

Nanoparticules de carbures, siliciures et germaniures de fer

Défis de synthèse et applications

Résumé Afin d'intégrer les nécessités écologiques aux innovations technologiques, le développement de matériaux ayant un faible impact environnemental est devenu une absolue priorité. Aussi la conception de nanomatériaux à base d'éléments abondants et dans des conditions douces revêt-elle une pertinence toute particulière. Les synthèses par voie chimique de nanoparticules de carbures et de siliciures de fer s'inscrivent dans cette perspective et apportent une réponse dans plusieurs domaines applicatifs. Cet article décrit les défis associés à la préparation en solution des nanoparticules des carbures, siliciures et germaniures de fer. Le contrôle des propriétés associées (catalytiques, magnétiques) et le champ de leurs applications potentielles sont en lien direct avec leurs caractéristiques structurales, morphologiques et de surface.

Mots-clés Fer, chimie organométallique, nanoparticules, synthèse colloïdale, magnétisme, catalyse.

Abstract Nanoparticles of iron carbides, silicides and germanides: challenges in synthesis and applications

In order to integrate ecological necessities to technological innovations, the development of materials with a low environmental impact has become an absolute priority. Therefore, the design of nanomaterials based on abundant elements and under mild conditions is particularly relevant. The chemical synthesis of iron carbides and iron silicides nanoparticles is part of this perspective and brings a solution in several fields of application. This article describes the challenges associated with the preparation in solution of nanoparticles of iron carbides, silicides and germanides. The control of the associated properties (magnetic, catalytic) and the scope of their potential applications are directly related to their structural, morphological and surface characteristics.

Keywords Iron, organometallic chemistry, nanoparticles, colloidal synthesis, magnetism, catalysis.

Quand le fer rencontre les éléments du groupe 14 du tableau périodique

La maîtrise de la préparation d'objets en fer, en premier lieu à buts guerriers, a marqué une étape importante de l'humanité. Dès le départ, le carbone a été associé au fer comme élément réducteur et la teneur en carbone dans le fer a été l'élément principal qui a influencé la mise en forme et les propriétés mécaniques des objets métalliques fabriqués. Quelques millénaires plus tard, la teneur en carbone dans le fer est toujours un élément majeur de contrôle de ses propriétés mécaniques, magnétiques et catalytiques, que ce soit à l'état massif ou sous forme de nanoparticules (NP). Deux principes majeurs sont à retirer de l'histoire de la métallurgie :

- Le carbone, sous forme de charbon de bois, puis de charbon et enfin de coke, a été le réducteur idéal du minerai de fer puisque ne conduisant qu'à la production de CO₂. Aujourd'hui cependant, cette production massive de CO₂ n'est plus admissible et conduit à une remise en cause des procédés métallurgiques.

- L'affinité du fer pour le carbone et la possibilité de faire facilement des carbures de fer par diffusion du carbone dans du fer métallique ont été mises en évidence très tôt. Si cela ne pose pas de problème dans les procédés métallurgiques opérant à haute température, il n'en est pas de même à la température de synthèse des NP.

Les siliciures métalliques se sont eux développés dans le sillage de la microélectronique en raison de la compatibilité de ces matériaux avec les technologies du silicium. En outre, les phases riches en silicium présentent des propriétés intrinsèques remarquables (conductivité électrique, stabilité thermique et chimique) qui en font des matériaux incontournables répondant aux exigences des applications technologiques

modernes, notamment en micro- et nanoélectronique. Toutefois, la gamme des applications dépasse ce seul cadre : le disiliciure de fer β -FeSi₂ est un exemple représentatif qui suscite un intérêt particulier car cette phase présente à la fois des propriétés optiques pertinentes pour une utilisation dans les communications par fibre optique, et des propriétés catalytiques pour la production d'hydrogène sous irradiation. Les germaniures métalliques trouvent également l'essentiel de leurs applications dans la physique des semi-conducteurs haute fréquence, grâce à des propriétés électroniques (mobilité des porteurs de charges) et magnétiques remarquables (magnétorésistance géante, tourbillon de spins sur une surface nommé skyrmion...).

Dans les pages qui suivent, nous présentons la synthèse de NP de fer(0), leur transformation en carbures et leur utilisation pour la catalyse activée par induction magnétique, ainsi que les stratégies de synthèse de NP de siliciures et de germaniures qui s'inspirent par certains aspects de celles développées pour leurs analogues carbonés.

