

Les phosphures de métaux

Une renaissance à l'échelle nanométrique

Sophie Carencio, Cédric Boissière, Nicolas Mézailles et Clément Sanchez

Résumé

La famille des phosphures de métaux (alliages M_xP_y), pourtant à la portée du chimiste depuis la Révolution française, demeure mal connue et peu utilisée. Cet article revient sur les causes historiques de cette désaffection et illustre comment le domaine des semi-conducteurs en a pourtant tiré parti à la fin du XX^e siècle. Aujourd'hui, les nanosciences offrent aux phosphures de métaux le théâtre idéal pour démontrer leur intérêt fondamental et applicatif. Non seulement les effets quantiques, liés à l'échelle nanométrique, permettent de développer des luminophores accordables en fréquence à partir de semi-conducteurs comme InP et GaP, mais aussi de nouvelles applications dans le domaine de la catalyse mettent en exergue des propriétés inattendues, par exemple en matière de résistance au soufre ou de sélectivité. Une voie synthétique originale pour les nanoparticules de phosphures de métaux est ensuite exposée. Elle repose sur la réaction d'un précurseur de phosphore très réactif, le phosphore blanc, sur des nanoparticules métalliques. De façon avantageuse, on obtient ainsi des phosphures de métaux nanométriques (Ni_2P , InP, Pb_2P , Zn_3P_2) dans des conditions plus douces que par les méthodes traditionnelles, avec un bon contrôle de la composition, de la taille et de la forme des nanoparticules. Enfin, l'attrait des nanoparticules de Ni_2P pour la catalyse homogène est souligné : contrairement aux nanoparticules de nickel, ces catalyseurs permettent l'hydrogénation sélective des alcynes en alcènes dans un contexte de chimie fine.

Mots-clés

Nanoparticules, phosphures de métaux, phosphure de nickel, phosphore blanc, nanocatalyse, hydrogénation des alcynes.

Abstract

Metal phosphides: a revival at the nanoscale

The metal phosphide family (M_xP_y alloys) has been available for centuries. Yet it remained largely ignored, though it was exploited in the second half of the XXth century in the field of semi-conductors. Nowadays, the "nano" hype offers an ideal background to metal phosphides to demonstrate their fundamental and applicative potential. On the one hand, quantum effect at the nanoscale in InP and GaP semi-conductors allowed the development of tunable inorganic dyes (quantum dots). On the other hand, metal phosphides have found relevant applications in industrial catalysis because of their exceptional sulfur resistance and unexpected selectivities in certain reactions. Herein, an original synthetic route to metal phosphide nanoparticles is proposed. It relies on the reaction of a highly reactive phosphorus species, white phosphorus, on metal nanoparticles. Interestingly, this reaction yields metal phosphide nanoparticles (Ni_2P , InP, Pb_2P , Zn_3P_2) in soft conditions, compared with traditional routes, and allows an excellent control on composition, size and shape of the resulting objects. Lastly, Ni_2P nanoparticles are highlighted as an advantageous catalyst in alkyne hydrogenation: while the nickel nanoparticles yield the alkanes, the Ni_2P ones show a very good selectivity for the alkenes for a large scope of substrates.

Keywords

Nanoparticles, metal phosphides, nickel phosphide, white phosphorus, nanocatalysis, alkyne hydrogenation.

À la mémoire de Pascal Le Floch.

Dans la nomenclature établie par G. de Morveau, A. Lavoisier, C. Berthollet et A. de Foucroy [1], les « phosphures de métaux » désignent les corps mixtes composés de phosphore et de métal ; ils ont pour formule générale M_xP_y . De nos jours, des phosphures binaires (contenant un seul métal et du phosphore) ont été décrits pour la plupart des métaux (ex. : InP, Cu_3P , Eu_4P_3) [2]. Plusieurs stœchiométries sont souvent possibles (Ni_3P , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 ...) et des alliages ternaires sont stables (ex. : $MnCoP_4$), ce qui génère une famille riche en composition et en propriétés.

Ces caractéristiques proviennent d'une part de la forte covalence de la liaison métal-phosphore dans ces matériaux, et d'autre part de la grande tolérance du phosphore quant à son état d'oxydation formel (P(-III) à P(+III)). Malgré ce panel de qualités, les phosphures de métaux furent largement inusités depuis leur découverte jusque dans les années 1960, où on les employait comme semi-conducteurs. Parce que l'on sait désormais les préparer sous forme de nanoparticules, ils suscitent aujourd'hui un vif intérêt dans les domaines de la catalyse, du biomédical et de l'énergie. Dans le présent article, les grandes étapes de la découverte des phosphures de métaux à l'échelle macroscopique seront décrites, ainsi que leur préparation en tant que nanomatériaux. Une voie originale de synthèse des nanoparticules de

phosphures de métaux, à partir d'une source très réactive de phosphore (le phosphore blanc), sera ensuite présentée et comparée aux autres méthodes disponibles. Le phosphure de nickel nanométrique (Ni_2P) pour l'hydrogénation sélective des alcynes (réaction d'intérêt industriel) sera enfin proposé comme substitut aux catalyseurs contenant des métaux nobles.

Genèse des phosphures de métaux

Les phosphures de métaux, d'origine synthétique, sont à plus d'un titre d'authentiques produits de la chimie moderne. En pleine période révolutionnaire, et selon les préceptes de la chimie naissante du XVIII^e siècle, Bertrand Pelletier (1761-1797), pharmacien à Paris, s'y intéressa. Il prépara une vingtaine de phosphures de métaux par la combinaison des éléments purs correspondants, notamment par ajout de copeaux de phosphore blanc sur le métal porté à son point de fusion, et détermina par pesée le rapport métal/phosphore du matériau obtenu (*figure 1*) [3-4]. Les propriétés macroscopiques de ces composés synthétiques (ex. : Ni_2P , Ag_2P), comme le point de fusion ou la dureté, ou l'aspect, différaient significativement de celles des métaux correspondants. Néanmoins, aucune application significative ne fut développée à l'époque, et ces matériaux restèrent des curiosités de laboratoire.

