens HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) va influencer la stabilité du complexe selon le degré d'oxydation. Les énergies associées à la substitution de une à quatre phosphines pour les trois complexes de cobalt sont reportées dans la table 3.1.

On constate que le centre Co(II) « dur » favorise la coordination avec les ligands NH_3 « durs », ce qui permet un échange complet des phosphines par les amines conduisant au $CoCl_2(NH_3)_2$. Inversement, l'échange par une amine est thermodynamiquement défavorisé dans le cas du Co(0) « mou » pour lequel une coordination avec les ligands PH_3 « mous » est préférable. Ces résultats sont en parfaits accord avec la nature soit « dure » soit « molle » au sens HSAB. En ce qui concerne le complexe de Co(I), les deux premières substitutions sont quasi-athermiques ce qui laisse envisager un échange réversible des ligands. Aussi, la réaction de dismutation (3.4) est utilisée pour calculer l'énergie de dismutation dans la mesure où elle limite la dissociation des ligands. La possibilité de stabiliser le Co(II) par un ligand amine se traduit dans ce cas par une diminution de l'énergie de dismutation de $94,2$ kJ/mol (réaction 3.2) à $11,7$ kJ/mol (réaction 3.4). Ainsi l'équilibre de dismutation est davantage déplacé dans le sens de formation du Co(0).

$$2CoCl(NH_3)(PH_3)_2 \rightarrow CoCl_2(NH_3)_2 + Co(PH_3)_4 \tag{3.4}$$

	Cl	Br	I
ΔE_{dism}(3.2)	94,2	106	118,5
ΔE_{dism}(3.4)	11,7	21,5	36,4

TABLE 3.2 – Énergies de dismutation calculée pour les réactions 3.2 et 3.4 (en kJ/mol).

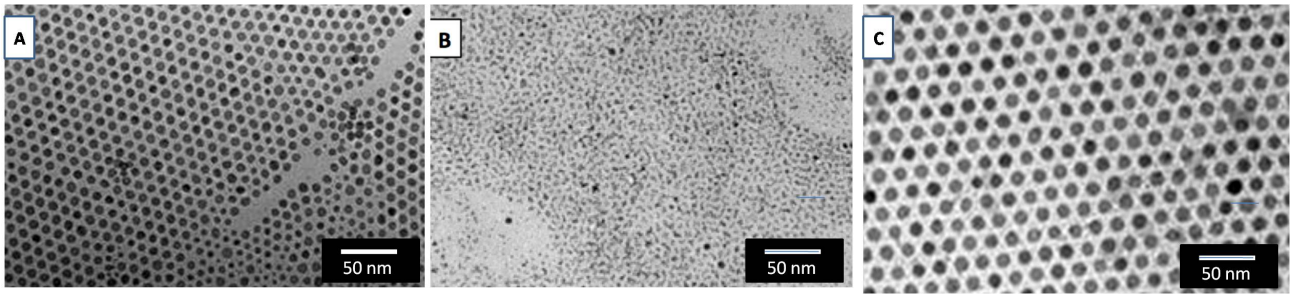


FIGURE 3.6 – Nanocristaux de cobalt obtenus au bout d'une heure de réaction à partir du (A) $CoBr(PPh_3)_3$ et du (B) $CoI(PPh_3)_3$, (C) $CoI(PPh_3)_3$ après trois heures de réaction.

Effet de l'halogène L'effet observé, de la dureté du ligand L sur l'équilibre, suggère qu'un déplacement de l'équilibre de dismutation pourrait également être obtenu par substitution de l'halogène. Les calculs, effectués pour les différents ligands X, du plus « dur » au plus « mou » ($Cl \rightarrow Br \rightarrow I$) mettent en évidence une augmentation de l'énergie de dismutation lorsque le chlore ($94,2$ kJ/mol) est remplacé par le brome (106 kJ/mol) ou l'iode ($118,5$ kJ/mol) (Table 3.2). Ainsi, plus le ligand X est « mou », moins la formation de l'espèce CoX_2L_2 est favorisée comparativement au précurseur initial $CoXL_3$. De ce fait, la dismutation devrait être moins favorisée pour un ligand X plus « mou ».

La préparation de précurseurs métallo-organiques, similaires à celui chloré mais avec un brome et un iode a été envisagée. Les synthèses de NCs ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

Le complexe bromé présente une réactivité proche de celui chloré. Des nanocristaux sphériques de $8,9$ nm ($\sigma = 7\%$) sont obtenus (Figure 3.6A). En revanche, pour le complexe iodé de très petits NCs sont obtenus après une heure de réaction (Figure 3.6B). Ceci est cohérent avec les calculs DFT. Le remplacement du chlore par l'iode déplace l'équilibre de la réaction de dismutation vers la gauche. Cela contribue à diminuer la vitesse de nucléation et la quantité de monomères disponible au bout d'une heure. Il en résulte donc des nanoparticules plus petites et plus polydisperses. En augmentant le temps de réaction (3 h), on observe la formation de NCs sphériques de 10 nm ($\sigma = 5\%$) (Figure 3.6 C).

3.2.2.2 Étape de nucléation et croissance

Cet effet du déplacement d'équilibre sur la formation des NCs nécessite de regarder de plus près la décomposition du complexe Co(0), correspondant en particulier à l'étape de nucléation / croissance des NCs (étape 2 du schéma 3.5). La décomposition du complexe Co(0) conduisant à la formation des NCs peut être schématisée, d'un point de vu thermodynamique, comme une dé-coordination du ligand (étape (a)) suivie de la formation de cluster de Co(0) (étape (b)) selon la réaction :

$$Co(PR_3)_n \xrightarrow{(a)} Co + nPR_3 \xrightarrow{(b)} Co_{cluster} + nPR_3 \tag{3.5}$$

L'étape (b) a été étudiée de manière approfondie tant du point de vue expérimental [142, 143] que théorique [144–146]. L'énergie $\Delta E(b)$ associée à la formation de clusters de cobalt à partir de monomères métalliques Co(0) isolés peut être évaluée, à partir de la littérature, entre -350 et -423 kJ/mol, selon que les valeurs utilisées soient celles des clusters ou de la phase massive.

La dé-coordination des quatre ligands phosphine selon l'étape (a), $\Delta E(a)$, est évaluée théoriquement à $328,7$ kJ/mol, 360 kJ/mol et $256,6$ kJ/mol pour les ligands modèles PH_3, PMe_3 et PPh_3 respectivement. Compte-tenu des controverses associées à une évaluation quantitative des énergies de liaison de la phosphine [140, 141], ainsi que des diverses approximations associées au modèle simple (interactions phosphine ou oléylamine avec le cluster de Co, effets entropiques associés à la libération et à la précipitation de ligand, ...), il est impossible d'aller plus loin dans la compréhension et la détermination de l'énergie nécessaire à l'étape de nucléation / croissance (schéma 3.5). Il est simplement possible de conclure que cette étape est beaucoup plus exothermique avec PPh_3 qu'avec PMe_3. En effet, l'énergie associée $\Delta E(3.5) = \Delta E(a) + \Delta E(b)$, est beaucoup plus négative pour PPh_3, entre -125,2 et $-200,5$ kJ/mol (selon la valeur utilisée pour $\Delta E(b)$) que pour PMe_3 (entre +191 et$-65,7$ kJ/mol). Ce résultat est en parfait accord avec la stabilité du complexe $Co(PMe_3)$ pendant plusieurs mois à température ambiante. L'utilisation de ce précurseur dans la synthèse du cobalt ne conduit à aucune formation de Co(0).

Par ailleurs, ce résultat permet également de comprendre la formation de Co(0) observée dans des solvants non coordinants tels que le tétradécane et l'octadécène. Dans ce cas, même si, comme il a été montré précédemment, l'équilibre de dismutation est fortement déplacé vers la gauche (médiamutation, ΔE autour de $94,2$ kJ/mol), lorsque des ligands PPh_3 sont utilisés, l'étape de nucléation/croissance est suffisamment exothermique pour surmonter l'endothermicité de la dismutation. Néanmoins, dans ces conditions, ces étapes ne sont pas suffisamment séparées dans le temps de manière à avoir un bon contrôle de

la taille.

3.2.3 Transition morphologique

Compte-tenu de la structure cristalline uniaxiale de nos NCs de cobalt hc, la formation de nanobâtons ne devrait pas étonner. En revanche, la transition morphologique de sphères hc vers des bâtons, observée lorsque le temps de réaction augmente, est d'autant plus surprenante que les évolutions des populations de sphères et de bâtons au cours du temps sont corrélées. Cela suggère que les bâtons se forment au détriment des sphères. Le diamètre des bâtons, beaucoup plus fin que celui des sphères, nous permet d'exclure une croissance par agrégation. Différents mécanismes pourraient alors être envisagés.

Une première possibilité consiste en des adsorptions sélectives. Comme je l'ai mentionné dans le premier chapitre, le contrôle de morphologie s'explique d'un point de vue thermodynamique par la stabilisation des facettes cristallines de manière à diminuer l'enthalpie libre de surface. La présence de la triphénylphosphine libérée lors de l'échange de ligand est susceptible de jouer un rôle en ce sens. D'autant qu'elle est largement utilisée comme agent stabilisant dans les synthèses d'or et d'autres métaux [147], notamment dans la synthèse des nanoparticules de cobalt [148]. D'une manière similaire, dans la littérature, les ions chlorures sont souvent cités comme favorisant la formation de nanobâtons alors que les bromures favoriseraient la formation de cubes. [21, 22] Toutefois, dans notre cas, nous observons la formation de bâtons à des temps longs de réaction quel que soit l'halogène utilisé. Ce qui exclut l'adsorption sélective des halogènes.

Une autre explication possible serait un effet de l'oleylamine. L'étude théorique précédente montre en effet une substitution de la phosphine par l'amine qui va stabiliser le complexe de Co(II). Ce nouveau complexe pourrait agir comme précurseur secondaire. Plusieurs études ont mis en évidence le rôle de la complexation par l'amine d'un précurseur métallique dans la formation de nanofils uniformes. [149–151] En particulier, l'amine permettrait un arrangement des chaînes entre elles qui favoriserait la croissance anisotrope par un effet de matrice. En revanche, lorsque l'on extrait les bâtons au bout de 9 h on observe un surnageant incolore qui suggère la consommation totale du Co(II) issu de la dismutation. Quelques petites manipulations simples ont été réalisées qui permettent de mettre en évidence le rôle des ions Co(II). Ainsi, lorsque les sphères extraites sont remises à chauffer dans l'oleylamine pure, aucun bâton n'est observé. Inversement, si l'on place les sphères extraites et redispersées dans de l'oleylamine en présence de $CoCl_2(PPh_3)_3$, on observe la formation de bâtons. Si on introduit dès le départ une quantité de $CoCl_2(PPh_3)_3$ dans le milieu réactionnel, la présence de bâtons est observée au bout d'une heure de réaction.

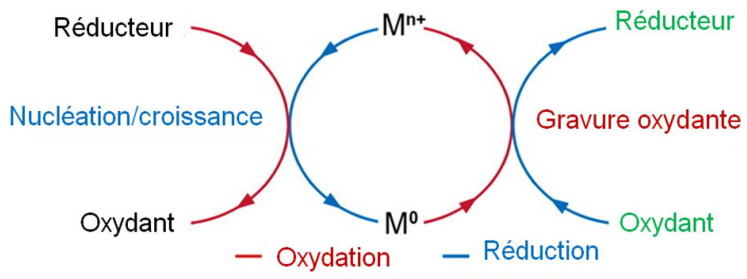


FIGURE 3.7 – Représentation schématique du processus de gravure oxydante. [64]

Un processus envisageable est également la gravure oxydante. (« oxydative etching »). Généralement dans une synthèse de NCs métalliques, le précurseur est réduit en métal M(0). Quand cette synthèse est effectuée en présence de dioxygène (même dissout) et d'un ligand de coordination pour l'ion métallique, il est possible de ré-oxyder la forme réduite de manière à régénérer la forme oxydée. Cela peut se produire durant la phase de nucléation mais aussi de croissance. [64] Ainsi le produit final doit être considéré comme résultant de deux processus opposés mais aussi coopératifs : réduction et oxydation (Figure 3.7). La présence des ions chlorures associés au dioxygène conduit souvent à des changements significatifs de la cristallinité et de la morphologie des nano-objets. [152] La présence de Co(II) stabilisé par l'amine peut contribuer à amorcer le processus. Les NCs seraient « dissouts » et le Co(II) re-réduit à la surface des NCs métalliques présents dans le milieu. La nucléation/croissance pourrait alors conduire à des morphologies totalement différentes. Un des moyens de mettre en évidence ce processus consisterait à réaliser la synthèse en présence d'argon, gaz beaucoup plus lourd que N_2 et O_2, qui empêche la gravure oxydante de se faire. Dans ce cas, si un tel processus est en cause, aucun bâton ne devrait être observé au bout de 9 h.

S'il apparait évident que le Co(II) joue un rôle déterminant dans la formation des bâtons, le mécanisme de la transition morphologique n'est quant à lui pas encore complètement compris à ce jour. Des études *in situ* et *in operando* seront entreprises (cf. projet) pour expliquer cette transition.

3.3 Réactivité en catalyse

Une des réactions courante en chimie organique est la réaction d'hydrogénation qui sert habituellement à réduire ou à saturer des composés organiques possédant une ou plusieurs liaison(s) multiple(s) par l'ajout d'atomes d'hydrogène. Cette réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs qui permet de contrebalancer la grande stabilité du dihydrogène

gazeux et d'amorcer ainsi la réaction. Différentes sources d'hydrogène sont possibles : l'utilisation de dihydrogène (H_2) gazeux ou des transferts d'hydrogène à partir d'une molécule donneuse. Les mécanismes mis en jeux et les produits de réaction sont généralement différents selon la voie d'hydrogénation choisie. Les NCs de cobalt trouvent des applications selon les deux voies possibles d'hydrogénation. Marc Petit (IPCM- Sorbonne Université) a l'expertise de la catalyse au cobalt. Dans le cadre de notre projet collaboratif MiChem SMALLNANO, il a, avec Anthony Vivien, testé la réactivité des NCs hc de cobalt comme catalyseurs de la réaction d'hydrogénation, présentés ci-dessous.

3.3.1 Hydrogénation par le dihydrogène gazeux

Dans la littérature les NCs utilisés comme catalyseurs de réactions d'hydrogénations sont essentiellement greffés sur un support. Outre l'effet de la taille, de la cristallinité, de la forme du catalyseur, les interactions NCs/support ont également une influence sur l'activité catalytique. Récemment, une étude a été réalisée par le groupe de Beller dans laquelle des nanoparticules de cobalt greffées sur un support de silice en présence de phénantroline ont été utilisées. [153] Ils ont travaillé sous pression de dihydrogène élevées (30 à 40 bar) dans l'acétonitrile à des températures allant de 90 à 150 °C et pour des temps de réaction de 8 à 16 heures. Ils ont mis en évidence une grande activité (conversion de 93%) et sélectivité (ratio E/Z de 1/9) des NCs de cobalt vis-à-vis de la semi-réduction des alcynes internes et terminaux, selon la réaction :

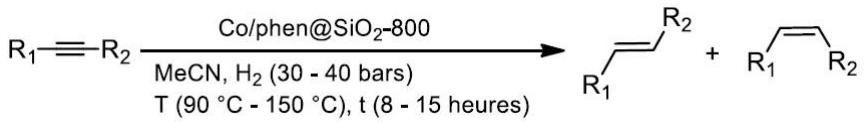


FIGURE 3.8 – Réaction d'hydrogénation d'alcynes catalysée par des NCs de cobalt supportés effectuée par le groupe de Beller. [153]

Nos NCs de cobalt hc, passivés par l'oleylamine et dispersés dans le toluène ont été utilisés dans des conditions similaires à celles de Beller, en considérant la réaction de réduction du diphénylacétylène. La charge catalytique de Beller est de 1 mol%, celle évaluée dans notre cas est de 0,02%. Les rendements obtenus sont similaires à ceux de Beller, en revanche, la sélectivité est largement supérieure dans le cas de nos NCs soit un ratio E/Z de 1/99 contre 1/9 et cela malgré notre charge catalytique cinquante fois inférieure à celle de Beller (Figure 3.9). Toutefois, du fait de la sur-réduction de l'alcène formé, on observe la formation de 17% d'alcane. Ce pourcentage diminue (à 7%) lorsque la réaction est faite sous 10 bar au lieu de 30 bar. Dans ce cas la conversion et la sélectivité restent élevées (90% et 1/99 respectivement).