Nanoparticules de carbures de fer

Synthèses et propriétés magnétiques

De nombreux procédés de synthèse de NP de carbures de fer par voie physique ont été décrits, mais les synthèses par voie chimique sont les plus performantes pour l'obtention de NP de taille contrôlée [1]. Elles sont toutefois peu nombreuses ; parmi les travaux les plus pertinents, on peut s'arrêter sur deux synthèses dont le principe général est similaire. Il consiste en la conversion en carbures de fer de NP intermédiaires composées d'oxyde de fer ou de fer(0) formées *in situ*. L'équipe d'Antonietti a ainsi préparé des NP de Fe₃C par décomposition d'acétate de fer en magnétite Fe₃O₄, dans un biopolymère

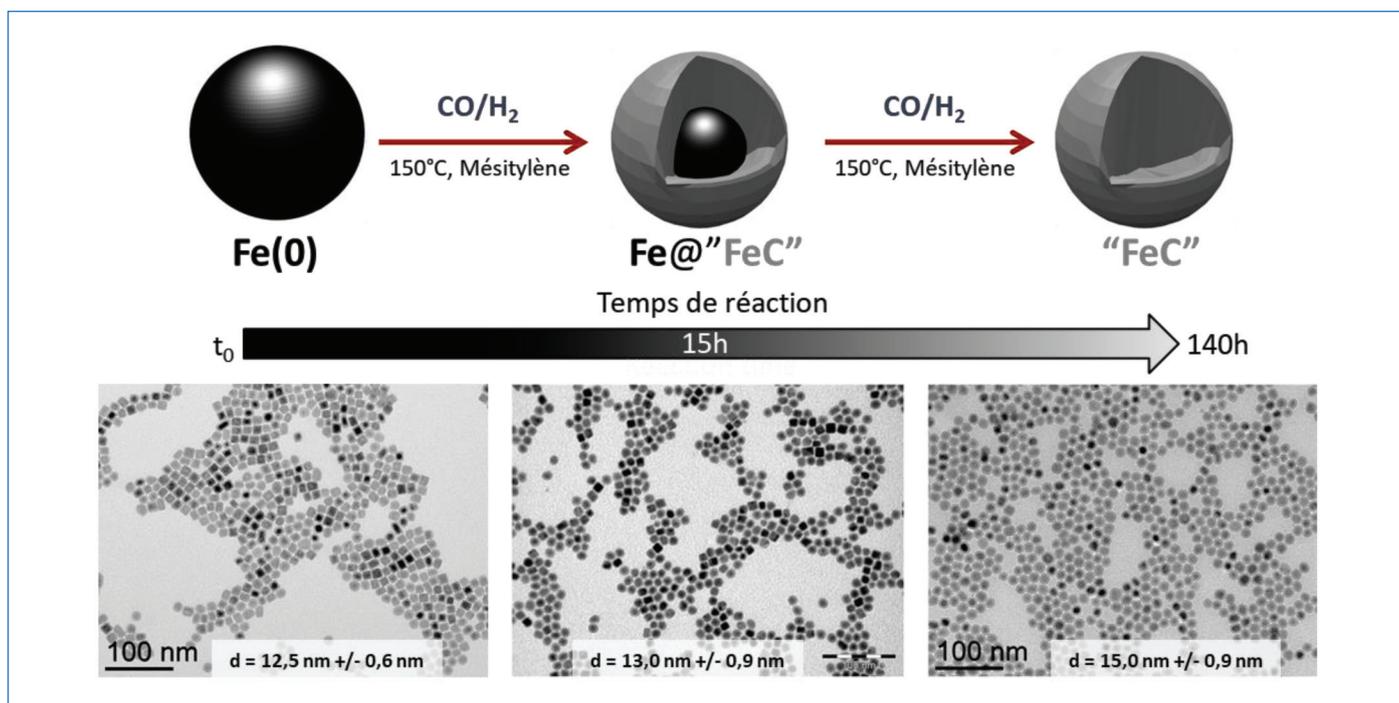


Figure 1 - Synthèse de nanoparticules de carbure de fer par conversion de nanoparticules de fer(0) préformées.

(alginate, chitosane) qui joue ensuite le rôle de réducteur et de source de carbone [2]. Le contrôle de taille et l'aimantation à saturation des NP obtenues restent cependant faibles en comparaison de celles qui seront décrites plus loin. Dans le second exemple, les NP formées *in situ* sont de fer(0) et la carburation conduisant à des NP de Fe_5C_2 se produit grâce à la présence d'octadécylamine [3]. Ces dernières présentent une structure cœur cristallin/coquille amorphe d'environ 20 nm. Tout comme la synthèse des NP de Fe_3C , la distribution en taille est large mais elles présentent une activité catalytique pour la réaction de Fischer-Tropsch (FT) confortant l'hypothèse de l'implication du carbure de Hägg Fe_5C_2 dans ce processus.