Années 1960-2000 : la suprématie des semi-conducteurs

Au cours du XX^e siècle, de nouvelles phases de phosphures de métaux furent décrites et le développement de la cristallographie permit de déterminer leurs structures à l'échelle atomique [2]. Les propriétés cristallines des phosphures de métaux, mais aussi leurs structures en tant que matériaux vitreux [5], ont été largement étudiées à cette période et ont contribué à une meilleure compréhension de l'état solide. De plus, de très nombreux phosphures de métaux sont semi-conducteurs [2]. Deux d'entre eux attirèrent l'attention dans les années 1960 : les phosphures d'indium (InP) et de gallium (GaP) (*figure 2*). Suite aux travaux de H. Welker qui souligna leur potentiel pour l'électronique dès 1952 [7], ils furent utilisés sous forme de films minces multicouches, intercalés avec d'autres composés III-V comme GaAs , notamment pour la réalisation de diodes [8]. Des voies de synthèse hydrothermales ou par CVD furent alors développées afin de permettre des dépôts contrôlés [9]. L'usage de sources de phosphore comme PH_3 et $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ [10] se répandit pour répondre aux besoins technologiques de l'industrie. On notera ici la très haute toxicité de PH_3 , gaz mortel à des concentrations de l'ordre de 10 ppm, ce qui limite très fortement son utilisation au laboratoire.

Dès la fin des années 1980, la fabrication de nanoparticules de semi-conducteurs comme Cd_3P_2 ou InP montra qu'on pouvait ajuster la bande interdite du matériau (autrement appelée gap) en faisant varier le diamètre des nanoparticules [11]. L'origine de cet effet est quantique. En effet, dans un semi-conducteur macroscopique, le gap est fixe, car il représente l'écart entre la bande de valence (peuplée d'électrons) et la bande de conduction (non

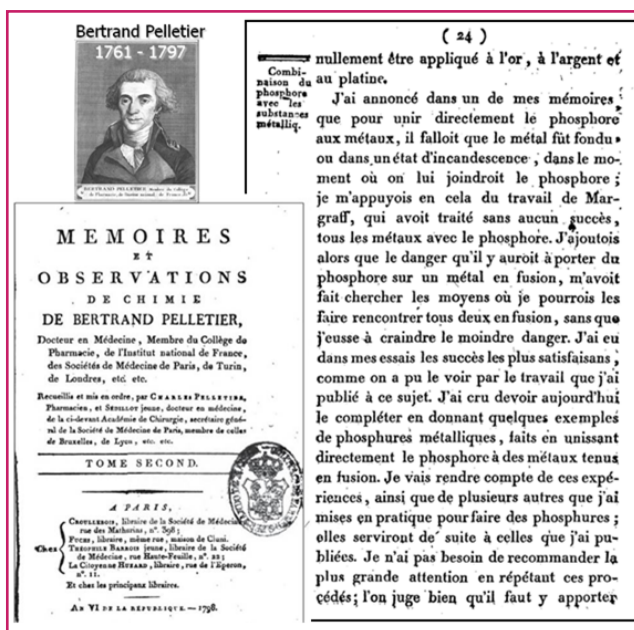


Figure 1 - Couverture et une page représentative des travaux de Bertrand Pelletier [3].

Le texte, datant de 1798, est d'une modernité déconcertante et se lit avec autant d'aisance qu'un cahier de laboratoire.

peuplée). Mais lorsque la taille des cristaux diminue, une levée de dégénérescence se produit, et les bandes se transforment en niveaux énergétiques discrets, de plus en plus espacés en allant vers les petites tailles de cristaux : cela entraîne un décalage vers les hautes longueurs d'onde (du rouge au bleu). Ainsi, contrôler le diamètre des nanoparticules revient à contrôler directement leur fréquence d'émission ! La relation forte entre structure (à l'échelle nanométrique) et propriétés (la fluorescence) est immédiate. Les phosphures de métaux sont intéressants dans ce contexte, car les nanoparticules d' InP , de GaP et de Cd_3P_2 font partie de la famille des « quantum dots » (ou boîtes quantiques), au même titre que les plus classiques CdS ou CdSe . Ces nanoparticules émettant dans le visible sont des matériaux prometteurs en tant que lumino-phore pour le marquage en biologie. D'autre part, comme leur gap peut être ajusté pour permettre une absorption optimale de l'énergie solaire, notamment dans l'infrarouge et le visible, elles apportent des solutions nouvelles pour la filière photovoltaïque.

On l'aura compris : bien contrôler la taille des nanocristaux est désormais crucial, afin d'exploiter au mieux leurs

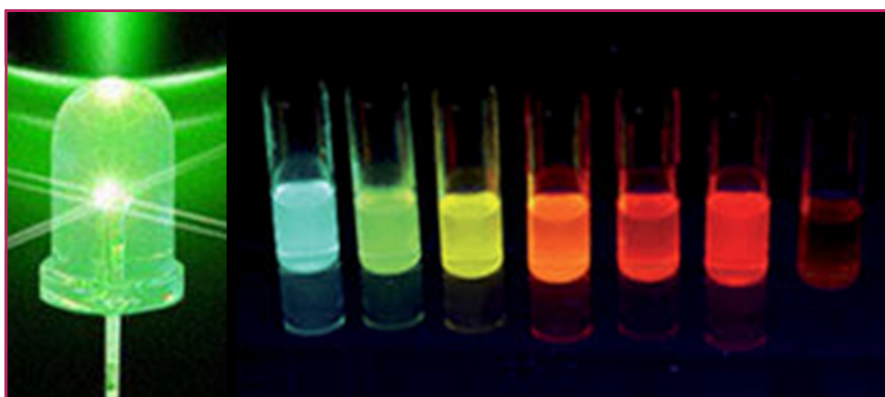


Figure 2 - Diode verte de GaP massif émettant à 555 nm (gauche) et nanoparticules luminescentes d' InP-ZnS (droite) [6], pour lesquelles la longueur d'émission dépend de la taille des nanoparticules.