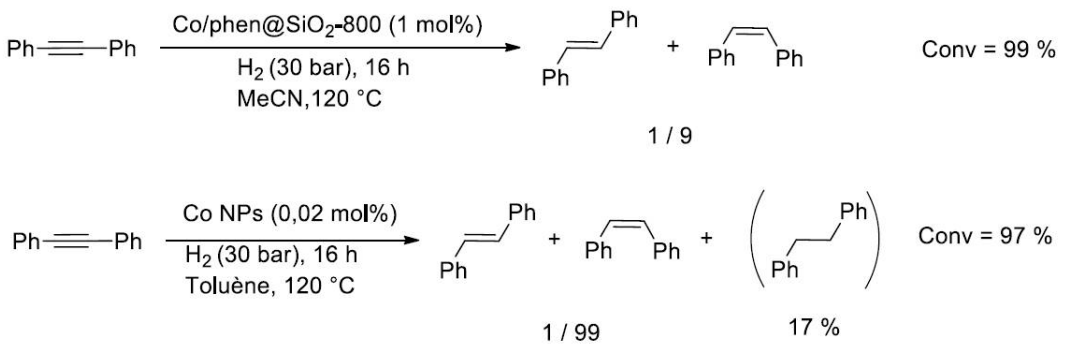


FIGURE 3.9 – Réaction d'hydrogénation du diphénylacétylène dans des conditions similaires à celles de Beller.

Il est important de noter que nos NCs magnétiques se collent au barreau aimanté. En réutilisant cette charge catalytique présente sur l'aimant, une conversion de 25% avec un ratio E/Z de 1/99 ont été obtenus. Cela montre l'efficacité des NCs en terme de sélectivité. En revanche la conversion est moins efficace pour une charge catalytique trop faible.

Les bons rendements et sélectivité obtenus avec des charges catalytiques très faibles peut s'expliquer par le rôle de l'oléylamine dans l'étape d'activation du dihydrogène. Rossi et al. ont montré que l'adsorption de ligands azotés (types amines) sur des NCs d'or se traduit par une interface de paire de Lewis frustrée qui active le dihydrogène de manière hétérolytique, permettant une activité d'hydrogénation élevée de manière inattendue. [154] Il est vrai que la chaîne alkyle de l'oleylamine (C_{18}) crée un environnement encombré autour de la surface métallique. Toutefois, ceci n'empêcherait pas l'activation de H_2, qui est une petite molécule. En revanche l'activation de l'alcène en vue d'isomériser la double liaison Z en E est quant à elle rendue difficile, ce qui pourrait expliquer la très bonne sélectivité.

Des études sur le mécanisme exact en surface restent encore à faire. Changer la nature du surfactant pourrait aussi permettre de comparer l'activité de l'oléylamine avec un autre agent passivant (par exemple l'acide oléique, où la fonction amine est remplacée par une fonction acide, ou même une amine à chaîne plus courte).

3.3.2 Hydrogénation par transfert d'hydrogène avec le borazane

Peu d'exemples dans la littérature existe quant à l'utilisation du borazane pour le transfert d'hydrogène. En 2015, Li et al. ont utilisés comme catalyseurs des NCs de cobalt greffées sur un support de nitrure de carbone, pour l'hydrogénation de différents composés induit par transfert d'hydrogène. [155]

Dans notre cas, M. Petit et A. Vivien ont voulu tester s'il était possible de déshydro-

géner le borazane et de réaliser des transferts d'hydrogène avec nos NCs de cobalt hc. En effet, l'utilisation du borazane, qui constitue une source propre et stable de dihydrogène, associée aux avantages de la nanocatalyse en terme de charge catalytique, récupération magnétique et réutilisation du catalyseur, devrait constituer un système intéressant.

Déshydrogénation du borazane La première démarche fut de tester l'efficacité de nos NCs à activer la libération d'hydrogène par le borazane. Pour cela, les NCs ont été solubilisés dans le toluène en présence de borazane dans un réacteur fermé muni d'un tuyau en sortie qui arrive dans une burette graduée remplie d'eau, retournée dans un cristallisoir d'eau. Cela a permis de mesurer très simplement le volume de gaz libéré par la réaction. Ainsi, à température ambiante, $0,55$ mol de borazane en présence des NCs de cobalt, agités pendant 15 minutes conduit à la libération de $1,58$ mmol très proche de la valeur attendue ($1,65$ mmol) pour une déshydrogénation totale. Ce résultat représente un « turn over frequency (TOF) » estimé à 576 mol H_2/mol cat/h, ce qui prouve la grande efficacité de nos NCs. Il s'agit à ce jour du seul exemple de déshydrogénation complète du borazane à partir de NCs métalliques.

Hydrogénation par transfert d'hydrogène La même réaction que précédemment (Figure 3.9) a été réalisée en présence des NCs et de diphénylacétylène en considérant comme source d'hydrogène la décomposition du borazane :

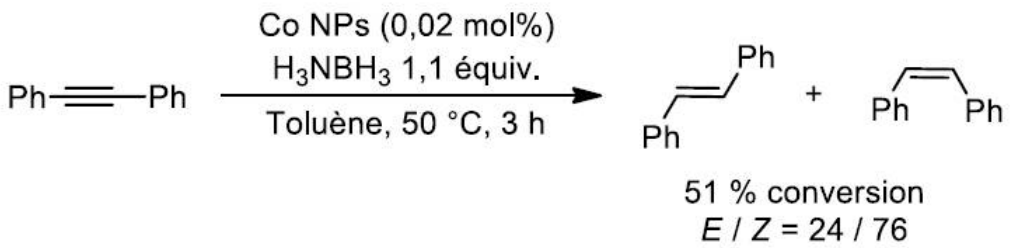


FIGURE 3.10 – Réaction d'hydrogénation du diphénylacétylène en présence de borazane et de nanocristaux de cobalt.

Dans ces conditions, une conversion de 51% conduisant à l'alcène Z majoritaire est obtenue. Les performances sont moindres que celles obtenues avec le dihydrogène gazeux. L'hypothèse d'une déshydrogénation directe du borazane est plausible. Ainsi, la quantité de dihydrogène libérée conduirait à une augmentation de pression dans notre système fermé ce qui serait responsable de l'hydrogénation du diphénylacétylène. Ces résultats montrent que nos NCs sont efficaces pour la déshydrogénation du borazane mais ne sont pas adaptés à l'hydrogénation par transfert d'hydrogène.

Conclusion

Le système simple constitué d'un précurseur métallo-organique et d'oleylamine a permis la synthèse mono-tope de nanocristaux de cobalt à forte anisotropie magnéto-cristalline. Le mécanisme de réaction, basé sur la dismutation du Co(I) pour donner le Co(0) et le Co(II), a été proposé en considérant des études à la fois théoriques et expérimentales. En particulier, il a été montré que la réaction de dismutation est favorisée par un échange de ligand entre la phosphine et l'amine, qui a donc un rôle important indépendamment de celui d'agent stabilisant. Cependant, si le mécanisme de formation des nanosphères est bien défini, celui de la transition morphologique conduisant à des nanobâtons n'est pas clairement établi. Des études *in situ* en phase liquide apparaissent cruciales pour déchiffrer les mécanismes réactionnels. Par ailleurs, en utilisant ces NCs de cobalt hc de 9 nm, Anthony Vivien a découvert qu'en présence d'une solution de phénylacétylène dans le toluène, seul le composé de la réaction de Glaser est obtenu alors que l'utilisation du complexe métallo-organique de cobalt $Co(0)(PMe_3)_4$ en phase homogène conduit à la formation du composé tête à tête. Ceci traduit une différence de réactivité importante selon l'espèce de cobalt considérée. Il a également démontré que ces mêmes nanocristaux sont capables de catalyser quantitativement la réaction de semi-hydrogénation sélective d'alcynes en surpression de dihydrogène. Ce résultat important montre que les NCs de cobalt peuvent être d'excellents candidats pour catalyser des réactions. Dans ce contexte, il sera intéressant d'étudier l'influence de la forme, de la taille ou de la structure sur le processus de réaction. Récemment, nous avons montré que l'utilisation d'un précurseur similaire de nickel, $NiCl(PPh_3)_3$ conduit, par un mécanisme de dismutation similaire à celui du cobalt, à des NCs sphériques de structure cubique mode F, de $9,7$ nm au bout d'une heure et à des nanobâtons de Ni de faible rapport d'aspect au bout de 60 heures de réactions. La synthèse en présence simultanée des deux précurseurs de cobalt et nickel conduit au bout de 9 heures de réaction à la formation de nanobâtons d'alliages ($Co_{50}Ni_{50}$) de faibles polydispersités. Ces résultats sont très intéressants et Arthur Moisset, qui vient d'arriver en thèse dans le cadre du projet ANR NUMEN, reprend ce travail qui n'en est qu'à ses débuts. D'un point de vue catalytique, une étude *in situ* récente a permis de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu dans la réaction de reformage à sec du méthane par des NCs associant deux métaux non précieux (ni rares) que sont le cobalt et le nickel. [156] Ces résultats confirment l'intérêt catalytique de ces métaux de transition, qui constituent de bons candidats pour la catalyse hétérogène.

Publications associées au chapitre 2

Hcp Cobalt Nanocrystals with high magnetic anisotropy prepared by easy one-pot synthesisL. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit and M. Petit, *Nanoscale*, **2016**, 8, 18640-18645

Abstract :*Herein we describe the first synthesis of pure mono-disperse spherical hcp-nanocrystals ferromagnetic at room temperature. Our strategy, based on the simple combination of oleylamine and* $ClCo(PPh_3)_3$*, allows the one-pot synthesis of size-controlled hcp-nanocrystals. The size and shape of the nanocrystals can be tuned by varying the reaction time or the concentration.*

The Role of Oleylamine Revisited : an Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit, C. Petit, accepté à *Chem Mat* **2019**

Abstract :*Herein is highlighted an original disproportionation mechanism for the formation of hexagonal closed packed cobalt nanoparticles starting from low-valent cobalt complexes. By coupling experimental and theoretical studies, we demonstrate that oleylamine promotes the disproportionation of the starting metal complexes and controls the growth of the nanocrystals, in contrast to the role of reducing reagents proposed elsewhere. We also decipher the sensitivity of the synthesis in regard to the nature of the phosphine and of the halogen ligands in the starting cobalt precursors. Understanding of the mechanism allows the development of a less expensive and less toxic synthesis of these nanoparticles by decreasing the amount of oleylamine in alkane solvents. Finally, an extension of this process is presented and allows reaching size- and shape-controlled nanosphere and nanorod nickel nanoparticles.*

Chapitre 4

Organisations à 2 et 3 dimensions de nanocristaux magnétiques

Ces dernières décennies, l'intérêt porté aux assemblées à 2 et 3 dimensions de nanocristaux réside essentiellement dans les propriétés collectives résultant de leurs propriétés intrinsèques mais également de leurs interactions mutuelles. Or, si les films auto-organisés sont souvent considérés comme des matériaux d'avenir pour l'électronique, l'énergie ou le stockage d'information haute densité, hormis pour les applications ne nécessitant pas le contrôle de leur organisation (biomédical, capteurs ou catalyse), elles apparaissent plus comme un concept prometteur qu'une réalité tangible à ce jour. Cela résulte en partie des difficultés rencontrées dans la fabrication de ces nanocristaux, mais aussi et surtout dans le contrôle de leur organisation à très longue distance et de manière reproductible. Dans les chapitres précédents, je me suis attardée sur différentes voies de synthèses permettant l'élaboration raisonnée de NCs aux propriétés individuelles spécifiques liées à leur taille, forme, composition et cristallinité. Dans ce chapitre, je vais considérer ces NCs comme briques élémentaires d'assemblées mésoscopiques. De nos jours, les forces mises en jeu dans l'auto-assemblage de NCs colloïdaux entourés de molécules organiques sont connues. Elles consistent en différentes contributions des interactions entre NCs comme les forces attractives de van der Waals entre les cœurs métalliques et/ou les chaînes alkynes entourant les NCs ainsi que des contributions osmotiques, électrostatiques et élastiques. [157, 158] D'une part la taille des nano-objets doit être suffisamment grande pour favoriser les interactions de vdW (typiquement un diamètre $d \geq 3$ nm). D'autre part, la distance interparticulaire est contrôlée par l'équilibre entre ces forces attractives de vdW et les forces répulsives élastiques des ligands. Il est important de noter que les interactions entre particules, induites par les ligands, dépendent de facteurs tels que le solvant, la température, la nature de la liaison ligand-métal, l'épaisseur de la couche passivante, ... Quoi qu'il en soit, le contrôle de la distance interparticulaire en changeant la longueur de la chaîne alkyle est limitée. Il est dès lors difficile d'obtenir à la fois des organisations sur longue distance tout en contrôlant l'espacement interparticule, en particulier dans les assemblées 2D où les effets de substrat peuvent être prédominants [159]. Or, dans des assemblées de NCs magnétiques, les propriétés magnétiques vont dépendre des interactions dipolaires magnétiques entre NCs qui peuvent être modulées par leur moment magnétique mais aussi leur distance interparticulaire.

Dans ce chapitre, je rapporte une étude comparative permettant de mettre en évidence un effet de l'ordre mésoscopique au sein des assemblées 3D sur les propriétés magnétiques. D'autre part, pour aller plus loin dans l'intégration des nanocristaux dans des systèmes utilisables, il faut considérer d'autres approches (basées sur l'auto-assemblage) qui permettent à la fois de contrôler l'organisation à très longue distance et de moduler les interactions magnétiques entre nanoobjets. Une approche tout-chimie portant sur la réalisation de réseaux binaires auto-assemblés de nano-objets est proposée.

4.1 Propriétés magnétiques collectives dûes à l'ordre mésoscopique

4.1.1 Effet de l'ordre mésoscopique

Dans cette partie, des assemblages de nanocristaux de cobalt ont été élaborés en contrôlant l'ordre mésoscopique. Il s'agit d'étudier l'influence que peut avoir l'arrangement des NCs sur les propriétés magnétiques collectives.

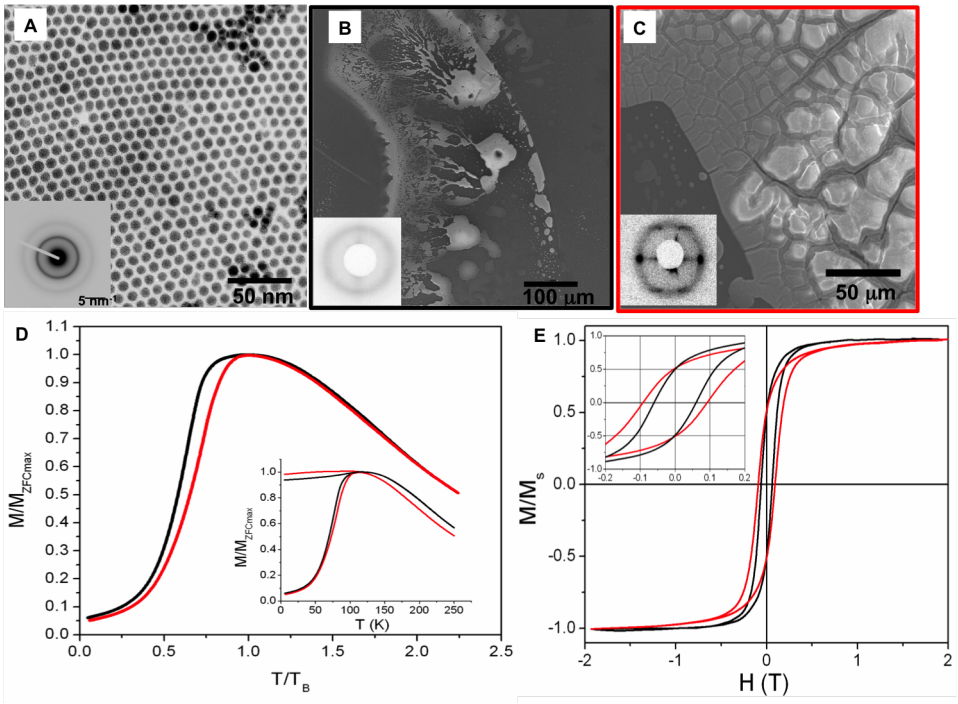


FIGURE 4.1 – Assemblées de NCs de cobalt : (A) Image MET de NCs de Co de $7,5$ nm organisés dans un réseau compact. Insert : diffraction électronique correspondante. Images MEB d'assemblées 3D de NCs de cobalt (B) ordonnées et (C) désordonnées. En insert les figures de diffraction en incidence rasante correspondantes. (D) Courbes de l'aimantation ZFC en fonction de T/T_B pour l'assemblée désordonnée (noire) et ordonnée (rouge). En insert les courbes ZFC/FC en fonction de T. (E) Courbes de l'aimantation en fonction du champ. Insert : grandissement pour les faibles aimantations.

