

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT (Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **27 Janvier 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Khaled SOUSSI**

Titre de la thèse : « Chimie des précurseurs de nouveaux triazinures métalliques : élaborations en solution et en phase gazeuse de nanomatériaux de Fe et $Al_{13}Fe_4$. »



RESUME DE LA THESE

Le composé intermétallique $Al_{13}Fe_4$ a été développé par Armbuster *et al.* en 2012 comme un catalyseur actif et sélectif pour la semi-hydrogénation de l'acétylène pour la production de polyéthylène [1]. Sa structure cristalline avec des distances interatomiques Fe-Fe élevées et un faible nombre de coordination des atomes de fer, qui tombe sous le concept de "site isolation principle". Ce composé est également intéressant en raison de son faible coût (sans métaux nobles par rapport à Pd / Al_2O_3 catalyseurs industriels) et une faible toxicité. Cependant, il a été produit sous la forme de poudre non supportée par la méthode Czochralski [2] ce qui limite son utilisation dans le domaine du génie catalytique. Dans ce contexte, supporter le catalyseur présente de nombreux avantages comme la facilité de séparation du catalyseur hétérogène à partir du mélange réactionnel obtenue par une variété de procédés telle que la filtration par exemple. Un autre avantage des catalyseurs supportés est la plus grande surface exposée du catalyseur ou dispersion. Etant donné que la catalyse est une réaction de surface, maximiser la surface d'un catalyseur, en le dispersant sur le support améliorera / optimisera l'activité catalytique. Le procédé de "chimie douce" dénommé Métal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) est réputé pour être efficace et économiquement compétitif pour déposer des nanoparticules ou des films minces, car il combine des taux de dépôt élevés et des conditions de dépôt doux à partir de précurseurs moléculaires appropriés. Notre travail vise donc à développer $Al_{13}Fe_4$ sous forme de films ou de nanoparticules supportées par MOCVD. La première étape pour atteindre cet objectif est le développement des précurseurs moléculaires d'aluminium métallique et de fer, dans des conditions compatibles suivies par co-dépôt ou le dépôt séquentiel des deux précurseurs de fer et d'aluminium pour former le composé intermétallique dans la bonne stoechiométrie. Parmi les nombreux précurseurs d'aluminium MOCVD, le diméthyl ethylaminealane (DMEAA, $[AlH_3(NMe_2Et)]$) est utilisé en raison de sa pression de vapeur importante et des températures de dépôt faibles. En outre, l'absence de liaisons aluminiumoxygène et aluminium-carbone conduit à la production de films sans impuretés carbone et oxygène. Cependant, des précurseurs moléculaires de fer pour le dépôt pour MOCVD de films de fer purs sont rares et moins développés. En

dehors du pentacarbonyle de fer qui produit des films de fer pur, amidinates et guanidates sont utilisés comme précurseurs de fer. Cependant, l'oxygène et des carbures sont présents dans des pourcentages élevés. Ainsi, l'objectif principal de ce travail de thèse est de concevoir et de synthétiser de nouveaux complexes moléculaires de fer qui servent de précurseurs pour la MOCVD. Le premier chapitre de cette thèse présente l'état de l'art des précurseurs utilisés pour la MOCVD d'aluminium et de fer et l'obtention des films minces. Le deuxième chapitre présente la synthèse et la caractérisation de composés de fer à base de phosphine et triazinide pour la préparation de nanomatériaux de fer. Le troisième chapitre traite de la MOCVD de films d'aluminium à partir de DMEAA ainsi que la synthèse et la caractérisation de triazines d'aluminium. Le chapitre 4 présente la synthèse et la caractérisation de triazines de titane, de niobium et de tantale triazine. La préparation et les tests catalytiques de $Al_{13}Fe_4$ seront discutés dans le chapitre 5. Dans ce travail, des nanoparticules de composé intermétallique $Al_{13}Fe_4$ sont préparées par réduction en solution et des films par dépôt séquentiel MOCVD en utilisant DMEAA et le pentacarbonyle de fer en tant que précurseurs moléculaires. Les propriétés catalytiques ont été étudiées et ont montré d'activité très peu active dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène: moins de 1 % avant de se désactiver rapidement.

La régénération sous hydrogène ou sous oxygène n'a qu'une faible restauration de l'activité. Les tests catalytiques ont été encore étendus à $Al_{13}Fe_4$ poudre préparée par réduction en solution ainsi que $Al_{13}Fe_4$ en poudre commerciale et a constaté que $Al_{13}Fe_4$ était non catalytiquement actif sous toutes ses formes (dans nos conditions de réaction).

Mots-clé : $Al_{13}Fe_4$, nanoparticules, CVD, triazines, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD); précurseurs.

[1] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, and Y. Grin, *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 8, p. 690, 2012.

[2] P. Gille and B. Bauer, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 43, no. 11, p. 1161, 2008.