propriétés. La demande technologique a ainsi suscité un renouveau d'intérêt pour les nanoparticules de phosphures de métaux depuis les années 1990. Mais celui-ci s'est restreint principalement à InP et GaP. Au contraire, les nouvelles applications des phosphures de métaux en catalyse ont permis une renaissance plus large de cette famille exotique.

Nanoparticules de phosphures de métaux en catalyse

Historiquement, la première application des phosphures en catalyse concernait l'hydrogénation du nitrobenzène, une réaction décrite en 1958 et utilisant une poudre de Ni_2P comme catalyseur [12]. Il fallut ensuite attendre les années 1990 pour que d'autres travaux précurseurs révèlent le potentiel du phosphore en tant qu'additif dans les catalyseurs métalliques. Des « poudres ultrafines » [13] (*i.e.* des nanoparticules, d'après la terminologie moderne) et amorphes de Co-P et Ni-P furent alors déposées sur de la silice, pour hydrogéner des alcènes [14]. Peu à peu, la composition des catalyseurs fut étudiée en détail, montrant le rôle électro-attracteur du phosphore sur le centre métallique (*i.e.* sa capacité à accepter une partie de la densité électronique du métal) [15], et les métaux impliqués se diversifièrent (Ni, Fe, Co, Pd, B), pour hydrogéner d'autres substrats (nitrobenzène, furfural, cyclopentadiène) [16].

La plupart des alliages utilisés comportait alors un faible taux de phosphore (quelques % en masse), car on voulait conserver leur caractère amorphe et éviter toute cristallisation : le phosphore était considéré comme un modificateur de surface, empoisonnant les sites les plus actifs et améliorant ainsi la sélectivité des réactions. La cristallisation était évitée autant que possible en limitant les températures de réaction. En effet, parce qu'elle rendait inhomogène la répartition du phosphore sur sa surface, elle conduisait à une dégradation des performances du catalyseur.

Un changement de paradigme intervint au début des années 1990, lorsque plusieurs groupes constatèrent qu'un taux de phosphore plus élevé conférait une excellente résistance des catalyseurs vis-à-vis de l'empoisonnement au soufre [15]. Cette propriété inattendue ouvrit la voie à l'emploi de nanoparticules de phosphures de métaux pour les procédés d'hydrotraitements, incontournables dans la chimie du pétrole. Ces réactions consistent à traiter les coupes pétrolières sous H_2 , en présence d'un catalyseur, pour éliminer les éléments indésirables présents dans des composés organiques : chlore (hydrodéchloruration), oxygène (hydrodéoxygénation), soufre (hydrodésulfuration), etc. Ce dernier élément, présent à l'état natif de la coupe sous diverses formes (thiol, thiophène...), est particulièrement nocif pour deux raisons : non seulement les rejets soufrés des moteurs à essence sont une source majeure de pollution, mais surtout le soufre désactive les catalyseurs métalliques. Des nanoparticules de phosphures de métaux (FeP, CoP, MoP, WP, Ni_2P) déposées sur les supports classiques de la catalyse hétérogène (silice, alumine, carbone) ont montré des activités très prometteuses, même pour la désulfuration de substrats très encombrés comme le dibenzothiophène (DBT) (*figure 3*) [17]. De plus, comme mentionné précédemment, ces catalyseurs ne sont pas désactivés par le soufre, contrairement au nickel qui forme les sulfures Ni_2S et NiS.

L'origine de cette résistance au soufre a été élucidée, et directement reliée à la structure très particulière des phosphures. Contrairement aux oxydes de métaux, ces matériaux sont de nature covalente. À titre d'exemple, la structure du

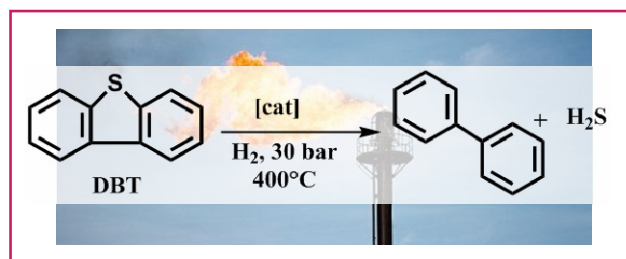


Figure 3 - Désulfuration du dibenzothiophène, l'un des substrats les plus coriaces rencontrés dans les coupes pétrolières. Les phosphures de métaux sont très actifs pour cette réaction. Par activité croissante : $\text{FeP} < \text{CoP} < \text{MoP} < \text{WP} < \text{Ni}_2\text{P}$ [17].