Au laboratoire, une méthode de dépôt contrôlé permettant d'obtenir avec les mêmes NCs (même taille et même polydispersité) des assemblées organisées ou non a été mise au point. [160] Le fait d'utiliser les mêmes briques élémentaires permet d'effectuer des études (structurales et magnétiques) comparatives rigoureuses. Les nanocristaux de cobalt utilisés sont synthétisés par réduction chimique en milieu micellaire et sont stabilisés en surface par des chaînes en C_{12} d'acide dodécanoïque. [135] Les NCs obtenus, de diamètre moyen de $7,5$ nm ($\sigma = 9,4\%$), présentent une structure polycristalline cubique mode F

(en insert, Figure 4.1). Lors de l'immersion d'un substrat de graphite dans une solution colloïdale de NCs on observe la formation d'assemblées à 3 dimensions dont l'ordre mésoscopique est contrôlé par l'évaporation du solvant (hexane) sous atmosphère saturée, à une température donnée. Afin de caractériser l'organisation des NCs au sein des assemblées et en particulier de déterminer la structure d'empilement, des études de la diffusion des rayons-X en incidence rasante (GISAXS) ont été considérées. Le montage utilisé a été développé et élaboré par P.-A. Albouy (LPS-Orsay) pour étudier de tels systèmes. [161] Ainsi, l'évaporation à 7 °C conduit à des assemblées désordonnées (insert Figure 4.1B) alors que le même dépôt effectué à température ambiante conduit à des assemblées 3D organisées dans un réseau d'empilement cubique mode F (insert 4.1C). [162] À partir des spectres de diffraction, il est possible de déduire la périodicité des plans d'empilements dans la direction [111] égale à $8,6$ nm puis les distances centre-à-centre (D_{c-c}) ou bord-à-bord (D_{i-p}) entre NCs égales à $10,5$ nm et $3,0$ nm respectivement (Table 4.1). On peut ainsi estimer l'interdigitation des chaînes alkyles à environ 6 longueurs C-C, ce qui explique la stabilité structurale des supra-cristaux. [163]

Afin de mettre en évidence un éventuel effet de l'ordre mésoscopique sur les propriétés magnétiques collectives au sein des assemblées, des mesures de l'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC) et du champ magnétique appliqué ont été effectuées pour les deux types d'échantillons par SQUID (magnétomètre supraconducteur à dispositif d'interférence quantique) (Figure 4.1D et E). Le champ appliqué pour les mesures ZFC/FC est de 20 Oe. Les courbes ZFC brutes (Insert Figure 4.1D), mettent en évidence une T_B de l'ordre de 100 K similaire pour les deux échantillons ce qui montre que l'ordre mésoscopique n'influence pas de manière significative la température de blocage. En revanche, il est intéressant de constater que les courbes ZFC normalisées en T/T_B présentent des différences (Figure 4.1D). En particulier, un élargissement de la courbe ZFC est observé dans le cas de l'échantillon désordonné. Cette caractéristique, bien que subtile, est très reproductible puisqu'elle a été obtenue avec plusieurs paires d'échantillons ordonnés/désordonnés. J'ai défini au chapitre 2 l'énergie d'anisotropie magnétique, $E_{eff}V$ (2.1) qui caractérise les NCs. Étant donné que les assemblées ordonnées et désordonnées sont constituées de la même population de NCs, issus d'une même solution colloïdale, les distributions de K_{eff} et V seront identiques. En revanche, lorsque l'on considère non plus les NCs isolés mais des assemblées de NCs magnétiques, l'apparition des interactions dipôle-dipôle entre NCs va induire un champ d'interaction. [164] L'énergie magnétique d'une nanoparticule inter-agissant avec ses voisines, correspondant à l'énergie de barrière (E_b), va alors s'écrire :

$$E_b = K_{eff}V - J_{eff}\overrightarrow{M}(T) \cdot \langle \overrightarrow{M}(T) \rangle \tag{4.1}$$

où J_{eff} représente la constante effective de couplage d'échange, $\overrightarrow{M}(T)$ est le vecteur d'aimantation du sous-réseau et $J_{eff}\langle\overrightarrow{M}(T)\rangle$ représente l'interaction effective de champ moyen agissant sur $\overrightarrow{M}(T)$.

On voit donc que le terme représentant les énergies d'interactions dipolaires, que l'on notera E_{dd} est directionnel. [165, 166] Cela signifie que la disposition géométrique des NCs au sein des assemblées 3D va avoir une influence sur cette énergie. Lorsque les NCs sont disposés de manière ordonnée, le champ d'interaction dipolaire sera plus homogène que dans le cas d'une assemblée désordonnée au sein de laquelle les nanoparticules sont soit totalement désordonnées soit ordonnées sur courte portée. Ainsi, si l'on considère la distribution des E_{dd}, celle-ci sera plus faible dans l'échantillon ordonné. Or justement la largeur de la ZFC est directement reliée à la distribution des énergies magnétiques des NCs. Plus la distribution est faible, plus la transition entre le domaine superparamagnétique et ferromagnétique est marquée, c'est-à-dire plus la courbe ZFC est fine. On peut noter toutefois que les interactions dipolaires étant des interactions sur longues distances, l'effet négligeable de l'ordre mésoscopique sur la température de blocage n'est pas étonnante puisque pour les deux systèmes les NCs sont en interaction.

Les études magnétiques ont été complétées en considérant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Figure 4.1E). Les courbes montrent un comportement hystérétique à 5 K pour les deux échantillons et la saturation magnétique est obtenue à environ 1 T. Néanmoins une diminution du champ coercitif (Hc) et une approche plus rapide vers la saturation magnétique sont observées dans le cas de l'assemblage désordonné par rapport à celui ordonné (Table 4.1). Ceci est cohérent avec l'évolution $\Delta M = H^{-1/2}$, observée pour des matériaux ferromagnétiques amorphes. [167] Par ailleurs, des études expérimentales sur des matériaux et films ordonnés de nanoparticules ont montré qu'une anisotropie plus élevée conduit à une approche à saturation plus lente comme nous l'observons pour l'échantillon organisé. [168] Il semblerait donc que l'augmentation de l'ordre mésoscopique dans le super-cristal favorise une anisotropie plus élevée par rapport à l'échantillon désordonné. Ceci est également confirmé par l'augmentation du champ coercitif. Ce résultat présente une certaine analogie avec des matériaux cristallins massifs pour lesquels l'ordre cristallographique atomique plus élevé conduit à une augmentation de l'anisotropie.

4.1.2 Effet de l'anisotropie magnéto-cristalline

Afin d'aller vers l'utilisation des auto-organisations de NCs magnétiques dans des systèmes magnétiques utilisables à température ambiante, il est nécessaire d'augmenter l'énergie magnétique. Un des moyens consiste à augmenter l'anisotropie magnéto-

	Périodicité empilement (111) (nm)	$\delta_{1/2}$ (nm^{-1})	D_{c-c} (nm)	D_{i-p} (nm)	T_B (K)	M_r/M_s	H_c (Oe)
Ordonné	8,6 ± 0,1	0,050	10,5 ± 0,1	3,0 ±0,5	112 ± 3	0,53 ± 0,02	900 ± 50
Désordonné	9,4 ± 0,1	0,260	11,5 ± 0,1	4,0 ±0,5	120 ± 8	0,54 ± 0,0	600 ± 50

TABLE 4.1 – Paramètres structuraux et magnétiques expérimentaux des assemblées ordonnées et désordonnées natives

cristalline des NCs utilisés comme briques élémentaires en considérant un recuit, ce qui permettrait d'optimiser les interactions et de favoriser les transitions magnétiques. Dans cette optique, un recuit à 350 °C des assemblées ordonnées et désordonnées présentées ci-dessus a été considéré. (Cette étude était antérieure à la synthèse métallo-organique présentée au chapitre 3 qui conduit à des NCs de cobalt hc).

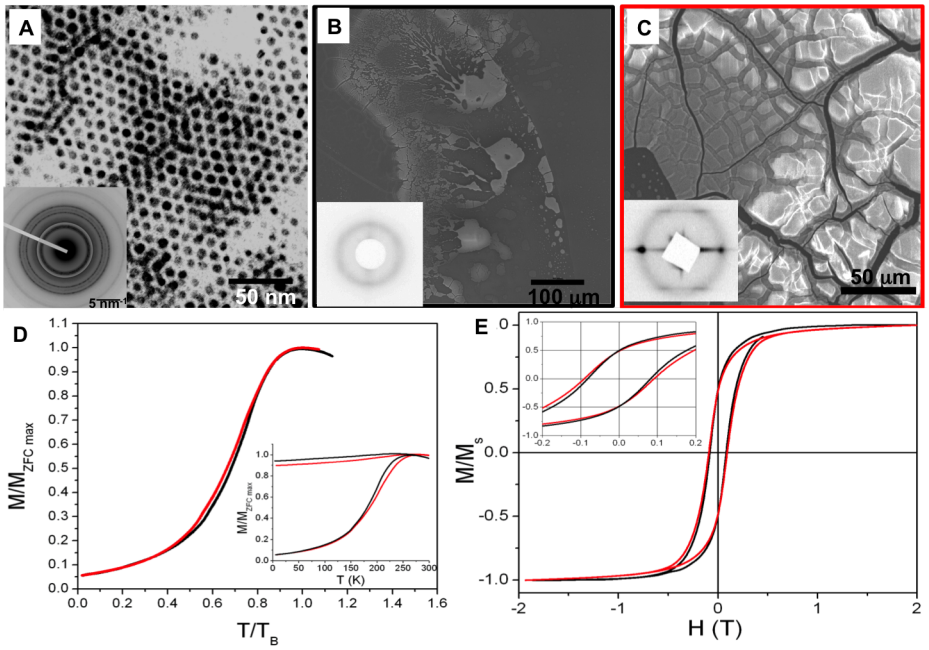


FIGURE 4.2 – Assemblées de NCs de cobalt recuites à 350 °C : (A) Image MET de NCs de Co de 7,5 nm organisés dans un réseau compact. Insert : diffraction électronique correspondante. Images MEB (B) d'assemblées 3D de NCs de cobalt (B) désordonnées et (C) ordonnées. En insert les figures de diffraction en incidence rasante correspondantes. (D) Courbes de l'aimantation ZFC en fonction de T/T_B pour l'assemblée désordonnée (noire) et ordonnée (rouge). En insert les courbes ZFC/FC en fonction de T. (E) Courbes de l'aimantation en fonction du champ. Insert : grandissement pour les faibles aimantations.

Pour éviter l'oxydation des NCs, les traitements thermiques ont été effectués dans un four sous atmosphère d'azote. Les observations par MET montrent que les assemblées 2D sont stables puisqu'aucune coalescence ni agrégation ne sont observées après un recuit

à 350 °C. Néanmoins, le carbone amorphe est fragilisé et rend difficile la détermination de la taille moyenne (Figure 4.2A). Comme attendu, la diffraction électronique met en évidence des réflexions caractéristiques d'une structure hexagonale compacte (hc) sans présence détectable d'oxyde (Insert Figure 4.2A) et confirme la transition de la nanocristallinité d'une structure faiblement cristallisée cfc (natives) vers une structure uniaxiale (hc). Les caractérisations structurales par GISAXS des assemblées 3D montrent que la mésostructure cfc est maintenue pour l'échantillon ordonné (Figure 4.2C). Une diminution de la périodicité d'empilement (111) d'environ $0,7$ nm est toutefois observée, ce qui traduit une diminution des distances interparticulaires (Table 4.2). L'échantillon désordonné ne présente quant à lui aucune réflexion supplémentaire qui indiquerait une amélioration de l'organisation structurelle après recuit (Figure 4.2B). En revanche, une contraction du réseau ($\approx 0,3$ nm) est observée qui pourrait rendre compte d'une amélioration locale de l'ordre mésoscopique. Précédemment nous avons montré des comportements magnétiques différents entre les échantillons ordonnés et désordonnés natifs. Nous avons de même considéré les mesures magnétiques des échantillons recuits. Comme je l'ai mentionné dans le chapitre 3, la structure uniaxiale est caractérisée par une anisotropie magnétocristalline plus élevée que la structure cubique. Ainsi, on s'attend en particulier à des températures de blocage plus grandes que celles des systèmes natifs. Effectivement, les courbes ZFC de l'aimantation en fonction de la température montrent une température de blocage qui a considérablement augmentée (environ 280 K) pour les deux échantillons du fait de la transition cristalline. Ceci est cohérent avec le comportement observé pour des assemblées 2D et dilués de NCs de cobalt pour lesquels la constante d'anisotropie magnétocristalline K_a triple après la transition cfc/hc. [137] De manière étonnante, après recuit, la largeur du pic ZFC_{norm} reste inchangée pour le supra-cristal alors qu'un rétrécissement significatif est observé dans le cas des assemblées désordonnées, comparativement aux systèmes natifs. Le pic de ZFC de l'échantillon désordonné devient alors superposable à celui de l'échantillon ordonné. D'autre part, le champ coercitif (Hc) de l'échantillon désordonné augmente après recuit (Table 4.2, Figure 4.2E) L'échantillon ordonné présente une aimantation à saturation légèrement plus élevée que celle de l'échantillon désordonné.

4.1.3 Discussion sur les propriétés magnétiques

Les différences de comportement magnétique observées dans les systèmes natifs qui résultent d'un ordre mésoscopique ne sont plus observées après un recuit à 350 °C. Par ailleurs, la similitude de comportement des hystérèses observée pour les échantillons supracrystallin et désordonné après recuit sont cohérents avec les résultats des expériences d'aimantation en fonction de la température. Considérons tout d'abord un point de vue

	Périodicité empilement (111) (nm)	$\delta_{1/2}$ (nm^{-1})	D_{c-c} (nm)	D_{i-p} (nm)	T_B (K)	M_r/M_s	H_c (Oe)
Ordonné	7,9 ± 0,1	0,040	9,7 ± 0,1	2,2 ±0,5	280 ± 3	0,51 ± 0,02	900 ± 50
Désordonné	9,1 ± 0,1	0,240	11,2 ± 0,1	3,7 ±0,5	265 ± 5	0,52 ± 0,0	800 ± 50

TABLE 4.2 – Paramètres structuraux et magnétiques expérimentaux des assemblées ordonnées et désordonnées recuites à 350 °C

purement structurel. Après un recuit à 350 °C, aucun changement dans l'ordre structurel à longue distance n'est observé par GISAXS pour l'échantillon désordonné. Toutefois, il est possible qu'une amélioration locale de l'ordre à courte portée puisse avoir lieu. Ceci serait cohérent avec la légère diminution de D_{c-c} après recuit, détecté par GISAXS. Cette amélioration contribuerait localement à un environnement géométrique plus régulier des nanocristaux et qui, comme pour le supracrystal, conduirait à une diminution de la distribution des énergies d'interaction et donc au rétrécissement observé du pic ZFC_{norm}. En fait, il a été démontré que l'ordre à courte portée, indétectable par GISAXS, peut conduire à une cohérence vibrationnelle en diffusion Raman dans des assemblages de nanocristaux d'argent. [161] Cependant, en l'absence de preuves concluantes d'une amélioration structurelle dans notre système, nous ne pouvons pas à ce stade confirmer cette explication. Une autre explication possible du comportement observé provient de l'augmentation de l'anisotropie des NCs après recuit. Des études antérieures montrent que la transition cristalline d'un nanocristal de cobalt amorphe ou cfc vers du pur hcp entraîne une augmentation de plus de trois fois de la constante d'anisotropie K_a. [137] Une étude qualitative de Krechrakos et al., réalisée à l'aide de simulations Monte Carlo des propriétés magnétiques d'un système de particules monodomaines en interaction, a conclu que les propriétés magnétiques du système sont contrôlées par la relation entre K_a et la force des interactions dipolaires. [165] L'étude étant purement qualitative, il n'est pas possible de relier exactement notre système aux calculs. Toutefois, on peut imaginer que l'augmentation du K_a après recuit deviendrait l'élément qui dominerait le comportement magnétique des assemblages 3D et non plus les interactions dipolaires. Cela expliquerait pourquoi, après recuit, les effets d'ordre liés aux interactions interparticules ne sont plus observés.

