

Synthèse de nanocatalyseurs Fe-Ni supportés sur SiO₂ par voie organométallique.

François Robert^{1,2}, Pierre Lecante³, Alain Moreau^{1,2}, Vincent Collière^{1,2}, Jean-François Meunier^{1,2}, Achraf Sadier⁴, Robert Wojcieszak⁴, Eric Marceau⁴, Catherine Amiens^{1,2*}, and Karine Philippot^{1,2*}.

¹CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

²Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

³CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales), 29 Rue Jeanne Marvig, BP 4347, F-31055 Toulouse Cedex 4, France.

⁴Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

Utilisés dans l'industrie alimentaire en tant qu'édulcorants à faible valeur calorique, les polyols, ou sucres-alcools (sorbitol, maltitol, mannitol, xylitol...), sont produits industriellement par hydrogénation de sucres issus de l'hydrolyse de l'amidon [1], [2]. Cette transformation étant généralement accomplie par des catalyseurs supportés incluant des métaux nobles, la recherche de catalyseurs à base de métaux moins coûteux et moins polluants figure parmi les démarches de développement durable à mener. Des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni ont été rapportés pour l'hydrogénation catalytique des sucres et des aldéhydes, notamment en phase liquide [3]. La proportion optimale entre les deux métaux pour accéder sélectivement à l'hydrogénation de la fonction aldéhyde en fonction alcool est l'un des paramètres à définir. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

La synthèse de nanoparticules Fe-Ni contrôlées avec précision en termes de taille (1-10 nm), de distribution de taille, de composition et d'ordre chimique, par une approche organométallique selon l'expérience de notre groupe sera décrite, [4], [5]. Cette voie de synthèse implique une décomposition contrôlée de complexes organométalliques et/ou métal-organiques et une stabilisation des nanoparticules par des ligands organiques. Des nanoparticules Fe-Ni ont été préparées par hydrogénation à 150°C sous 3 bar d'H₂ des complexes, [Ni(COD)₂] et {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}. Trois compositions différentes ont été obtenues (Fe₉Ni₁, Fe₁Ni₁ et Fe₁Ni₂) en ajustant la proportion initiale des précurseurs métalliques, le solvant de réaction (anisole ou mésitylène) et la nature du ligand stabilisant éventuellement ajouté (hexadécylamine). Pour certains systèmes, une organisation cœur-coquille a été identifiée avec préférentiellement le Nickel au cœur et le Fer en surface (Figure 1). Ces nanoparticules ont été déposées sur support de silice pour leur évaluation en catalyse. Différentes techniques ont été utilisées afin d'analyser les nanomatériaux produits (avant et après dépôt sur silice) : la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) pour étudier les paramètres structuraux, la microscopie électronique à transmission (MET) pour déterminer les paramètres de taille et de forme, avec l'utilisation, en haute-résolution (ARM200f - STEM), du mode EDX pour observer la composition et l'ordre chimique, la spectroscopie infrarouge (IR) pour étudier les ligands organiques fixés à la surface des nanoparticules, l'ICP-AES pour déterminer les teneurs en métaux, et la magnétométrie par SQUID pour vérifier les propriétés magnétiques de ces nanoparticules composées de métaux facilement oxydables. Des premiers résultats en hydrogénation des sucres et /ou du furfural seront présentés.

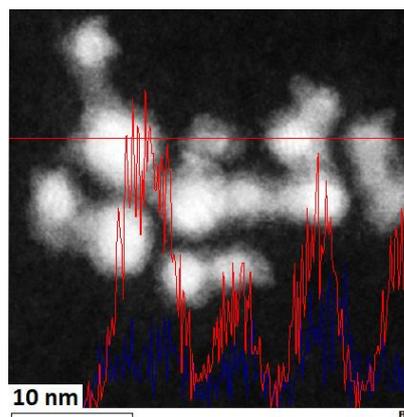


Figure 1 : NPs Fe₁Ni₂ analysés par ARM en mode STEM et EDX (ligne rouge ; Fe = bleu, Ni = rouge).

[1] G. Chieffi, C. Giordano, M. Antonietti and D. Esposito, J. Mater. Chem. A. (2014), 2, 11591-11596.

[2] S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau and S. Royer, Chem. Rev. (2018), 118, 11023-11117.

[3] D. Shi, R. Wojcieszak, S. Paul, and E. Marceau, Catalysts (2019), 9, 451.

[4] C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines, K. Philippot, Coordination Chemistry Reviews 308 (2016), 409-432.

[5] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, and B. Chaudret, Small 3 (2007), 451-458.