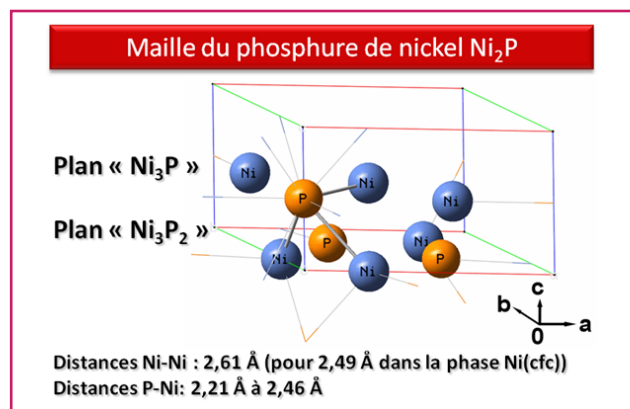


Figure 4 - Structure cristallographique du phosphure de nickel Ni_2P ($a = b = 0,5859 \text{ nm}$, $c = 0,3382 \text{ nm}$, structure hexagonale, groupe d'espace).

phosphure de nickel est présentée sur la *figure 4* : Ni_2P est composé d'une succession de plans Ni_3P_2 et Ni_3P , où les liaisons Ni-Ni et Ni-P sont covalentes et courtes. Seul le plan Ni_3P_2 est actif pour l'hydrodésulfuration, et il se transforme *in situ* en Ni_3PS par substitution de surface [18]. La sulfuration ne peut pas progresser à cause de la présence du phosphore, et le catalyseur reste actif.

Dans l'ensemble, la majeure partie des travaux de la dernière décennie ont porté sur les procédés d'hydrotraitement. L'utilisation de phosphures de métaux à l'échelle nanométrique a permis d'augmenter considérablement la surface spécifique des catalyseurs, donc leur activité. Alliée à la thématique des semi-conducteurs nanométriques mentionnée plus haut, elle a provoqué un renouveau d'intérêt pour ces matériaux exotiques.

Désormais, le défi pour la communauté des chimistes consiste à proposer de nouvelles voies de synthèse, transposables si possible à l'industrie dans un second temps, mais qui permettent avant tout un contrôle simultané de la morphologie des nanoparticules (taille et forme), de leur composition (rapport métal/phosphore) et de leur état de surface (tensioactifs et/ou ligands coordonnés).

Une voie originale de synthèse : l'utilisation de phosphore blanc en solution

C'est dans ce contexte qu'en 2008, nous avons proposé le phosphore blanc (P_4), une molécule très réactive, comme

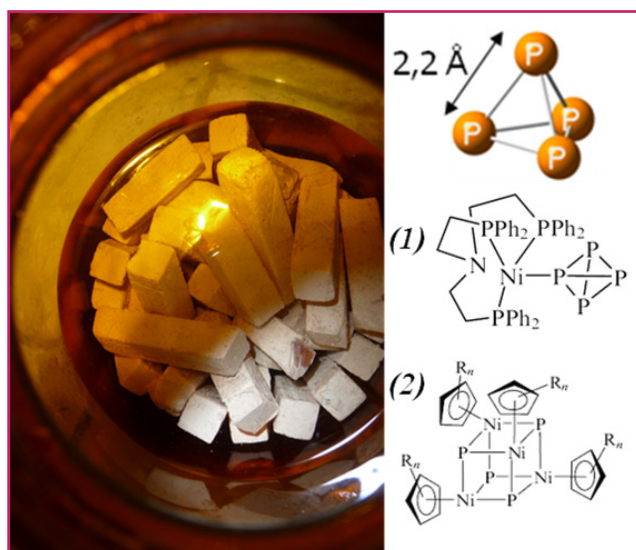


Figure 5 - Le phosphore blanc (P_4) est conservé dans un bocal d'eau, sur la paillasse (gauche). Le tétraèdre de P_4 présente des paires libres au phosphore permettant une coordination de type phosphine sur des complexes organométalliques (complexe 1). Par ailleurs, la liaison P-P est facile à activer et permet de former des complexes intégrant un ou plusieurs fragments P_1 à P_8 (complexe 2, incorporant quatre fragments P_1) [24].

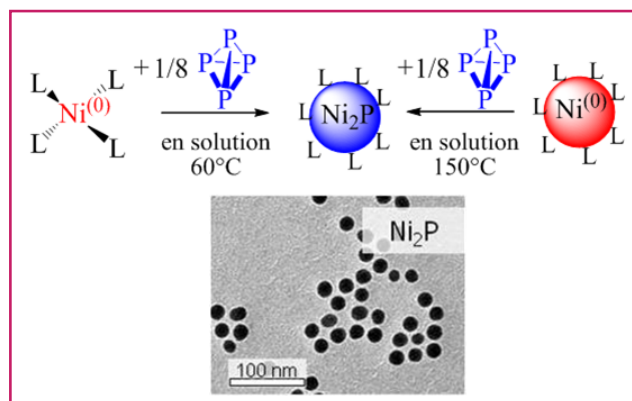


Figure 6 - La réaction d'une source de P(0) sur une source de Ni(0) (complexe organométallique ou nanoparticules) conduit à la formation de nanoparticules de Ni_2P [19]. Cette réaction est effectuée sous atmosphère inerte.

donner stœchiométrique d'atomes de « P(0) » à basse température (à partir de 25 °C) [19]. En effet, les travaux les plus prometteurs proposaient jusqu'alors de décomposer à haute température (350 °C) une source de phosphore peu réactive, comme la tri-n-octylphosphine (TOP) [20], ou encore d'hydrolyser (le plus souvent en milieu acide) $P(SiMe_3)_3$, une phosphine relativement toxique et coûteuse [21-22]. Ces approches sont efficaces mais comportent un certain nombre d'inconvénients. Dans le premier cas, la décomposition de la source de phosphore est très incomplète, si bien que la phosphine est ajoutée en grand excès et la composition finale des nanoparticules ne peut être corrélée à la stœchiométrie des précurseurs. De plus, la TOP joue également le rôle de ligand stabilisant les nanoparticules : elle influe donc à la fois sur la morphologie et le rapport M/P. Dans le second cas, la phosphine est aussi utilisée en excès, sur de très petites quantités du fait de sa toxicité, et ses mécanismes de décomposition

sont encore mal compris : la réaction est efficace mais empirique et difficilement transposable à l'échelle industrielle.