À la lumière de cela, il demeure toutefois légèrement surprenant que la largeur à mi-hauteur de la ZFC_{norm} et le champ coercitif Hc du supracristal restent inchangés après recuit. Ceci illustre la difficulté d'interpréter facilement l'effet des interactions sur les propriétés magnétiques, contrairement au comportement des NCs isolés qui est bien compris.

Une meilleure compréhension de ce phénomène pourrait être obtenue en étudiant des échantillons ordonnés et désordonnés élaborés directement à partir de NCs de Co d'anisotropie élevée, tels que ceux présentés dans le chapitre 3. On pourrait ainsi, connaissant les propriétés magnétiques des NCs sans interactions, estimer quantitativement les contributions relatives de l'anisotropie et de l'interaction dipolaire dans le supracristal recuit.

À l'heure actuelle, l'élaboration ascendante de nouveaux matériaux à partir de nanoparticules auto-assemblées est répandue. [158, 169, 170] Or si l'on veut développer des dispositifs électroniques, magnétiques basés sur des assemblages de NCs, il est nécessaire d'utiliser des nano-objets à forte anisotropie magnétique dont on peut contrôler les interactions entre nanocristaux au sein des réseaux périodiques. En effet, dans des dispositifs de mémoire magnétique, les NCs (i) doivent être organisés à longue distance pour être adressables mais également (ii) être dé-corrélés magnétiquement afin de garder l'information magnétique locale. Inversement, pour des applications de magnéto-transport, les interactions doivent être suffisamment fortes pour favoriser le transport électronique.

4.2 Modulation des interactions magnétiques entre nanocristaux au sein d'assemblées

Lors de cette dernière décennie, les super-réseaux binaires de nanoparticules (SRBN) sont devenus une classe importante de matériaux en raison de leurs potentialités en terme de composition et de fonctionnalités qui peuvent être combinées ou modulées de manière prévisible. Il s'agit en fait de supra-cristaux à 2D ou 3D obtenus en déposant deux types de nanocristaux de tailles différentes. [171] De telles assemblées mixtes périodiques de nanocristaux de natures et de propriétés physiques différentes ont deux avantages. Ils pourraient donner lieu à de nouvelles propriétés du fait des interactions entre nanocristaux au sein des assemblées mixtes, ce qui constitue un sujet d'étude très prometteur [172] et par ailleurs, les différentes structures mésoscopiques permettraient de moduler les interactions entre objets. Par rapport à la formation de super cristaux à composant unique, la formation de SRBN est plus complexe car, en plus des pairs d'interactions efficaces entre particules, un modèle d'empilement compact de sphères dures doit être considéré. [173] À partir d'une étude numérique sur des assemblées de sphères rigides, il a été démontré que la stabilisation de structures binaires résulte d'une contribution entropique. [174] De nombreuses études ont contribué à décrire et expliquer la stabilité de différentes structures binaires ainsi que la présence de défauts structurels conduisant à des quasi-cristaux [158, 171, 175–177] En 2010, Bodnarchuk et al. ont établi un diagramme de phase des différentes structures résultant d'un phénomène entropique [175] (Figure 4.3). Il apparait que les assemblées

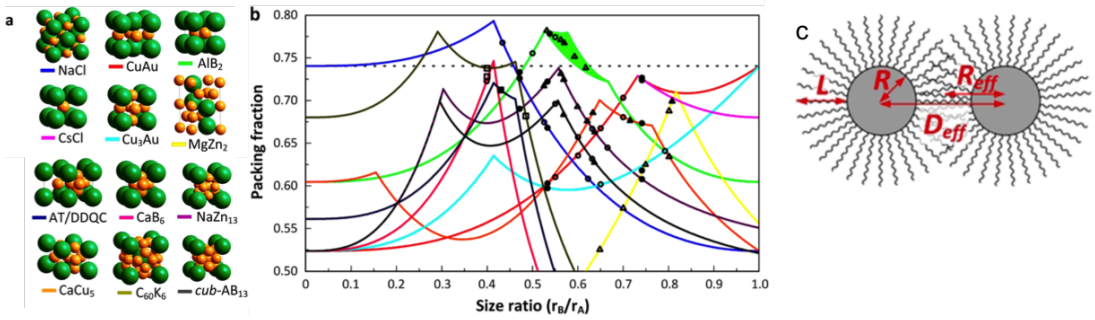


FIGURE 4.3 – Diversité structurale des super-réseaux binaires de nanoparticules binaires et prédictions de faible densité d'empilement. (a) Modèles de 12 phases binaires communément observées (b) Tracé de la compacité en fonction du rapport de taille des sphères constituant ces arrangements. Superposition : points correspondants aux phases observées expérimentalement dans les études BNSL [158, 177] (c) Définition des rayons et diamètres effectifs R_{eff} et D_{eff} à partir du rayon R du cœur métallique et de l'épaisseur L de la couronne organique [177]

binaires sont plus denses que les assemblages mono-constituants et qu'elles peuvent être prédites en estimant la densité maximale. Deux paramètres principaux doivent alors être pris en considération : le rapport de rayon $\gamma = \frac{R_B}{R_A}$ (petites sphères (B) et grandes (A)) et la stœchiométrie $x = \dfrac{x_B}{(x_A + x_B)}$.

Cette partie a fait l'objet des stages post-doctoraux de Romain Breitwieser, en collaboration avec l'équipe E-POMs de l'IPCM dans le cadre des projets MiChem BIPOLMAT (2014) et FuNaPol (2016).

4.2.1 Nano-objets utilisés comme briques élémentaires dans les assemblages binaires

4.2.1.1 Nanoparticules de maghémite

Dans cette étude des nanoparticules d'oxyde de fer(III), ou ferrites, ont été considérées. Elles ont été synthétisées par Anh-Tu Ngo (MONARIS) en suivant le protocole reporté par Hyeon et al. [112] Ces NCs sont monocristallins et présentent la phase γ de l'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3), appelée maghémite. Cette structure est caractérisée par la structure spinelle inverse de la magnétite avec un sous-réseau octaédrique lacunaire (correspondant à l'absence des ions Fe^{2+}) : $(Fe^{3+})_8{}^{tetra}[Fe^{3+}.\square_{1/6}]_{16}{}^{octa}O_{32}$ où le symbole carré se réfère aux lacunes de fer. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont caractérisées par une taille moyenne de $6,2 \pm 0,5$ nm avec une faible dispersion en taille (5%). Elles sont stabilisées en surface par de l'acide oléique (AO) qui représente environ 25% de la masse et solubilisées dans le chloroforme. Du fait de leur faible polydispersité de taille, ces NP déposées sur un substrat (grille MET recouvert de carbone amorphe ou de graphite) s'organisent

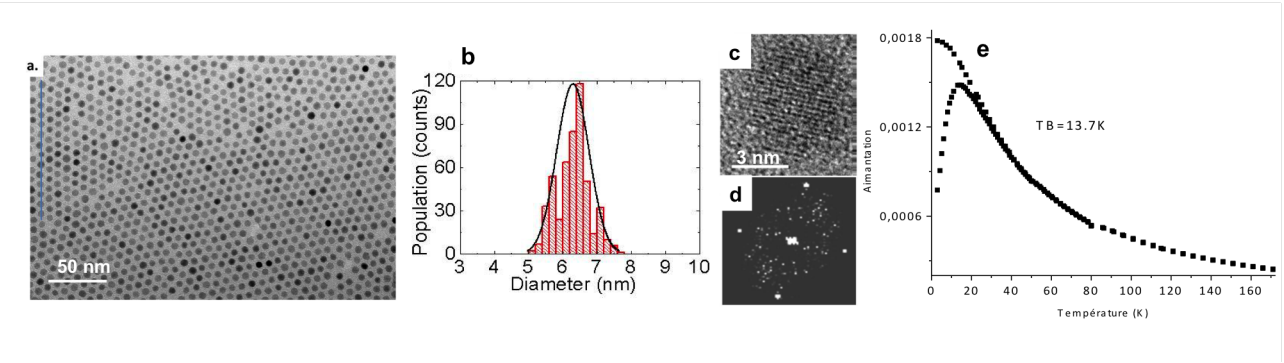


FIGURE 4.4 – Images MET de NPs de ferrites $\gamma-Fe_2O_3$ (a) de $6,2$ nm ($\sigma = 5\%$) (b) et de MET-HR (c) TF (d). courbes de refroidissement en absence de champ ZFC-FC des nanoparticules dispersées dans le chloroforme.

spontanément à 2 et 3 dimensions. Les ferrites, du fait de leur taille, sont superparamagnétiques à haute température [178] comme le montrent les courbes ZFC/ FC (avec un champ de 100 Oe). La température de transition entre le domaine ferromagnétique et le domaine superferromagnétique, T_B, est de $13,7$ K.

4.2.1.2 Polyoxométallates

Les polyoxométallates (POM) peuvent également être considérés comme de nouveaux éléments de construction dans des assemblées.

Les POMs sont des clusteurs moléculaires nanométriques de taille finie entre 1 à 5 nm. Il s'agit de clusters anioniques à base de complexes oxo de métaux de transition du début de la classification périodique, dans leur plus haut degré d'oxydation. Ils obéissent à la formule générale $[X_xM_pO_y]^{n-}$ (avec X=P, S, ... ; M=Mo, W,...). [179, 180] Les POMs étant des polyanions, ils sont donc entourés de contre-cations de natures et de tailles variables. Ces objets nanométriques offrent une diversité structurelle importante (Figure 4.5). Par ailleurs, ils présentent des propriétés physiques remarquables qui peuvent être modulées par photo- ou électro-réduction contrôlée [181–184] ainsi que par l'incorporation d'une variété de cations métalliques addenda qui font apparaitre d'autres propriétés (tel que le magnétisme). [185–187] L'une des caractéristiques importante des POMs est la facilité avec laquelle il est possible d'échanger leurs contre-cations alcalins par des cations ammonium à longue chaîne alkyle ce qui leur confère une structure cœur inorganique / couronne organique ainsi que des propriétés de solubilité similaires à celles des NCs. Lors de cette étude, nous avons considéré préférentiellement un polyoxométallate de la famille des keplerate (appelés aussi « POMs Géants »), le $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ appelé $\{Mo_{132}\}$. Il s'agit d'un POM de $2,9$ nm, sphérique, creux, similaire au C_{60}, avec

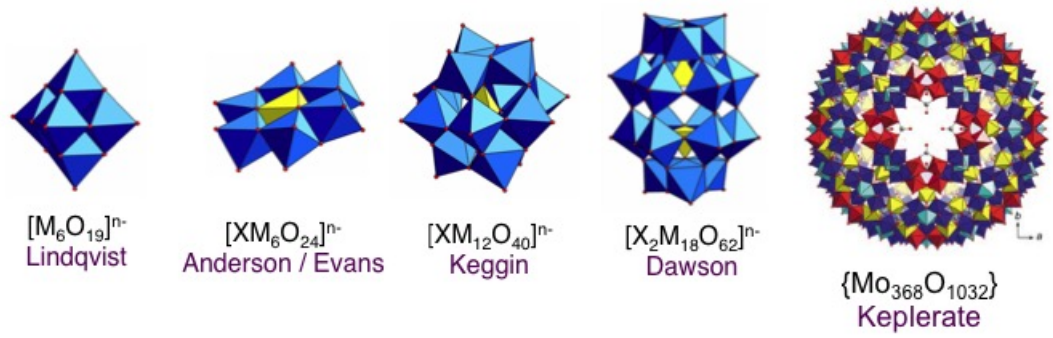


FIGURE 4.5 – Différentes familles de Polyoxométallates présentant des diversités de tailles et formes.

une symétrie icosaédrique. Bien qu'il ne présente pas de propriété physique particulière le $\{Mo_{132}\}$ a été utilisé dans cette étude en raison de sa grande taille et de sa forme sphérique appropriée. Par ailleurs, nous avons échangé partiellement les contre-cations NH_4^+ du $\{Mo_{132}\}$ par des cations didodécyldiméthylammonium (DDA^+) hydrophobes avec deux chaînes en C_{12} menant à $(DDA)_{27}(NH_4)_{15}[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]$, espèces très solubles dans le chloroforme.

4.2.2 Super-réseaux binaires POMs/ $\gamma - Fe_2O_3$

Dans la cristallisation induite par l'entropie et l'approximation de sphères dures, il est possible de prédire les structures binaires thermodynamiquement stables. Comme je l'ai mentionné précédemment, la symétrie d'empilement dépend principalement du rapport de taille effectif des petites et grandes sphères. Dans la présente étude, le rapport de taille effectif est donné par :

$$\gamma = \frac{D_{POM@DDA}}{D_{\gamma-Fe_2O_3@AO}} = \frac{(2,90 + 2 \times 1,2)}{(6,25 + 2 \times 1,1)} = 0,63 \tag{4.2}$$

avec $1,2$ nm la longueur des chaînes DDA et $1,1$ nm la longueur effective des chaînes d'acide oleïque. Cette longueur effective réduite par rapport à la longueur nominale de $1,8$ nm est attribuée à l'interdigitation des chaînes alkyles. Dans ce cas, les structures compactes de type AlB_2 et de type $NaZn_{13}$ sont attendues.

Afin d'obtenir des systèmes binaires dans une structure AlB_2, nous avons considéré un mélange équi-volumique de solutions colloïdales de $\{Mo_{132}\}$@DDA et de $\gamma - Fe_2O_3$@AO avec un rapport de 2/1 en concentrations particulaires. Les assemblages binaires ont ensuite été obtenus par l'évaporation contrôlée du solvant sur un substrat immergé de graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG) ou une grille de microscopie électronique recouverte de carbone amorphe. Ici, les paramètres cruciaux sont principalement le

contrôle de la température (20 °C) et de l'atmosphère saturée en chloroforme de manière à ralentir l'évaporation et ainsi favoriser la cristallisation.

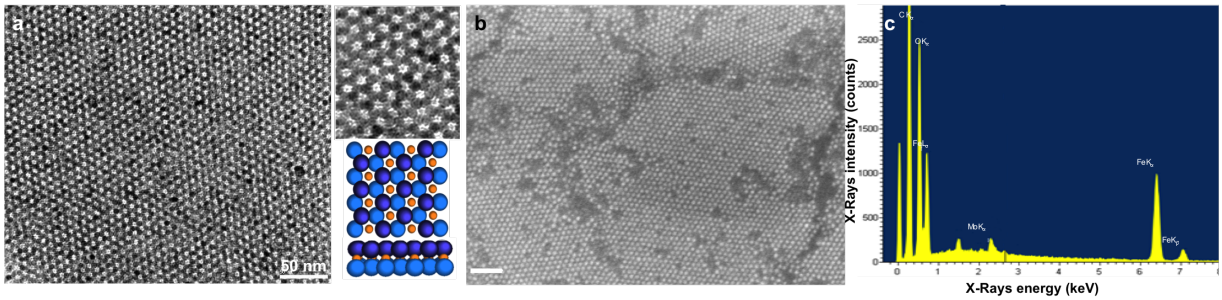


FIGURE 4.6 – Assemblages binaires constitués de nanocristaux de ferrites $\gamma - Fe_2O_3$ et POMs $\{Mo_{132}\}$. (a) Images MET des assemblages et schéma de l'insertion des POMs dans les sites interstitiels (b) Image MEB haute-résolution et (c) spectre EDS correspondant.

Les images MET mettent en évidence la formation de domaines organisés relativement grands (> 500 nm^2) sur carbone amorphe. On observe une organisation hexagonale des NCs de ferrites par empilements compacts dans la direction [111] et la présence des POMs $\{Mo_{132}\}$@DDA dans les interstices octaédriques (Figure 4.6A). Cet arrangement binaire correspond donc à une structure de type AB. Les images de microscopie à balayage haute résolution mettent en évidence un assemblage compact de nanocristaux sur HOPG sur des domaines s'étendant sur une surface d'environ 1 µm^2. Les POMs ne peuvent être visualisés directement par l'imagerie, du fait de leur petite taille et de leur faible contraste. En revanche, leur présence et en particulier leur miscibilité avec les NCs est démontrée par la spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (EDS). En effet, les signaux L_α du Mo et K_α du Fe correspondant aux énergies de $2,293$ kV et $6,398$ kV respectivement ont été détectés. L'analyse quantitative montre une composition atomique relative de Mo/Fe $<$ 0,049 en bon accord avec le rapport atomique attendu de 0,056 pour un rapport 2/1 de POM/NCs.

4.2.3 Effet structurant des Polyoxometallates

Si l'on compare les films des assemblées binaires par rapport à ceux des ferrites seules, il est intéressant de constater que la présence de POMs a une influence structurelle sur les assemblées.

Des films fins ont été réalisés sur des grilles de microscopie électronique et d'autres plus épais sur un substrat de graphite. Les films monoconstituants de $\gamma - Fe_2O_3$ observés par MET présentent des craquelures (Figure 4.7a) dues aux contraintes induites par l'évaporation. [114] D'autre part, la transformée de Fourier de l'image, calculée sur une surface de 1 µm^2, met en évidence la présence de multi-domaines 3 D organisés, orientés

aléatoirement dans le plan. Inversement, dans le cas des assemblées binaires, une étendue unique (sans craquelure) est observée dans le cas des assemblées binaires. L'analyse de la TF montre des réflexions caractéristiques d'une organisation hexagonale dans le plan et qui rendent compte de la formation d'un domaine unique de 1 μm^2. Il apparait donc, que la présence des POMs $\{Mo_{132}\}@DDA$, dans les interstices octaédriques du réseau des ferrites contribue à la cohésion du film en réduisant les contraintes mécaniques, ce qui favorise une organisation périodique sur longue distance.

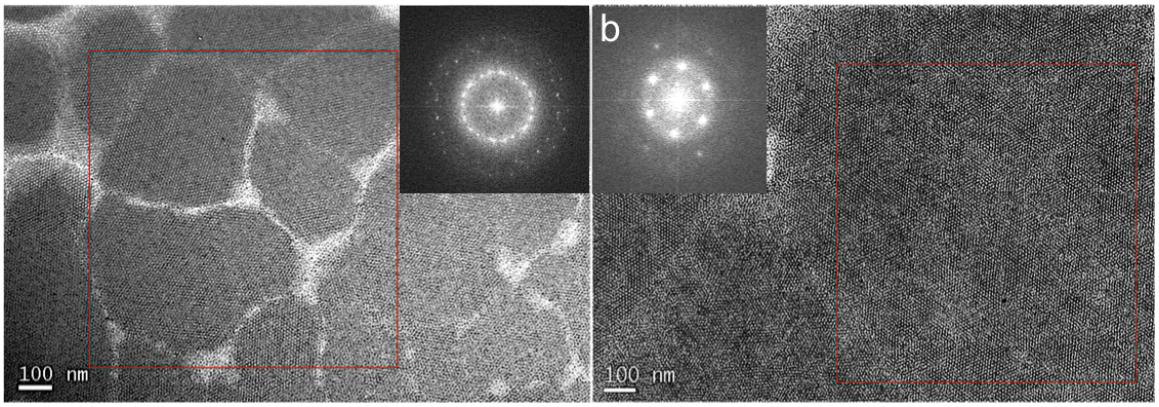


FIGURE 4.7 – Images MET (a) des assemblées de nanocristaux de ferrites $\gamma - Fe_2O_3$ et (b) du super-réseau binaire $\{Mo_{132}\}/\gamma - Fe_2O_3$. En insert, les transformées de Fourier correspondantes.

La caractérisation structurale, en particulier pour déterminer la structure d'empilement des NCs de maghémites au sein des super-réseaux binaires, a été réalisée par GI-SAXS. Pour cette étude, des assemblées 3D épaisses (une centaine de couches) constituées de ferrites seules (référence) et de $\gamma - Fe_2O_3$/POM ont été élaborées sur HOPG en considérant les mêmes conditions de dépôt. Les films obtenus présentent des morphologies et figures de diffraction similaires (Figure 4.8). Les motifs de diffraction montrent, dans les deux cas, des réflexions de Bragg intenses correspondant à un empilement préférentiel dans la direction [111] ainsi que la présence de taches allongées dues à la présence de fautes d'empilements [188] qui ne permettent pas de distinguer une structure hc d'une structure cfc. Ainsi ces assemblées constituent un cristal statistique. Néanmoins, à partir de la distance échantillon-détecteur et des coordonnées du faisceau, l'angle de Bragg 2Θ et donc le module du vecteur diffracté q de la relation de Bragg peuvent être déterminés. Les tracés des profils des intensités (normalisées en 2Θ) le long de q_z mettent en évidence des différences structurales entre les deux types d'assemblées. Tout d'abord, on observe une position identique du pic de Bragg dans les deux cas (Figure 4.8C). Les périodicités d'empilement calculées sont respectivement de $7,00 \pm 0,05$ nm ($D_{c-c} \simeq 8,60 \pm 0,05$ nm) et $7,10 \pm 0,05$ nm ($D_{c-c} \simeq 8,70 \pm 0,05$ nm) pour les assemblages binaires et de $\gamma - Fe_2O_3@AO$. Ainsi, la présence de POMs ne modifie pas la mésostructure des NCs, ce qui s'explique par de

simples considérations géométriques. En effet, les $2,9$ nm $\{Mo_{132}\}$ peuvent facilement s'insérer dans les interstices octaédriques du réseau de ferrites dont la taille, estimée expérimentalement à partir de la distance D_{c-c} en considérant l'interdigitation partielle des chaînes DDA et d'acide oleïque est de $3,6$ nm.

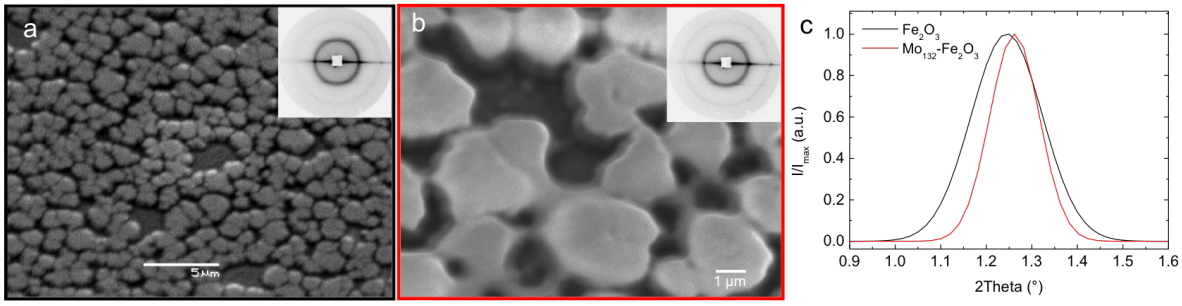


FIGURE 4.8 – Images MEB (a) des assemblées de nanocristaux de ferrites $\gamma - Fe_2O_3$ et (b) du super-réseau binaire $\{Mo_{132}\}/\gamma - Fe_2O_3$. En insert les figures de diffraction des rayons-X en incidence rasante correspondantes (c) Profil de diffraction correspondant à l'intensité normalisée par rapport à 2θ dans la direction q_z de (a) et (b) donnant la distance interparticulaire cœur à cœur

L'autre observation des profils de diffraction, est la différence de la largeur à mi-hauteur du pic de la réflexion de premier ordre $\delta_{1/2}$ pour les deux échantillons. Celle-ci est de $\simeq 0,07$ nm^{-1} pour l'échantillon de référence (noire) et de $\simeq 0,04$ nm^{-1}, proche de la résolution expérimentale ($\simeq 0,03$ nm^{-1}), pour l'assemblage binaire (rouge). Cette diminution de la largeur à mi-hauteur rend compte d'une augmentation de la longueur de cohérence dans les assemblées binaires par rapport aux ferrites seules. Ainsi, la présence des POMs favorise une meilleure organisation selon q_z, c'est-à-dire hors plan.

Ces résultats montrent clairement que la présence de POMs dans les assemblées de ferrites a un effet structurant à la fois dans le plan mais également hors plan. Ceci conduit à des organisations sans défauts et à longue portée des nanocristaux magnétiques, rendant ces systèmes binaires pertinents d'un point de vue industriel. Toutefois, afin d'aller plus loin dans leur utilisation potentielle, il est nécessaire de pouvoir moduler les interactions dipolaires entre les NCs magnétiques tout en maintenant la périodicité à longue distance.

4.2.4 Modulation des interactions magnétiques : Nanocristaux dé-corrélés magnétiquement

J'ai montré que les systèmes binaires $\gamma - Fe_2O_3@AO$ /POMs $\{Mo_{132}\}@DDA$ décrits ci-dessus constituent des cristaux statistiques de type AB au sein desquels les POMs sont complètement insérés dans les sites interstitiels du réseau des NCs de ferrites. Ainsi, d'un point de vue magnétique, les interactions dipolaires magnétiques entre NCs ne devraient

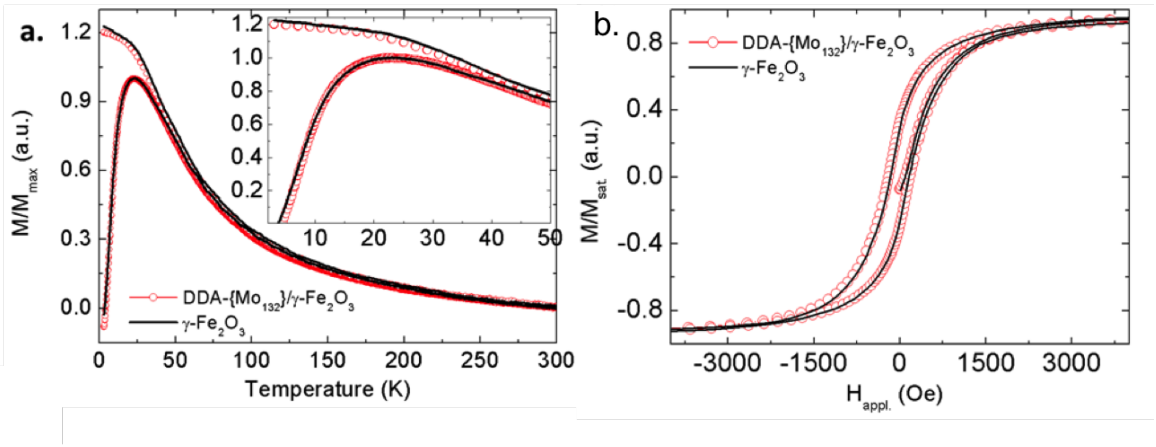


FIGURE 4.9 – (a) Courbes de l'aimantation en fonction de la température et (b) Courbes de l'aimantation en fonction du champ appliqué, pour l'assemblée de ferrites seules (noire) et binaires $\gamma - Fe_2O_3@AO$ /POMs $\{Mo_{132}\}@DDA$ (rouge).

pas être modifiées dans les super-réseaux binaires par rapport aux assemblées mono-constituantes de ferrites (Figure 4.4e).

Le comportement superparamagnétique des NCs a été sondé en effectuant des mesures d'aimantation en fonction de la température (3-300 K) lors du refroidissement de l'échantillon ZFC/FC pour un champ magnétique appliqué de 100 Oe. Les résultats montrent que les super-réseaux de $\gamma - Fe_2O_3$ (noir) et binaires (rouge) présentent strictement la même dépendance en température avec $T_B \approx 22$K (Figure 4.9a). De plus, les courbes d'hystérèses montrent le même comportement ferromagnétique à 3 K avec une coercitivité Hc d'environ 163 Oe, un champ de saturation $H_{sat} \approx 0,325$ T et une rémanence $Mr/Ms \approx 0,3$ (Figure 4.9b). Ces caractérisations magnétiques sont parfaitement cohérentes avec les caractérisations structurelles.

Afin de dé-coreller magnétiquement les NCs magnétiques, il faut diminuer les interactions dipolaires magnétiques entre eux. Un des moyens consiste à augmenter la distance inter-particulaire. Pour cela, nous avons considéré un POM plus gros en procédant à un échange des contre-cations didodécyldiméthylammonium avec des dioctadécyldiméthylammonium ($DODA^+$) (chaînes C_{18} de longueur $\approx 1,8$ nm).

Les dépôts ont été réalisés après maintien du mélange dans les conditions ambiantes pendant au moins quatre jours afin d'obtenir des domaines binaires ordonnés à longue distance. Malgré le changement du rapport de taille des constituants ($\gamma = 0,77$), l'auto-organisation conduit à la même structure de type AB avec les POMs en insertion octaédrique du réseau compact des ferrites (Figure 4.10b). En revanche les études GISAXS mettent en évidence un changement dans la périodicité des NCs de ferrites (Figure 4.10c). En effet, une augmentation de la distance inter-particulaire de $8,20 \pm 0,05$ nm (référence)

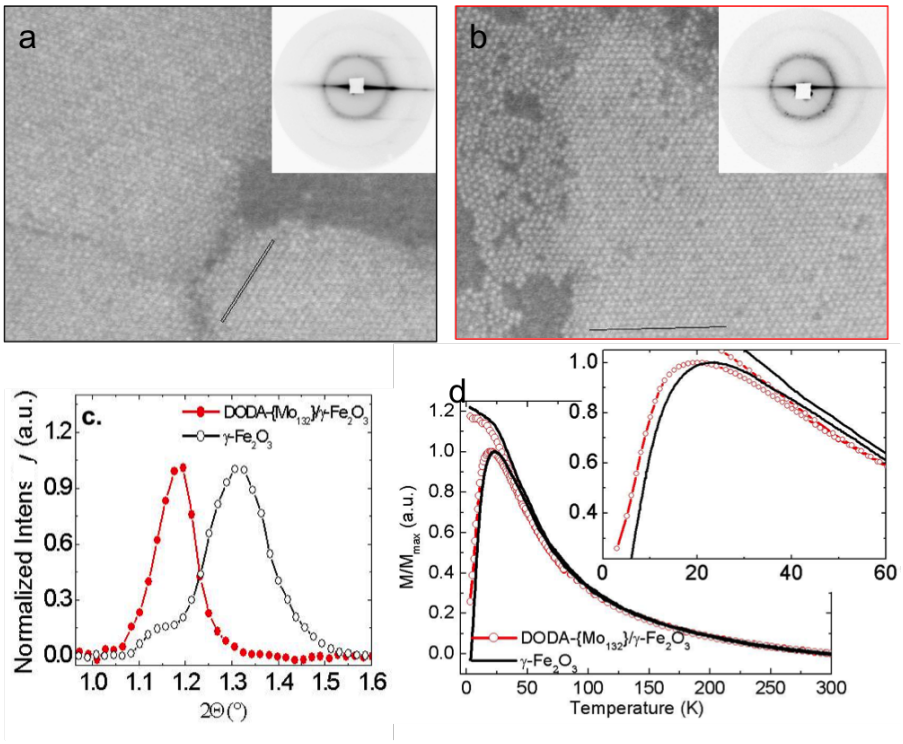


FIGURE 4.10 – Images MEB (a) des assemblées de nanocristaux de ferrites $\gamma - Fe_2O_3$ et (b) du super-réseau binaire $\{Mo_{132}\}/\gamma - Fe_2O_3$. En insert les figures de diffraction des rayons-X en incidence rasante correspondantes (c) Profil de diffraction correspondant à l'intensité normalisée par rapport à 2θ dans la direction q_z de (a) et (b) donnant la distance interparticulaire cœur à cœur et (d) Courbes de l'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC) pour l'assemblée de ferrites seules (noire) et binaires $\gamma - Fe_2O_3@AO$ /POMs $\{Mo_{132}\}@DODA$ (rouge).

à $9,10 \pm 0,05$ nm est observée dans le système binaire. Cette augmentation de distance est cohérente avec les observations de microscopie électronique rapportées ci-dessus. L'ordre à longue distance des NCs de ferrites associés aux POMs $DODA - \{Mo_{132}\}$ est révélé par la faible largeur du pic de Bragg à mi-hauteur $\delta q_{1/2} \approx 0,03$ nm^{-1} proche de la résolution de l'appareillage.

Ainsi, l'augmentation significative de la distance entre NCs de ferrites devrait conduire à une modulation des propriétés magnétiques du film binaire comparativement au film de ferrites seules. Des mesures de l'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC) ont été réalisées et comparées à celles des films de ferrites (Figure 4.10d). Comme attendu, la température de blocage du film binaire se décale vers les basses températures de 2K. Ce décalage est faible mais significatif car il correspond à environ 10% de la T_B du film de ferrites. Cette diminution de la T_B rend donc compte de la diminution des interactions dipolaires au sein du film binaire du fait d'une augmentation de la distance inter-particulaire de l'ordre de 1 nm.