Notre approche consiste à utiliser le phosphore blanc comme source de phosphore pour la synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux. P_4 présente en effet deux atouts importants : c'est une matière première bon marché utilisée à l'échelle industrielle pour la préparation des composés organophosphorés, et c'est une molécule réactive que l'on peut manipuler en solution. Sa réactivité sur les métaux provient de leur capacité à ouvrir facilement la liaison P-P, peu énergétique comparée à une liaison P-C (dans la TOP par exemple), comme illustré sur la figure 5 [23].

Dans le phosphore blanc, « P » est au degré d'oxydation 0 : nous avons donc postulé qu'il devrait former les composés M_xP_y par réaction sur des sources de métaux(0), qu'il s'agisse de complexes organométalliques ou de nanoparticules métalliques.

Dans le cas du nickel, deux voies sont envisageables car il existe des complexes de M(0) stables comme $Ni(COD)_2$ (COD : 1,5-cyclooctadiène). Les deux voies réactionnelles présentées sur la figure 6 donnent accès à des nanoparticules de phosphure de nickel [19]. La preuve de concept fonctionne bien : ces réactions sont effectuées de façon stœchiométrique car tout le phosphore de P_4 est incorporé au matériau final sans formation de sous-produits. De plus, on les réalise à l'échelle moléculaire et en solution, ce qui permet l'usage de conditions particulièrement douces, par rapport aux réactions avec la TOP ou $P(SiMe_3)_3$.

Par la suite, nous avons cherché à généraliser cette réaction à d'autres métaux. Plus particulièrement, nous avons étudié le cas de métaux pour lesquels aucun complexe organométallique au degré d'oxydation 0 n'est accessible : l'utilisation de petites nanoparticules métalliques (présentant un fort rapport surface/volume) est alors la seule voie possible. Dans le cas de l'indium et du zinc, la réaction conduite dans le tétrahydrofurane (THF), et à température ambiante, donne effectivement accès aux nanoparticules de phosphures de métaux correspondantes (InP et Zn_3P_2) (figure 7). Ces particules sont amorphes, d'une taille comprise entre 1 et 5 nm, et ont été caractérisées par microscopie électronique

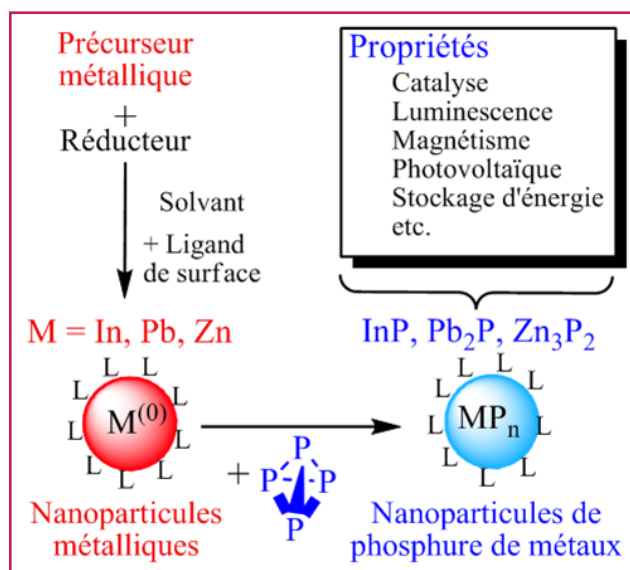


Figure 7 - La réaction de phosphore blanc sur des nanoparticules de plomb, d'indium et de zinc, conduit aux nanoparticules de phosphures de métaux, généralisant ainsi la voie ouverte dans l'exemple du nickel.

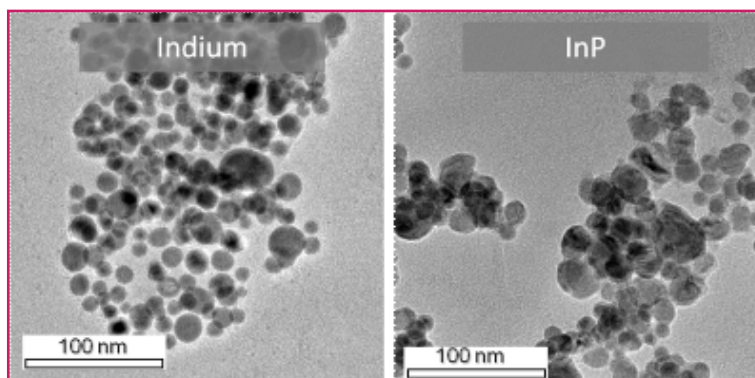


Figure 8 - Nanoparticules d'indium (gauche) et de phosphore d'indium (droite) obtenues par réaction de $\frac{1}{4} P_4$ sur les nanoparticules d'indium.

température ambiante. Un chauffage modéré de la solution (180 °C pour l'indium, 150 °C pour le plomb) permet une réaction complète.

Les nanoparticules de phosphore d'indium et de plomb ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (figure 8) et analyse dispersive en énergie (EDS). De plus, les nanoparticules de phosphore d'indium ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre, technique qui renseigne sur la structure et les paramètres de maille. Ces particules présentent la phase attendue (InP) et sont monocristallines. Dans le cas du plomb, on obtient également la stœchiométrie attendue (Pb_2P) (figure 7) [25].

Un phénomène nouveau : la ségrégation de phase induite par l'échelle nanométrique

Afin de mieux comprendre le mécanisme associé à la réaction du phosphore sur les nanoparticules, une étude a été menée sur des nanoparticules modèles de nickel, très bien calibrées en taille (diamètre : 25 nm) [26]. On a ainsi pu montrer que les nanoparticules de phosphore de nickel obtenues par l'addition de $\frac{1}{8} P_4$ présentaient le même diamètre : une incorporation directe des atomes de phosphore a lieu à travers la surface de la nanoparticule initiale [27]. Il en résulte la formation d'une particule amorphe de rapport Ni/P = 2, qui recristallise ensuite, lorsqu'elle est chauffée à 150 °C ou plus, pour former un monocristal de Ni_2P (figure 9). Aucune dilatation de taille n'est observée car, comme mentionné plus haut, le composé Ni_2P est fortement covalent et sa densité est voisine de celle du nickel.

Puisque l'on disposait, avec P_4 , d'une source rigoureusement stœchiométrique de phosphore agissant à basse température (fait inédit), il était alors tentant de chercher à fabriquer d'autres phases connues à l'échelle macroscopique et décrites dans le diagramme de phase Ni-P, comme Ni_3P .

À notre grande surprise, la réaction des nanoparticules de nickel avec $\frac{1}{12}$ de P_4 n'a jamais conduit à cette phase Ni_3P nanométrique, même en mélange avec d'autres composés. En fait, en l'absence de chauffage, les particules amorphes ont bien une composition Ni/P = 3. Mais lorsqu'elles sont chauffées pour être recristallisées, une ségrégation de phase se produit à l'intérieur de chaque nanoparticule (!), si bien qu'un cœur de Ni_2P cristallise, laissant à l'abandon une quantité significative de nickel qui se retrouve expulsé vers les bords [27]. C'est pourquoi l'on observe une morphologie « cœur-coquille » en microscopie électronique (figure 10). Sous un chauffage prolongé (2 h), la coquille

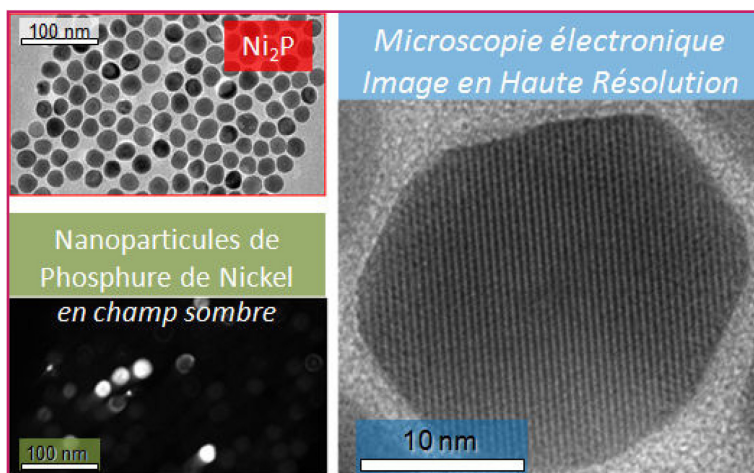


Figure 9 - Nanoparticules de Ni_2P résultant de la réaction de $\frac{1}{8}$ de P_4 sur des nanoparticules de nickel en solution.

Chaque nanoparticule est un monocristal parfaitement ordonné, comme l'illustrent les plans atomiques observés sur la photo de droite.

en transmission et analyse dispersive en énergie (EDS, qui donne accès à la composition élémentaire des particules) [25].

Nous avons ensuite cherché à vérifier si l'activation des liaisons P-P, à l'échelle moléculaire et à la surface des nanoparticules, pouvait aussi fonctionner avec des nanoparticules présentant de plus faibles rapports surface/volume. Des nanoparticules de plomb et d'indium ont été préparées (5-20 nm) et mises en présence de P_4 . La réaction, suivie par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P en solution, montre une persistance du signal attribué à P_4 (- 521 ppm) à

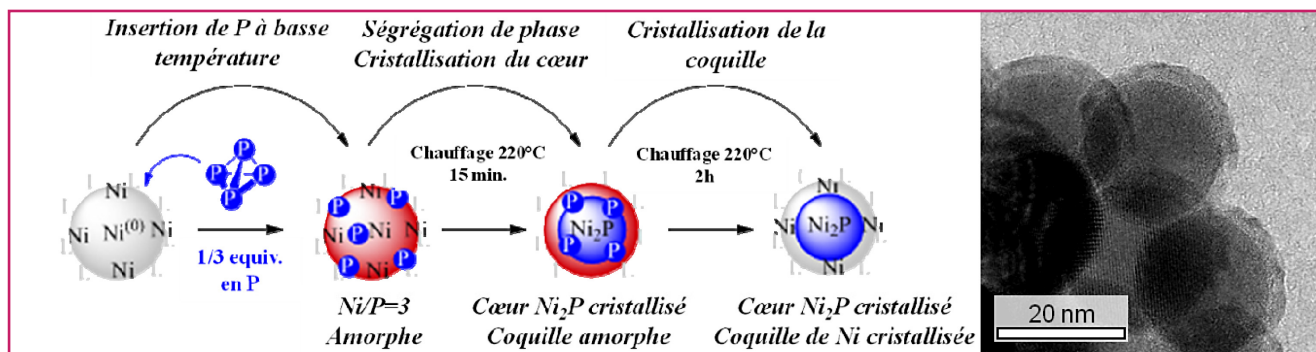


Figure 10 - Mécanisme de ségrégation de phase induite par l'échelle nanométrique, produisant des nanoparticules cœur-coquille Ni_2P -Ni [27].

contenant le nickel restant cristallise et récupère les propriétés d'aimantation que l'on attend du nickel. De façon plus générale, si le rapport Ni/P est supérieur à 2, alors on forme ces nanoparticules cœurs-coquilles. Plus la quantité de phosphore est faible, plus la coquille est épaisse par rapport au cœur, et plus l'aimantation des particules résultantes (due au nickel de la coquille) est importante.