Ces résultats montrent que ces systèmes binaires constituent des systèmes pertinents

permettant une organisation longue distance tout en diminuant les interactions dipolaires magnétiques. Forts de ces résultats, nous avons alors cherché à augmenter les interactions dipolaires afin de favoriser des interactions fortes entre les briques élémentaires, ce qui permettrait d'envisager des propriétés de magnéto-transport. Dans cet objectif, nous avons considéré les plus petits POMs ($\{Mo_{132}\}@DDA$) et avons soumis les assemblées mono-constituantes de $\gamma Fe_2O_3@AO$ et binaires $\{Mo_{132}\}/\gamma - Fe_2O_3$ à des traitements thermiques afin d'essayer de s'affranchir des chaînes alkyles. Pour cela, nous avons procédé à un recuit à 370 °C pendant 1 heure (sous vide primaire). Cette étude a été amorcée par Romain Breitweiser à la fin de son stage Post-Doctoral. Des résultats préliminaires ont été obtenus et sont très encourageants.

Conclusion

L'intérêt portés aux assemblées à deux et trois dimensions de NCs réside dans les propriétés collectives dues aux interactions entre nano-objets. Pour des applications magnétiques, il est nécessaire de contrôler la synthèse de la brique élémentaire mais également l'organisation sur longue-distance et d'être capable de moduler les interactions magnétiques. La formation d'assemblées ordonnées et désordonnées avec les mêmes NCs de cobalt a permis une étude comparative des propriétés magnétiques en fonction de l'ordre mésoscopique. Il apparait que l'effet de l'ordre est faible mais néanmoins significatif. Il résulte de la distribution des barrières d'énergie qui dépendent de l'environnement géométrique des NCs au sein des assemblées. En revanche, les différences de comportement magnétique entre les assemblées ordonnées et désordonnées ne sont plus observées dans le cas de NCs caractérisés par une anisotropie magnéto-cristalline élevée qui l'emporte alors sur les interactions dipolaires magnétiques.

Un des enjeux étant de moduler les interactions magnétiques au sein d'assemblées de NCs, des systèmes binaires constitués de deux briques élémentaires de natures et tailles différentes ont été élaborés en considérant des NCs magnétiques associés à des molécules nanométriques : les polyoxométallates. Un super-réseau binaire de $\{Mo_{132}\}/\gamma - Fe_2O_3$ a été réalisé par évaporation contrôlée. Un effet structurant induit par la présence des POMs a été observé par l'augmentation de la longueur de cohérence plus élevée dans les super-réseaux à deux et trois dimensions que pour les assemblages de $\gamma - Fe_2O_3$ purs. Ceci permet d'obtenir des super-réseaux sur longue distance. De plus, en augmentant la taille des POMs, la modulation des interactions dipolaires magnétiques a été observée en raison de l'augmentation de la distance interparticulaire. Inversement, une diminution des distances interparticulaires est observée après un traitement thermique conduisant à une

augmentation des interactions magnétiques dipolaires et donc à un déplacement de la T_B vers l'ambiante. La présence des POMs est indispensable pour empêcher la coalescence des NCs magnétiques et maintenir l'ordre mésoscopique. Cette étude doit être poursuivie.

Publications associées au chapitre 4

Les résultats présentés dans ce chapitre ont donné lieu à plusieurs publications :

Face-Centered Cubic Supra-Crystals and Disordered Three-Dimensional Assemblies of 7.5 nm Cobalt Nanocrystals : Influence of the Mesoscopic Ordering on the Magnetic Properties Lisiecki, D. Parker, C. Salzemann, M. P. Pileni ; *Chem. Mater* **2007**, 19, 4030-4036

Abstract :*Previously, we have shown that we can control the mesoscopic order in three-dimensional (3D) assemblies of* 7.5 nm *Co nanocrystals to give either face-centered cubic (fcc) supra-crystals or disordered aggregates. These 3D assemblies provide an intermediate between the atomic and the bulk state and have the potential to exhibit many interesting new properties. In this paper we compare the magnetic properties of well-characterized disordered and fcc ordered 3D assemblies and find that there are significant differences arising from the mesoscopic order. We propose that this is due to the difference in anisotropy and distribution of dipolar interaction energies in the two systems and that this represents a new intrinsic property of magnetic supra-crystals.*

Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in fcc Supracrystals : I, Structural Investigation I. Lisiecki, C. Salzemann, D. Parker, P-A. Albouy, M-P. Pileni ; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 12625-12631

Abstract :*As is now well-established, metallic nanocrystals with very low size distribution self-organize into long range ordered three dimensional (3D) superlattices. Here, we report the annealing induced atomic phase transition of Co nanocrystals, arranged in long-range ordered fcc supracrystal 3D assemblies, from a poorly crystallized fcc structure to hcp monocrystals. We stress that this transition takes place at the atomic scale and that the fcc suprastructure of the superlattice remains unchanged. In addition, neither coalescence between nanocrystals nor oxidation of the Co material is observed. In fact, improvement in the long-range fcc order of the supracrystals is found. To our knowledge, this is the first report of the fabrication of long-range fcc supracrystals made with hcp Co nanocrystal building blocks.*

Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in fcc Supracrystals : II, Magnetic InvestigationD. Parker, I. Lisiecki, C. Salzemann, M-P. Pileni ; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 12632-12638

Abstract :*It has been shown that by annealing three dimensional (3D) disordered and fcc supracrystal assemblies of* 7.5 nm *nanocrystals, a structural transition of the nanocrystals from a poorly crystallized fcc structure to a pure hcp phase occurs. The annealing process does not result in either oxidation or coalescence of the nanocrystals. Not only is the system highly stable, but also the thermal treatment actually improves the mesoscopic structural order in the fcc supracrystals. In the native state, an effect of the mesoscopic order on the magnetic properties of the 3D assemblies is observed which we attribute to the difference in distribution of dipolar interaction energies. In this paper, we extend this study to the same systems after annealing in order to investigate the effect of increased anisotropy and crystallinity on the magnetic behavior. We find a significant increase in both blocking temperature (to a near room-temperature value) and saturation magnetization. Surprisingly, the effects of mesoscopic order are no longer observed.*

Binary Superlattices from Mo_{132} Polyoxometalates and Maghemite Nanocrystals : Long-Range Ordering and Fine-Tuning of Dipole Interactions R. Breitwieser, T. Auvray, F. Volatron, C. Salzemann, A.-T Ngo, P-A. Albouy, A. Proust, and C. Petit ; *Small*, **2016**, 12, 2, 220.

Abstract :*In the present article, the successful coassembly of spherical* 6.2 nm *($\gamma - Fe_2O_3$) nanocrystals and giant polyoxometalates (POMs) such as* 2.9 nm *$\{Mo_{132}\}$ is demonstrated. To do so, colloidal solutions of oleic acid-capped $\gamma - Fe_2O_3$ and long-chain alkylammonium-encapsulated $\{Mo_{132}\}$ dispersed in chloroform are mixed together and supported self-organized binary superlattices are obtained upon the solvent evaporation on immersed substrates. Both electronic microscopy and small angles X-ray scattering data reveal an AB-type structure and an enhanced structuration of the magnetic nanocrystals (MNCs) assembly with POMs in octahedral interstices. Therefore, $\{Mo_{132}\}$ acts as an efficient binder constituent for improving the nanocrystals ordering in 3D films. Interestingly, in the case of didodecyldimethylammonium (C_{12})-encapsulated*

POMs, the long-range ordered binary assemblies are obtained while preserving the nanocrystals magnetic properties due to weak POMs ?MNCs interactions. On the other hand, POMs of larger effective diameter can be employed as spacer blocks for MNCs as shown by using Mo_{132} *capped with dioctadecyldimethylammonium (*C_{18} *) displaying longer chains. In that case, it is shown that POMs can also be used for fine tuning the dipolar interactions in* $\gamma - Fe_2O_3$ *nanocrystal assemblies.*

Conclusion Générale

Depuis mes premiers engagements en recherche (DEA) je me suis intéressée à l'élaboration de nanocristaux métalliques de taille, forme et cristallinité contrôlées du fait des propriétés intrinsèques qui en découlent. Dans la littérature, de nombreux articles reportent des synthèses conduisant à des objets bien définis et dont les paramètres expérimentaux ont été identifiés. Or, souvent, il s'agit de résultats empiriques qui ont nécessité de changer différents paramètres afin de trouver la bonne combinaison. En commençant à travailler avec le platine, je me suis rendue compte à quel point il était essentiel de comprendre les différents mécanismes mis en jeu permettant d'expliquer la formation de tel ou tel objet. Comme par exemple l'influence drastique de l'ordre d'addition des réactifs dans la formation des nanocubes de platine (Chapitre 1). Ceci permettrait de contrôler davantage la synthèse en amont, afin de l'orienter vers le produit attendu, compte tenu des propriétés ciblées. Tel est le début de ce que j'ai compris être un casse-tête à résoudre, dont la tâche est ardue mais combien passionnante. Des résultats nouveaux et originaux ont été obtenus et ont, pour une part, contribué à une meilleure compréhension des processus de réduction, nucléation et croissance. En revanche, considérer une synthèse prédictive permettant d'obtenir des objets de taille, morphologie, cristallinité souhaitées demeure complexe par voie chimique en phase liquide. En effet, l'inter-dépendance des différents paramètres expérimentaux et leur influence sur la nucléation et la croissance, ne permettent pas d'obtenir un contrôle purement cinétique ou thermodynamique, même en considérant un système simple à deux constituants. Cet inconvénient constitue toutefois un merveilleux atout car cela explique la versatilité des synthèses chimiques permettant d'envisager une infinité de possibilités dans l'élaboration de nanomatériaux aux propriétés spécifiques. Si la tâche est ardue, cela ne veut pas dire qu'elle est impossible et la mise en commun des compétences spécifiques permet d'apporter des éléments de réponses. En particulier, la chimie théorique a permis de lever le voile sur des mécanismes sous-jacents tels que les adsorptions sélectives ou encore les phénomènes de dismutation. Par ailleurs, le développement d'études *in operando* et *in situ*, qui permettraient de visualiser directement les processus dynamiques à l'échelle nanométrique dans les liquides, constitue une

nouvelle voie de recherche à venir. Même si tout n'est pas compris, j'ai pu rapidement aller vers la synthèse d'objets plus complexes tels que les nanocristaux bimétalliques. Ces nano-objets sont très intéressants car l'association judicieuse de deux métaux permet d'obtenir des propriétés spécifiques différentes de celles des NCs monoconstituants. Le travail sur les NCs de platine et palladium m'a naturellement amenée à considérer des NCs d'alliages dérivés du platine que ce soit pour des propriétés catalytiques ou magnétiques. Dans le chapitre 2, j'ai montré qu'il était possible de contrôler la composition, la taille mais également la cristallinité de ces alliages. En revanche, le contrôle de forme reste quant à lui un défi. En effet, l'association de deux métaux conduit à des modifications des états de surface qui rendent difficile le contrôle de la morphologie alors qu'il demeure essentiel en particulier pour les applications catalytiques. D'autre part, le choix de la méthode de synthèse joue également un rôle important en particulier dans le contrôle de la nanocristallinité que ce soit, pour les nanoalliages (exemple : $Co_{1-x}Pt_x$) mais aussi pour les constituants monométalliques (exemple : cobalt).

L'élaboration raisonnée de NCs aux propriétés individuelles spécifiques liées à leur taille, forme, composition et cristallinité permet par la suite de considérer ces nano-objets comme briques élémentaires dans des assemblées à deux et trois dimensions. L'intérêt porté à de tels systèmes réside dans l'émergence de nouvelles propriétés collectives qui résultent des interactions entre nano-objets. En particulier, pour des applications magnétiques (aimants permanents, spintronique,...), il est nécessaire de contrôler l'organisation sur longue-distance tout en étant capable de moduler les interactions magnétiques. Dans ce contexte, j'ai montré que les systèmes binaires constitués de NCs magnétiques et de clusters moléculaires (polyoxométallates) constituent de bons systèmes. Une organisation sur longue distance est obtenue et d'autre part les interactions dipolaires magnétiques peuvent être modulées par la distance inter-particulaire.

Bibliographie

[1] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, and G. A. Somorjai, "Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity," *Nano Letters*, vol. 7, no. 10, pp. 3097–3101, 2007.

[2] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, "Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts," *Nature Chemistry*, vol. 1, no. 7, pp. 552–556, 2009.

[3] C. Wang, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic, "Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 5, pp. 891–898, 2012.

[4] D. F. van der Vliet, C. Wang, D. Tripkovic, D. Strmcnik, X. F. Zhang, M. K. Debe, R. T. Atanasoski, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic, "Mesostructured thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology," *Nature Materials*, vol. 11, no. 12, pp. 1051–1058, 2012.

[5] A. Gołąbiewska, W. Lisowski, M. Jarek, G. Nowaczyk, A. Zielińska-Jurek, and A. Zaleska, "Visible light photoactivity of tio_2 loaded with monometallic (au or pt) and bimetallic (au/pt) nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 1131–1142, 2014.

[6] Z. Cui, H. Chen, M. Zhao, D. Marshall, Y. Yu, H. Abruña, and F. J. DiSalvo, "Synthesis of Structurally Ordered Pt_3Ti and Pt_3V Nanoparticles as Methanol Oxidation Catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 29, pp. 10206–10209, 2014.

[7] Y. Kang, J. B. Pyo, X. Ye, T. R. Gordon, and C. B. Murray, "Synthesis, Shape Control, and Methanol Electro-oxidation Properties of PtZn Alloy and Pt_3Zn Intermetallic Nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5642–5647, 2012.

[8] M. L. Plumer, J. Van Ek, and D. Weller, eds., *The physics of ultra-high-density magnetic recording.*
No. 41 in Springer series in surface sciences, Berlin ; New York : Springer, 2001.

[9] "Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 35, no. 6, pp. 4423–4439, 1999.

[10] S. Sun, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices," *Science*, vol. 287, no. 5460, pp. 1989–1992, 2000.

[11] P. Gambardella, "Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles," *Science*, vol. 300, no. 5622, pp. 1130–1133, 2003.

[12] C. Petit, C. Salzemann, and A. Demortière, "Platinum and Palladium Nanocrystals : Soft Chemistry Approach to Shape Control from Individual Particles to Their Self-Assembled Superlattices," in *Complex-Shaped Metal Nanoparticles* (T. K. Sau and A. L. Rogach, eds.), pp. 305–337, Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

[13] C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, and R. G. Hennig, "Predicting Nanocrystal Shape through Consideration of Surface-Ligand Interactions," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2118–2127, 2012.

[14] C.-Y. Chiu, Y. Li, L. Ruan, X. Ye, C. B. Murray, and Y. Huang, "Platinum nanocrystals selectively shaped using facet-specific peptide sequences," *Nature Chemistry*, vol. 3, no. 5, pp. 393–399, 2011.

[15] M. Chen, B. Wu, J. Yang, and N. Zheng, "Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 7, pp. 862–879, 2012.

[16] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 7, p. 801, 1994.

[17] A. Demortière, P. Launois, N. Goubet, P.-A. Albouy, and C. Petit, "Shape-Controlled Platinum Nanocubes and Their Assembly into Two-Dimensional and Three-Dimensional Superlattices," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 46, pp. 14583–14592, 2008.

[18] D. Scopece, "*SOWOS* : an open-source program for the three-dimensional Wulff construction," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 3, pp. 811–816, 2013.

[19] G. Wulff, "XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und der Aufloesung der Krystallflaechen," *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 34, no. 1-6, 1901.

[20] Y. Xia, X. Xia, and H.-C. Peng, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals : Thermodynamic versus Kinetic Products," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 25, pp. 7947–7966, 2015.

[21] A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki, and M. P. Pileni, "Is the Anion the Major Parameter in the Shape Control of Nanocrystals ?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 30, pp. 7492–7500, 2003.

[22] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple Chemistry Meets Complex Physics ?," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 1, pp. 60–103, 2009.

[23] N. Gonzales, M. Levin, and L. Zimmerman, "The reactivity of sodium borohydride with various species as characterized by adiabatic calorimetry," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, no. 3, pp. 639–646, 2007.

[24] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, and G. C. Hadjapanayis, "Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates," *Langmuir*, vol. 8, no. 3, pp. 771–773, 1992.

[25] J. Legrand, S. Gota, M.-J. Guittet, and C. Petit, "Synthesis and XPS Characterization of Nickel Boride Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 18, no. 10, pp. 4131–4137, 2002.

[26] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, "Erratum : The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982)]," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 18, no. 4, p. 1807, 1989.

[27] T. Kuji, Y. Matsumura, H. Uchida, and T. Aizawa, "Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330-332, pp. 718–722, 2002.

[28] S. Kishore, J. Nelson, J. Adair, and P. Eklund, "Hydrogen storage in spherical and platelet palladium nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 389, no. 1-2, pp. 234–242, 2005.

[29] C. Salzemann and C. Petit, "Influence of Hydrogen on the Morphology of Platinum and Palladium Nanocrystals," *Langmuir*, vol. 28, no. 10, pp. 4835–4841, 2012.

[30] N. Aguilera-Porta, M. Calatayud, C. Salzemann, and C. Petit, "Understanding How in Situ Generated Hydrogen Controls the Morphology of Platinum Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 17, pp. 9290–9298, 2014.

[31] G. J. Leong, M. C. Schulze, M. B. Strand, D. Maloney, S. L. Frisco, H. N. Dinh, B. Pivovar, and R. M. Richards, "Shape-directed platinum nanoparticle synthesis : nanoscale design of novel catalysts : A review of shape-directed platinum nanoparticle synthesis," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 28, no. 1, pp. 1–17, 2014.

[32] C. J. Murphy, T. K. Sau, and A. L. Rogach, eds., *Complex-shaped metal nanoparticles : bottom-up syntheses and applications.*
Weinheim : Wiley-VCH, 2012.

[33] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver, and J. Kollár, "The surface energy of metals," *Surface Science*, vol. 411, no. 1-2, pp. 186–202, 1998.

[34] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C. Mottet, "Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 9, p. 3856, 2002.

[35] A. C. Luntz, J. K. Brown, and M. D. Williams, "Molecular beam studies of H_2 and D_2 dissociative chemisorption on Pt(111)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 7, p. 5240, 1990.

[36] R. A. Olsen, G. J. Kroes, and E. J. Baerends, "Atomic and molecular hydrogen interacting with Pt(111)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 24, p. 11155, 1999.

[37] D. C. Ford, Y. Xu, and M. Mavrikakis, "Atomic and molecular adsorption on Pt(111)," *Surface Science*, vol. 587, no. 3, pp. 159–174, 2005.

[38] P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. Nilekar, and M. Mavrikakis, "Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces : A DFT study," *Surface Science*, vol. 606, no. 7-8, pp. 679–689, 2012.

[39] W. Wang, X. Chen, Q. Cai, G. Mo, L. S. Jiang, K. Zhang, Z. J. Chen, Z. H. Wu, and W. Pan, "In situ SAXS study on size changes of platinum nanoparticles with temperature," *The European Physical Journal B*, vol. 65, no. 1, pp. 57–64, 2008.

[40] H. G. Alison, R. J. Davey, J. Garside, M. J. Quayle, G. J. T. Tiddy, D. T. Clarke, and G. R. Jones, "Using a novel plug flow reactor for the in situ, simultaneous, monitoring of SAXS and WAXD during crystallisation from solution," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 22, p. 4998, 2003.

[41] M. Mougenot, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, R. Escalier, T. Sauvage, O. Lyon, and P. Brault, "Cluster organization in co-sputtered platinum-carbon films as revealed by grazing incidence X-ray scattering," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 2, 2012.

[42] B. Abécassis, F. Testard, O. Spalla, and P. Barboux, "Probing in situ the Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles by Small-Angle X-ray Scattering," *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1723–1727, 2007.

[43] H. K. Kammler, G. Beaucage, D. J. Kohls, N. Agashe, and J. Ilavsky, "Monitoring simultaneously the growth of nanoparticles and aggregates by in situ ultra-small-angle x-ray scattering," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 5, p. 054309, 2005.

[44] P. Lindner and T. Zemb, eds., *Neutrons, X-rays and light scattering methods applied to soft condensed matter ; [completely revised 'Bombannes' lectures].*
North-Holland delta series, Amsterdam [u.a.] : Norh-Holland, Elsevier, 1. ed ed., 2002.

[45] O. Glatter, ed., *Small angle X-ray scattering.*
London [u.a.] : Acad. Pr, 2. print ed., 1983.

[46] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, "Structural study of divalent metal bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate aggregates," *Langmuir*, vol. 7, no. 11, pp. 2620–2625, 1991.

[47] I. Lisiecki, P. André, A. Filankembo, C. Petit, J. Tanori, T. Gulik-Krzywicki, B. W. Ninham, and M. P. Pileni, "Mesostructured Fluids. 1. $Cu(AOT)_2 - H_2O - Isooctane$ in Oil Rich Regions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 43, pp. 9168–9175, 1999.

[48] S. Gómez-Graña, F. Hubert, F. Testard, A. Guerrero-Martínez, I. Grillo, L. M. Liz-Marzán, and O. Spalla, "Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods," *Langmuir*, vol. 28, no. 2, pp. 1453–1459, 2012.

[49] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 18, pp. 1389–1393, 2001.

[50] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, "Synthesis of cadmium sulfide in situ in reverse micelles. 2. Influence of the interface on the growth of the particles," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 4, pp. 1598–1603, 1990.

[51] M. Johansson, E. Skúlason, G. Nielsen, S. Murphy, R. Nielsen, and I. Chorkendorff, "Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1bar," *Surface Science*, vol. 604, no. 7-8, pp. 718–729, 2010.

[52] A. Henglein, "Colloidal Palladium Nanoparticles : Reduction of Pd(II) by H_2 ; $Pd_{core}Au_{shell}Ag_{shell}$ Particles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 29, pp. 6683–6685, 2000.

[53] F. J. Ibañez and F. P. Zamborini, "Reactivity of Hydrogen with Solid-State Films of Alkylamine- and Tetraoctylammonium Bromide-Stabilized Pd, PdAg, and PdAu Nanoparticles for Sensing and Catalysis Applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 2, pp. 622–633, 2008.

[54] R. K. Joshi, S. Krishnan, M. Yoshimura, and A. Kumar, "Pd Nanoparticles and Thin Films for Room Temperature Hydrogen Sensor," *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 1191–1196, 2009.

[55] K. Naoe, C. Petit, and M. Pileni, "From Wormlike to Spherical Palladium Nanocrystals : Digestive Ripening," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 44, pp. 16249–16254, 2007.

[56] S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, "Oleylamine in Nanoparticle Synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 1465–1476, 2013.

[57] R. Xie, Y. Pan, and H. Gu, "Synthesis of Pt dendritic nanocubes with enhanced catalytic properties," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 21, pp. 16497–16500, 2015.

[58] L.-M. Lacroix, C. Gatel, R. Arenal, C. Garcia, S. Lachaize, T. Blon, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, and G. Viau, "Tuning Complex Shapes in Platinum Nanoparticles : From Cubic Dendrites to Fivefold Stars," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 19, pp. 4690–4694, 2012.

[59] H. Lee, S. E. Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G. A. Somorjai, and P. Yang, "Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals," *Angewandte Chemie*, vol. 118, no. 46, pp. 7988–7992, 2006.

[60] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications," *Nano Today*, vol. 4, no. 1, pp. 81–95, 2009.

[61] J. Ren and R. Tilley, "Shape-Controlled Growth of Platinum Nanoparticles," *Small*, vol. 3, no. 9, pp. 1508–1512, 2007.

[62] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, and Y. Xia, "Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction," *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1302–1305, 2009.

[63] N. Ortiz and S. E. Skrabalak, "Manipulating Local Ligand Environments for the Controlled Nucleation of Metal Nanoparticles and their Assembly into Nanodendrites," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 47, pp. 11757–11761, 2012.

[64] R. Long, S. Zhou, B. J. Wiley, and Y. Xiong, "Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals : atomic addition and subtraction," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 17, p. 6288, 2014.

[65] C. Salzemann, I. Lisiecki, J. Urban, and M.-P. Pileni, "Anisotropic Copper Nanocrystals Synthesized in a Supersaturated Medium : Nanocrystal Growth," *Langmuir*, vol. 20, no. 26, pp. 11772–11777, 2004.

[66] S. Maksimuk, X. Teng, and H. Yang, "Roles of Twin Defects in the Formation of Platinum Multipod Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 39, pp. 14312–14319, 2007.

[67] T.-H. Yang, H.-C. Peng, S. Zhou, C.-T. Lee, S. Bao, Y.-H. Lee, J.-M. Wu, and Y. Xia, "Toward a Quantitative Understanding of the Reduction Pathways of a Salt Precursor in the Synthesis of Metal Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 17, no. 1, pp. 334–340, 2017.

[68] T.-H. Yang, S. Zhou, K. D. Gilroy, L. Figueroa-Cosme, Y.-H. Lee, J.-M. Wu, and Y. Xia, "Autocatalytic surface reduction and its role in controlling seed-mediated growth of colloidal metal nanocrystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 52, pp. 13619–13624, 2017.

[69] D. Alloyeau, W. Dachraoui, Y. Javed, H. Belkahla, G. Wang, H. Lecoq, S. Ammar, O. Ersen, A. Wisnet, F. Gazeau, and C. Ricolleau, "Unravelling Kinetic and Thermodynamic Effects on the Growth of Gold Nanoplates by Liquid Transmission Electron Microscopy," *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, pp. 2574–2581, 2015.

[70] A. De Clercq, W. Dachraoui, O. Margeat, K. Pelzer, C. R. Henry, and S. Giorgio, "Growth of Pt-Pd Nanoparticles Studied In Situ by HRTEM in a Liquid Cell," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2126–2130, 2014.

[71] N. Ahmad, G. Wang, J. Nelayah, C. Ricolleau, and D. Alloyeau, "Exploring the Formation of Symmetric Gold Nanostars by Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy," *Nano Letters*, vol. 17, no. 7, pp. 4194–4201, 2017.

[72] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau, eds., *Nanoalloys synthesis, structure and properties.*
Engineering materials, springer, springer ed., 2012.

[73] F. Calvo, ed., *Nanoalloys from fundamentals to emergent applications.*
Amsterdam [u.a.] : Elsevier, 2013.

[74] A. De Clercq, O. Margeat, G. Sitja, C. R. Henry, and S. Giorgio, "Core-shell Pd-Pt nanocubes for the CO oxidation," *Journal of Catalysis*, vol. 336, pp. 33–40, 2016.

[75] R. Paranjpe, A. K. Suresh, and P. Aghalayam, "Understanding Pt-Rh Synergy in a Three-Way Catalytic Converter," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 11, no. 1, 2013.

[76] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, "Nanoalloys : From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, 2008.

[77] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruña, "Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts," *Nature Materials*, vol. 12, no. 1, pp. 81–87, 2013.

[78] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin, and R. Schlögl, "PdGa Intermetallic Compounds as Highly Selective Semihydrogenation Catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 42, pp. 14745–14747, 2010.

[79] D. Y. Chung, S. W. Jun, G. Yoon, S. G. Kwon, D. Y. Shin, P. Seo, J. M. Yoo, H. Shin, Y.-H. Chung, H. Kim, B. S. Mun, K.-S. Lee, N.-S. Lee, S. J. Yoo, D.-H.

Lim, K. Kang, Y.-E. Sung, and T. Hyeon, "Highly Durable and Active PtFe Nanocatalyst for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 49, pp. 15478–15485, 2015.

[80] C. Goyhenex and L. Piccolo, "How the hydrogen sorption properties of palladium are modified through interaction with iridium," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 48, pp. 32451–32458, 2017.

[81] W. Yu, M. D. Porosoff, and J. G. Chen, "Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis : From Model Surfaces to Supported Catalysts," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 11, pp. 5780–5817, 2012.

[82] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, and Y. Yoshimura, "Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt supported on highly acidic USY zeolite by EXAFS," *Catalysis letters*, vol. 54, pp. 23–27, 1998.

[83] N. Inoğlu and J. R. Kitchin, "Identification of Sulfur-Tolerant Bimetallic Surfaces Using DFT Parametrized Models and Atomistic Thermodynamics," *ACS Catalysis*, vol. 1, no. 4, pp. 399–407, 2011.

[84] G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, "Highly Active, CO-Tolerant, and Robust Hydrogen Anode Catalysts : Pt-M (M = Fe, Co, Ni) Alloys with Stabilized Pt-Skin Layers," *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 1, pp. 267–274, 2017.

[85] H. Zhang, M. Jin, and Y. Xia, "Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 24, p. 8035, 2012.

[86] C. Barroo, Y. De Decker, L. Jacobs, and T. V. de Bocarmé, "Nonlinear behavior during NO_2 hydrogenation on a nanosized Pt-Rh catalyst sample," *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 564–570, 2017.

[87] D. Thompsett, "Pt alloys as oxygen reduction catalysts," in *Handbook of Fuel Cells* (W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, and H. Yokokawa, eds.), Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[88] E. Antolini, J. R. Salgado, and E. R. Gonzalez, "The stability of Pt-M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 957–968, 2006.

[89] H. Shang, K. Pan, L. Zhang, B. Zhang, and X. Xiang, "Enhanced Activity of Supported Ni Catalysts Promoted by Pt for Rapid Reduction of Aromatic Nitro Compounds," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 6, p. 103, 2016.

[90] S. R. Bharadwaj, A. S. Kerkar, S. N. Tripathi, and S. R. Dharwadkar, "The palladium-platinum phase diagram," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 169, no. 1, pp. 167–172, 1991.

[91] Z. Peng and H. Yang, "Agpt alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 7, pp. 1546–1551, 2008.

[92] T. Ishimoto and M. Koyama, "Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 736–740, 2016.

[93] L. S. R. Kumara, O. Sakata, H. Kobayashi, C. Song, S. Kohara, T. Ina, T. Yoshimoto, S. Yoshioka, S. Matsumura, and H. Kitagawa, "Hydrogen storage and

stability properties of Pd-Pt solid-solution nanoparticles revealed via atomic and electronic structure," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017.

[94] A. De Clercq, S. Giorgio, and C. Mottet, "Pd surface and Pt subsurface segregation in $Pt_{1-c}Pd_c$ nanoalloys," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, no. 6, p. 064006, 2016.

[95] Y. Cheng and D. J. Schiffrin, "Electrodeposition of metallic gold clusters at the water/1,2-dichloroethane interface," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 92, no. 20, p. 3865, 1996.

[96] A. Demortière and C. Petit, "First Synthesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic Co_xPt_{100-x} Nanoalloys," *Langmuir*, vol. 23, no. 16, pp. 8575–8584, 2007.

[97] A. Demortière, R. Losno, C. Petit, and J.-P. Quisefit, "Composition study of CoPt bimetallic nanocrystals of 2 nm," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 397, pp. 1485–1491, June 2010.

[98] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, "Atomic-Level Pd-Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 16, pp. 5576–5577, 2010.

[99] I. Moysan, V. Paul-Boncour, S. Thiébaut, E. Sciora, J. Fournier, R. Cortes, S. Bourgeois, and A. Percheron-Guégan, "Pd-Pt alloys : correlation between electronic structure and hydrogenation properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 322, no. 1-2, pp. 14–20, 2001.

[100] M. Yamauchi, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, "Hydrogen Storage Mediated by Pd and Pt Nanoparticles," *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 15, pp. 2566–2576, 2009.

[101] F. Morfin, L. Blondeau, K. Provost, A. Malouche, L. Piccolo, and C. Zlotea, "Absorbed hydrogen enhances the catalytic hydrogenation activity of Rh-based nanocatalysts," *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, no. 10, pp. 2707–2715, 2018.

[102] A. Kootte, C. Haas, and R. A. d. Groot, "The electronic structure of ordered binary Co-Pt compounds," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 3, no. 9, pp. 1133–1152, 1991.

[103] S. Karoui, H. Amara, B. Legrand, and F. Ducastelle, "Magnetism : the driving force of order in CoPt, a first-principles study," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 5, p. 056005, 2013.

[104] C. Leroux, A. Loiseau, D. Broddin, and G. Vantendeloo, "Electron microscopy study of the coherent two-phase mixtures L1 $_0$ + L1 $_2$, in Co-Pt alloys," *Philosophical Magazine Part B*, vol. 64, no. 1, pp. 57–82, 1991.

[105] Y. Le Bouar, A. Loiseau, and A. Finel, "Origin of the complex wetting behavior in Co-Pt alloys," *Physical Review B*, vol. 68, Dec. 2003.

[106] E. E. Carpenter, J. A. Sims, J. A. Wienmann, W. L. Zhou, and C. J. O'Connor, "Magnetic properties of iron and iron platinum alloys synthesized via microemulsion techniques," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, p. 5615, 2000.