La réaction de P_4 sur des objets nanométriques a mis en lumière une propriété particulièrement intéressante liée à cette échelle. Dans un cristal infini (un solide massif), on aurait obtenu la phase attendue Ni_3P , bien décrite dans la littérature et stable jusqu'à 800 °C à l'échelle macroscopique, alors qu'ici la taille nanométrique des particules exalte les contributions de l'énergie de surface et de la mobilité des atomes dans le réseau : la nanoparticule, contenant seulement quelques milliers d'atomes, explore plus facilement sa « surface de potentiel » et forme immédiatement la phase thermodynamique du système Ni-P : Ni_2P . On observe ainsi une ségrégation de phase entre le Ni_2P formé par cristallisation du cœur et le Ni restant : elle est directement induite par l'échelle nanométrique des particules qui réagissent.

Au-delà du traitement des coupes pétrolières, et vers la chimie fine

Quid des applications en catalyse de ces nano-objets ? Nous avons décrit précédemment que les métaux dopés par du phosphore avaient été utilisés, dans les années 1980-1990, pour plusieurs réactions d'hydrogénation. Cependant, les conditions expérimentales, relativement dures (quelques dizaines de bars et quelques centaines de degrés), ne permettaient pas l'utilisation de molécules polyfonctionnelles peu robustes. D'autre part, les nanoparticules en jeu étaient assez mal connues et amorphes, ce qui compliquait toute étude mécanistique des réactions. Les nanoparticules cristallisées (Ni_2P , FeP) ont été, quant à elles, réservées aux réactions d'hydrotraitements dans la décennie 2000-2010.

Dans un travail préliminaire, et à des fins mécanistiques, nous avons cherché à réaliser des réactions d'hydrogénation sur des échantillons de nanoparticules bien définies en taille (25 nm), en composition (Ni, Ni_2P ou cœur-coquille) et en chimie de surface (la TOP est le ligand de surface majoritaire) [28]. Nous avons ainsi montré le potentiel des phosphures de métaux dans l'hydrogénation sélective des alcynes en *cis*-alcènes dans des conditions douces (figure 11). Alors que le nickel est peu sélectif dans cette réaction et forme les alcanes, le Ni_2P permet d'arrêter la réaction à l'alcène, beaucoup plus intéressant sur le plan fonctionnel. Il faut noter que la comparaison a été faite avec des nanoparticules de même diamètre et de même état de surface, soulignant le

rôle prépondérant de la phase de phosphore sur la sélectivité du catalyseur. Ces travaux ouvrent la voie à d'autres applications des phosphures de métaux peu coûteux comme Ni_2P , en substitution de catalyseurs traditionnels à base de métaux nobles, comme le catalyseur de Lindlar.

Conclusion

Dans cet article, nous avons exposé les propriétés et potentialités d'une famille de matériaux peu connue des chimistes (malgré son origine synthétique) et proposé une « chimie douce du phosphore » comme voie d'accès moléculaire, à basse température, aux nanoparticules de phosphure de métaux, avec un excellent contrôle de la morphologie des objets formés. Cette étude a permis une discussion autour de la taille nanométrique et de ses conséquences en termes de stabilité des phases cristallines. Nous avons ainsi découvert un accès original aux nanoparticules de morphologie cœur-coquille.

Souhaitons désormais que les chimistes se réapproprient ces matériaux exotiques et exploitent de la façon la plus astucieuse leurs particularités pour répondre aux défis énergétiques de notre siècle, que ce soit dans les filières du photovoltaïque, des batteries au lithium [29], ou encore de la catalyse, pierre de touche de la « chimie verte » au sens le plus large.

Les auteurs remercient l'UPMC, le CNRS, le Collège de France, l'École Polytechnique et la DGA pour leur soutien financier. Sophie Carencio remercie également Céline Carencio pour la relecture de cet article.

Notes et références

- [1] de Morveau G., Lavoisier A., Berthollet C., de Fourcroy A., *Méthode de nomenclature chimique*, Cuchet, Paris, 1787.
- [2] von Schnering H.G., Hoenle W., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, p. 243.
- [3] Pelletier B., Pelletier C., Sédillot J., *Mémoires et observations de chimie (vol. 2)*, Croullerois, Paris, 1798. Le texte de B. Pelletier mentionnant les travaux sur les phosphures de métaux date de 1792. L'ouvrage publié en 1798 correspond à un recueil posthume, assemblé par C. Pelletier et J. Sédillot. Cet ouvrage est librement consultable sur Internet.
- [4] À la même période, Andreas Marggraf (1709-1782), découvreur du zinc, prépara également le phosphure de zinc. Ses publications originales étaient d'ailleurs rédigées en français. Par la suite, l'ensemble fut traduit en allemand : Marggraf A., *Chymische Schriften*, Berlin, 1761.
- [5] Sadoc J.F., Dixmier J., *Mater. Sci. Eng.*, **1976**, 23, p. 187.
- [6] Xu S., Ziegler J., Nann T., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, p. 2653.
- [7] Welker H., *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7a, p. 744.
- [8] Harrison B.C., Tompkins E.H., *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, p. 951.
- [9] Yan P., Xie Y., Wang W., Liu F., Qian Y., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, p. 1831.
- [10] Wells R.L., Aubuchon S.R., Kher S.S., Lube M.S., White P.S., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, p. 793.
- [11] Buhro W.E., *Polyhedron*, **1994**, 13, p. 1131.
- [12] Sweeny N., Rohrer C., Brown O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, p. 799.
- [13] Chen Y., *Catal. Today*, **1998**, 44, p. 3.
- [14] Deng J.-F., Zhang X., *Solid State Ionics*, **1989**, 32-33, p. 1006.
- [15] Li H., Dai W.L., Wang W., Fang Z., Deng J.F., *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 152, p. 25.
- [16] Deng J.-F., Li H., Wang W., *Catal. Today*, **1999**, 51, p. 113.
- [17] Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.-K., *Catal. Today*, **2009**, 143, p. 94.
- [18] Fuks D., Vingurt D., Landau M.V., Herskowitz M., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 13313.
- [19] Carencio S., Resa I., Le Goff X., Le Floch P., Mézailles N., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 2568.
- [20] a) Park J.-G., Park J., Koo B., Yoon K.Y., Hwang Y., Kang M., Hyeon T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 8433 ; b) Henkes A.E., Vasquez Y., Schaak R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 1896.
- [21] a) Xie R., Battaglia D., Peng X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 15432-3 ; b) Li L., Reiss P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 11588.