[107] Y. Huang, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, A. Simopoulos, and D. Weller, "Hysteresis behavior of CoPt nanoparticles," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 38, no. 5, pp. 2604–2606, 2002.

[108] G. Spratt, P. Bissell, R. Chantrell, and E. Wohlfarth, "Static and dynamic experimental studies of particulate recording media," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 75, no. 3, pp. 309–318, 1988.

[109] H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z.-R. Dai, and Z.-L. Wang, "Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 14, p. 2583, 2002.

[110] T. Klemmer, C. Liu, N. Shukla, X. Wu, D. Weller, M. Tanase, D. Laughlin, and W. Soffa, "Combined reactions associated with L10 ordering," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 266, no. 1-2, pp. 79–87, 2003.

[111] A. Demortière and C. Petit, "CoPt magnetic nanocrystals in the A1/L10 transformation," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, p. 084344, 2011.

[112] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon, "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals," *Nature Materials*, vol. 3, no. 12, pp. 891–895, 2004.

[113] M. Chen and D. E. Nikles, "Synthesis of spherical FePd and CoPt nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, p. 8477, 2002.

[114] A.-T. Ngo, J. Richardi, and M. P. Pileni, "Crack patterns in superlattices made of maghemite nanocrystals," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 26, p. 10666, 2013.

[115] F. Somodi, Z. Peng, A. B. Getsoian, and A. T. Bell, "Effects of the Synthesis Parameters on the Size and Composition of Pt-Sn Nanoparticles Prepared by the Polyalcohol Reduction Method," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 39, pp. 19084–19090, 2011.

[116] K. Wikander, C. Petit, K. Holmberg, and M.-P. Pileni, "Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals : A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods," *Langmuir*, vol. 22, no. 10, pp. 4863–4868, 2006.

[117] P. Buffat and J.-P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles," *Physical Review A*, vol. 13, no. 6, pp. 2287–2298, 1976.

[118] P. Andreazza, V. Pierron-Bohnes, F. Tournus, C. Andreazza-Vignolle, and V. Dupuis, "Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys : from thin films to supported clusters," *Surface Science Reports*, vol. 70, no. 2, pp. 188–258, 2015.

[119] D. Alloyeau, G. Prévot, Y. Le Bouar, T. Oikawa, C. Langlois, A. Loiseau, and C. Ricolleau, "Ostwald Ripening in Nanoalloys : When Thermodynamics Drives a Size-Dependent Particle Composition," *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 25, 2010.

[120] D. Alloyeau, T. Oikawa, J. Nelayah, G. Wang, and C. Ricolleau, "Following Ostwald ripening in nanoalloys by high-resolution imaging with single-atom chemical sensitivity," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 12, p. 121920, 2012.

[121] A. Demortière, S. Buathong, B. P. Pichon, P. Panissod, D. Guillon, S. Bégin-Colin, and B. Donnio, "Nematic-like Organization of Magnetic Mesogen-Hybridized Nanoparticles," *Small*, vol. 6, no. 12, pp. 1341–1346, 2010.

[122] L. Weil, "Le champ coercitif," *Journal de Physique et le Radium*, vol. 12, no. 3, pp. 437–447, 1951.

[123] G. Rossi, R. Ferrando, and C. Mottet, "Structure and chemical ordering in CoPt nanoalloys," *Faraday Discuss.*, vol. 138, pp. 193–210, 2008.

[124] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici, and N. Bouet, "Probing nanoscale structural and order/disorder phase transitions of supported Co-Pt clusters under annealing," *Physical Review B*, vol. 82, no. 15, 2010.

[125] S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousselme, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, and V. Artero, "A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water," *Nature Materials*, vol. 11, p. 802, 2012.

[126] S. K. Beaumont, "Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalysed Fischer-Tropsch synthesis," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 11, pp. 5034–5043, 2014.

[127] H. Bibring and F. Sebilleau, "Structure et transformation allotropique du cobalt," *Revue de Métallurgie*, vol. 52, no. 7, pp. 569–578, 1955.

[128] M. Aresta, M. Rossi, and A. Sacco, "Tetrahedral complexes of cobalt(I)," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 3, pp. 227–231, 1969.

[129] H.-Y. Rhyoo, B. Y. Lee, H. K. Bae Yu, and Y. K. Chung, "Study of the reactivity of ClCo(PPh3)3," *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 92, no. 1, pp. 41–49, 1994.

[130] L. Meziane, C. Salzemann, M. Petit, C. Petit, C. Aubert, and H. Gérard, "Nanoparticules de cobalt ferromagnétiques à température ambiante, procédé de préparation et utilisations," 2015.

[131] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials.*
Piscataway, NJ : IEEE Press, 2. ed ed., 2009.
OCLC : 255009181.

[132] V. F. Puntes, "Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control : The Case of Cobalt," *Science*, vol. 291, no. 5511, pp. 2115–2117, 2001.

[133] X. Q. Zhao, S. Veintemillas-Verdaguer, O. Bomati-Miguel, M. P. Morales, and H. B. Xu, "Thermal history dependence of the crystal structure of Co fine particles," *Physical Review B*, vol. 71, no. 2, 2005.

[134] D. Srikala, V. N. Singh, A. Banerjee, B. R. Mehta, and S. Patnaik, "Synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt nanospheres, nanodiscs and nanocubes," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 9, no. 9, pp. 5627–5632, 2009.

[135] I. Lisiecki and M. P. Pileni, "Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals : The Limited Influence of Reverse Micelles," *Langmuir*, vol. 19, no. 22, pp. 9486–9489, 2003.

[136] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, and P. Zurcher, "Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nano-

rods," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 42, pp. 5213–5216, 2003.

[137] C. Petit, Z. L. Wang, and M. P. Pileni, "Seven-nanometer hexagonal close packed cobalt nanocrystals for high-temperature magnetic applications through a novel annealing process," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 32, pp. 15309–15316, 2005.

[138] H. Guo, X. Liu, Q. Xie, L. Wang, D.-L. Peng, P. S. Branco, and M. B. Gawande, "Disproportionation route to monodispersed copper nanoparticles for the catalytic synthesis of propargylamines," *RSC Advances*, vol. 3, no. 43, p. 19812, 2013.

[139] H. F. Klein and H. H. Karsch, "Tris(trimethylphosphine)cobalt(I) halides. Preparation and properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 473–477, 1975.

[140] J. M. Cassidy and K. H. Whitmire, "Structures of [CoCl(C18h15p)3] and [NiCl(C18h15p)3].C7h8," *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, vol. 47, no. 10, pp. 2094–2098, 1991.

[141] R. L. Carlin, R. D. Chirico, E. Sinn, G. Mennenga, and L. J. De Jongh, "Magnetic ordering in cobalt chloride-triphenylphosphine (CoCl2.2p(C6h5)3) and cobalt bromide-triphenylphosphine (CoBr2.2p(C6h5)3)," *Inorganic Chemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 2218–2222, 1982.

[142] A. Kant and B. Strauss, "Dissociation Energies of Diatomic Molecules of the Transition Elements. II. Titanium, Chromium, Manganese, and Cobalt," *Journal of Chemical Physics*, vol. 41, pp. 3806–2808, 1964.

[143] D. A. Hales, C. Su, L. Lian, and P. B. Armentrout, "Collision-induced dissociation of Co_n^+ (n =2-18) with Xe : Bond energies of cationic and neutral cobalt clusters, dissociation pathways, and structures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 2, pp. 1049–1057, 1994.

[144] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee, "Structure, bonding, and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 76, no. 1, 2007.

[145] A. Sebetci, "Cobalt clusters (Con, n ?6) and their anions," *Chemical Physics*, vol. 354, pp. 196–201, Dec. 2008.

[146] A. H. Pakiari and E. Dehghanpisheh, "The electronic structure of nanoparticle : theoretical study of small Cobalt clusters (Co n , n = 2-5) (part A)," *Structural Chemistry*, vol. 27, no. 2, pp. 583–593, 2016.

[147] C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, R. Mazel, and C. Roucau, "Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine ligands," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 24, pp. 11638–11639, 1993.

[148] H. T. Yang, C. M. Shen, Y. G. Wang, Y. K. Su, T. Z. Yang, and H. J. Gao, "Stable cobalt nanoparticles passivated with oleic acid and triphenylphosphine," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 1, pp. 70–74, 2004.

[149] X. Lu, M. S. Yavuz, H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, and Y. Xia, "Ultrathin Gold Nanowires Can Be Obtained by Reducing Polymeric Strands of Oleylamine ?AuCl

Complexes Formed via Aurophilic Interaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 28, pp. 8900–8901, 2008.

[150] H. Kura and T. Ogawa, "Synthesis and growth mechanism of long ultrafine gold nanowires with uniform diameter," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 7, p. 074310, 2010.

[151] E. Ye, S.-Y. Zhang, S. Liu, and M.-Y. Han, "Disproportionation for Growing Copper Nanowires and their Controlled Self-Assembly Facilitated by Ligand Exchange," *Chemistry - A European Journal*, vol. 17, no. 11, pp. 3074–3077, 2011.

[152] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, and Y. Xia, "Large-Scale Synthesis of Silver Nanocubes : The Role of HCl in Promoting Cube Perfection and Monodispersity," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 14, pp. 2154–2157, 2005.

[153] F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A.-E. Surkus, K. Junge, and M. Beller, "Selective Semihydrogenation of Alkynes with N-Graphitic-Modified Cobalt Nanoparticles Supported on Silica," *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 3, pp. 1526–1532, 2017.

[154] J. L. Fiorio, N. López, and L. M. Rossi, "Gold-Ligand-Catalyzed Selective Hydrogenation of Alkynes into *cis* -Alkenes via H_2 Heterolytic Activation by Frustrated Lewis Pairs," *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 4, pp. 2973–2980, 2017.

[155] T.-J. Zhao, Y.-N. Zhang, K.-X. Wang, J. Su, X. Wei, and X.-H. Li, "General transfer hydrogenation by activating ammonia-borane over cobalt nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 5, no. 124, pp. 102736–102740, 2015.

[156] B. AlSabban, L. Falivene, S. M. Kozlov, A. Aguilar-Tapia, S. Ould-Chikh, J.-L. Hazemann, L. Cavallo, J.-M. Basset, and K. Takanabe, "In-operando elucidation of bimetallic CoNi nanoparticles during high-temperature CH_4 /CO_2 reaction," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 213, pp. 177–189, 2017.

[157] M.-P. Pileni, "Self-Assembly of Inorganic Nanocrystals : Fabrication and Collective Intrinsic Properties," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, no. 8, pp. 685–693, 2007.

[158] M. A. Boles, M. Engel, and D. V. Talapin, "Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals : From Intricate Structures to Functional Materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 18, pp. 11220–11289, 2016.

[159] L. Motte, E. Lacaze, M. Maillard, and M. P. Pileni, "Self-Assemblies of Silver Sulfide Nanocrystals on Various Substrates," *Langmuir*, vol. 16, no. 8, pp. 3803–3812, 2000.

[160] A. Courty, O. Araspin, C. Fermon, and M. P. Pileni, "Supracrystals Made of Nanocrystals. 2. Growth on HOPG Substrate," *Langmuir*, vol. 17, no. 5, pp. 1372–1380, 2001.

[161] A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval, and M. P. Pileni, "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals," *Nature Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 395–398, 2005.

[162] I. Lisiecki, P.-A. Albouy, and M.-P. Pileni, "Face-centered-cubic supracrystals of cobalt nanocrystals," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 9, pp. 712–716, 2003.

[163] R. Mukhopadhyay, S. Mitra, T. Pradeep, I. Tsukushi, and S. Ikeda, "Absence of the rotator phase and evolution of dynamical motions in cluster monolayers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 10, p. 4614, 2003.

[164] J. Dormann, L. Spinu, E. Tronc, J. Jolivet, F. Lucari, F. D'Orazio, and D. Fiorani, "Effect of interparticle interactions on the dynamical properties of $\gamma - Fe_2o_3$ nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 183, no. 3, pp. L255–L260, 1998.

[165] D. Kechrakos and K. N. Trohidou, "Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles," *Physical Review B*, vol. 58, no. 18, pp. 12169–12177, 1998.

[166] S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, "Magnetic interactions between nanoparticles," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 1, pp. 182–190, 2010.

[167] E. M. Chudnovsky, "Magnetic properties of amorphous ferromagnets (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 10, pp. 5770–5775, 1988.

[168] J. Filippi, V. S. Amaral, and B. Barbara, "High-field magnetization curve of random-anisotropy amorphous magnet : Observation of a crossover and link to structural short-range order," *Physical Review B*, vol. 44, no. 6, pp. 2842–2845, 1991.

[169] M. P. Pileni, "Nanocrystal Self-Assemblies : Fabrication and Collective Properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 17, pp. 3358–3371, 2001.

[170] M. P. Pileni, ed., *Nanocrystals forming mesoscopic structures.* Weinheim : Chichester : Wiley-VCH ; John Wiley [distributor], 2005.

[171] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, and C. B. Murray, "Structural diversity in binary nanoparticle superlattices," *Nature*, vol. 439, no. 7072, pp. 55–59, 2006.

[172] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. R. Kagan, and C. B. Murray, "Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled $PbTe/Ag_2te$ thin films," *Nature Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 115–121, 2007.

[173] D. V. Talapin, "LEGO Materials," *ACS Nano*, vol. 2, no. 6, pp. 1097–1100, 2008.

[174] M. D. Eldridge, P. A. Madden, and D. Frenkel, "Entropy-driven formation of a superlattice in a hard-sphere binary mixture," *Nature*, vol. 365, no. 6441, pp. 35–37, 1993.

[175] M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, W. Heiss, and D. V. Talapin, "Energetic and Entropic Contributions to Self-Assembly of Binary Nanocrystal Superlattices : Temperature as the Structure-Directing Factor," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 34, pp. 11967–11977, 2010.

[176] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen, and C. B. Murray, "Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices," *Nature*, vol. 461, no. 7266, pp. 964–967, 2009.

[177] M. A. Boles and D. V. Talapin, "Many-Body Effects in Nanocrystal Superlattices : Departure from Sphere Packing Explains Stability of Binary Phases," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 13, pp. 4494–4502, 2015.

[178] V. Russier, C. Petit, J. Legrand, and M. P. Pileni, "Collective magnetic properties of cobalt nanocrystals self-assembled in a hexagonal network : Theoretical model supported by experiments," *Physical Review B*, vol. 62, no. 6, p. 3910, 2000.

[179] M. T. Pope, Y. Jeannin, and M. Fournier, *Heteropoly and isopoly oxometalates : with 40 tables.*
No. 8 in Inorganic chemistry concepts, Berlin : Springer, 1983.
OCLC : 8974729.

[180] A. Müller and P. Gouzerh, "From linking of metal-oxide building blocks in a dynamic library to giant clusters with unique properties and towards adaptive chemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 22, p. 7431, 2012.

[181] M. Sadakane and E. Steckhan, "Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts," *Chemical Reviews*, vol. 98, no. 1, pp. 219–238, 1998.

[182] T. Yamase, "Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials," *Chemical Reviews*, vol. 98, no. 1, pp. 307–326, 1998.

[183] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frere, and M. T. Pope, "A heteropolyanion with fivefold molecular symmetry that contains a nonlabile encapsulated sodium ion. The structure and chemistry of $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 9, pp. 2662–2669, 1985.

[184] A. Pearson, S. Bhosale, S. K. Bhargava, and V. Bansal, "Combining the UV-Switchability of Keggin Ions with a Galvanic Replacement Process to Fabricate tio_2 Polyoxometalate Bimetal Nanocomposites for Improved Surface Enhanced Raman Scattering and Solar Light Photocatalysis," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7007–7013, 2013.

[185] A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko, and N. Harrison, "Classical and Quantum Magnetism in Giant Keplerate Magnetic Molecules," *ChemPhysChem*, vol. 2, no. 8-9, pp. 517–521, 2001.

[186] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, and A. Gaita-Ariño, "Magnetic polyoxometalates : from molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 22, p. 7464, 2012.

[187] P. Kögerler, B. Tsukerblat, and A. Müller, "Structure-related frustrated magnetism of nanosized polyoxometalates : aesthetics and properties in harmony," *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 1, pp. 21–36, 2010.

[188] A.-I. Henry, A. Courty, M.-P. Pileni, P.-A. Albouy, and J. Israelachvili, "Tuning of Solid Phase in Supracrystals Made of Silver Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 8, no. 7, pp. 2000–2005, 2008.