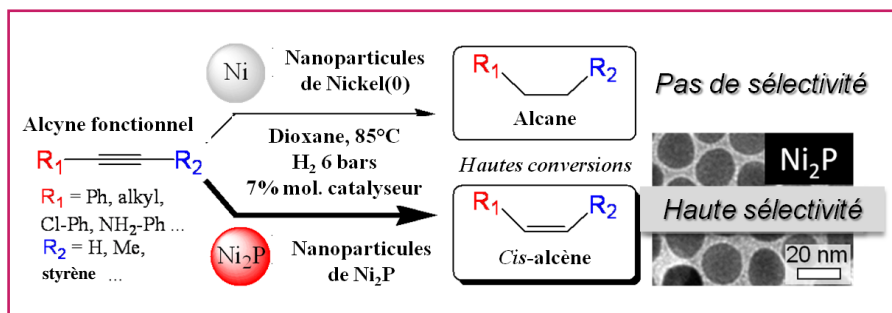


Figure 11 - Hydrogénation chemosélective des alcynes catalysée par des nanoparticules de Ni ou de Ni_2P de 25 nm de diamètre [28].

- [22] Ojo W.-S., Xu S., Delpéch F., Nayral C., Chaudret B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *51*, p. 738.
- [23] Ordre de grandeur des enthalpies de liaison : P-P = 50 kcal/mol (210 kJ/mol), P-C = 70 kcal/mol (290 kJ/mol). Ces enthalpies sont susceptibles de varier fortement lors d'une interaction de coordination avec un métal de transition.
- [24] a) Dapporto P., Midollini S., Sacconi L., *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, p. 510 ; b) Dapporto P., Sacconi L., Stoppioni P., Zanobini F., *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, p. 3834.
- [25] Carencó S., Demange M., Shi J., Boissière C., Sanchez C., Le Floch P., Mézailles N., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 5578.
- [26] Carencó S., Boissière C., Nicole L., Sanchez C., Le Floch P., Mézailles N., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, p. 1340.
- [27] Carencó S., Le Goff X.F., Shi J., Roiban L., Ersen O., Boissière C., Sanchez C., Mézailles N., *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, p. 2270.
- [28] Carencó S., Leyva-Pérez A., Concepción P., Boissière C., Mézailles N., Sanchez C., Corma A., *Nano Today*, **2012**, *7*, p. 21.
- [29] a) Souza D.C.S., Pralong V., Jacobson A.J., Nazar L.F., *Science*, **2002**, *296*, p. 2012 ; b) Gillot F., Boyanov S., Dupont L., Doublet M.-L., Morcrette M., Monconduit L., Tarascon J.-M., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 6327 ; c) Carencó S., Surcin C., Morcrette M., Larcher D., Mézailles N., Boissière C., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, p. 688.



S. Carencó



C. Boissière



N. Mézailles



C. Sanchez

Sophie Carencó¹ est post-doctorante, **Cédric Boissière**², chargé de recherche, **Nicolas Mézailles**³, directeur de recherche, et **Clément Sanchez** (auteur correspondant) professeur au Collège de France et directeur du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)².

¹ Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (États-Unis).
Courriel : scarenc@lbl.gov

² Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France, UPMC, CNRS UMR 7574, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex.
Courriel : clement.sanchez@upmc.fr

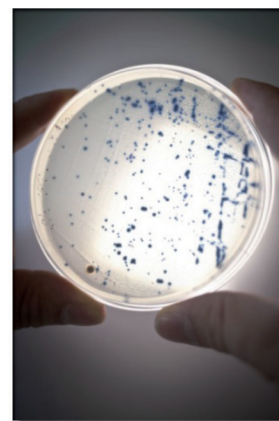
³ Laboratoire Hétéroéléments et Coordination, École Polytechnique, CNRS UMR7 653, Route de Saclay, F-91128 Palaiseau Cedex.
Courriel : nicolas.mezailles@polytechnique.edu



Le Groupe Français des Glucides change de nom ! Il devient désormais le Groupe Français des Glycosciences.



Le GFG rassemble l'ensemble de la communauté des glycochimistes et des glycobiochimistes et constitue le cadre idéal d'échanges sur des projets interdisciplinaires en lien avec la santé, les matériaux, les nanotechnologies, les biotechnologies, les ressources renouvelables (vertes ou bleues).



Du 21 au 25 Mai 2012, le GFG organise, avec les soutiens de la Société Chimique de France et de la Société Française de Biochimie et de Biologie Moléculaire, ses 24^{èmes} journées scientifiques au Domaine du Valjoly. La parole sera donnée autant à des chercheurs de niveau international qu'à de jeunes débutants dans le domaine. Le lieu et l'esprit du congrès seront propices à des discussions fructueuses.



Pour rejoindre le Groupe Français des Glycosciences : <http://gfg.univ-lyon1.fr>

Pour vous inscrire aux 24^{èmes} Journées du GFG :
<http://gfg2012univ-lille1.fr>