Les NP de carbures de fer préparées par notre équipe sont issues de la conversion de NP de Fe(0) de taille bien contrôlée, monodisperses, obtenues par décomposition d'un précurseur organométallique, un amidure de fer, $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, en présence d'hydrogène et de ligands à longue chaîne (acide carboxylique et amine, par exemple acide palmitique (AP)/hexadécylamine (HDA)). Les propriétés magnétiques des objets obtenus sont proches de celles du métal massif, notamment l'aimantation à saturation, ce qui confirme l'absence d'oxydation de ces nano-objets. De plus, les particules d'une taille voisine de 15 nm peuvent chauffer par induction magnétique. Ce chauffage résulte d'un retournement de l'aimantation de ces nano-objets et dépend à la fois de l'aimantation à saturation et du champ coercitif des particules considérées.

Ce dernier paramètre variant avec la taille, des études fondamentales ont ainsi permis de déterminer la taille optimale de NP de fer(0) pour le chauffage magnétique (hyperthermie), entre 11 et 12 nm [4]. Au cours de ces études, nous avons cherché à moduler la taille des nano-objets, tout d'abord par addition contrôlée de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sur leur surface. Le résultat a bien été un accroissement de la taille des particules, mais également une modification de leur composition qui varie avec le gaz ambiant (H_2 ou argon) pour conduire soit à des objets cœur-coquille ($\text{Fe}@\text{FeC}_x$) dans lesquels la coquille

est de carbure, soit à la transformation complète des NP initiales de fer en carbure de fer [5]. Cette formation de carbure rappelle ce qu'il advient aux catalyseurs de fer dans le procédé FT et nous a conduits à étudier la phase gazeuse de ces réactions, puis à montrer que ces objets chauffés par induction magnétique étaient capables de catalyser la réaction de FT [6].

Les carbures semblent attrayants à la fois en termes de propriétés physiques et de propriétés catalytiques, une voie plus simple d'élaboration a été explorée et s'inspire de la catalyse FT. Ainsi, la réaction de NP de différentes tailles en présence de 3 bar d'un mélange équimolaire CO/H_2 à 150 °C transforme graduellement le Fe(0) initial en carbures de fer [7] (figure 1). Le suivi des propriétés magnétiques et des puissances de chauffe associées (« specific absorption rate » (SAR), exprimé en W/g) montre un effet initial d'amorphisation des NP de fer cubique centré, puis la formation de différents carbures de fer pour aller *in fine* jusqu'à des NP contenant un cœur cristallisé de carbure de Hägg (Fe_5C_2 - $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$) et une surface de carbure amorphe, comme démontré notamment par microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie Mössbauer. Cette formation ne se traduit pas par une déplétion de l'aimantation à saturation des NP, qui reste quasi constante, mais entraîne le développement d'une puissance de chauffe allant jusqu'à 3,3 kW/g, puissance inégale dans tous les matériaux. En fin de réaction, les particules obtenues sont restées monodisperses, redispersables et de tailles augmentées d'environ 2 nm par rapport aux tailles initiales.

Catalyse hétérogène en phase gazeuse et en solution

Le dépôt de ces carbures sur un support inorganique (silice-alumine SirAlox) permet d'étudier leurs propriétés en catalyse hétérogène. La première réaction testée est l'hydrogénation du CO_2 en méthane. Cette réaction est proposée comme une méthode de stockage des énergies intermittentes (« power to gas »). L'avantage de l'utilisation de l'induction magnétique pour chauffer les NP est l'accès à la température de travail

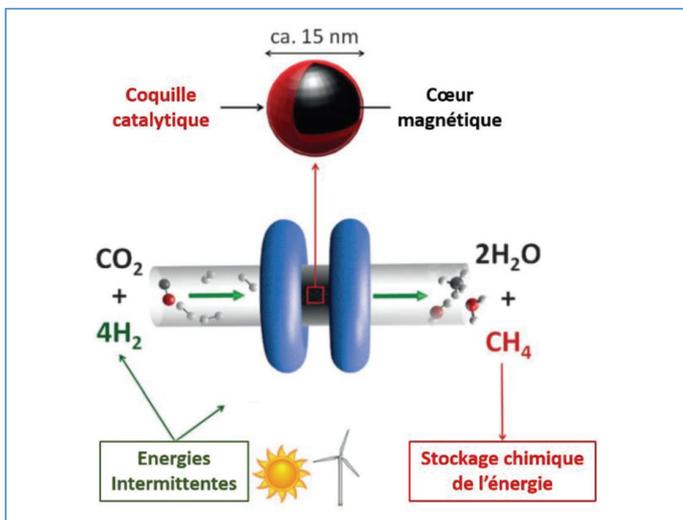


Figure 2 - Schéma de principe du stockage des énergies intermittentes sous forme chimique par la réaction de Sabatier (hydrogénation du dioxyde de carbone) catalysée par des nanoparticules cœur-coquille FeC@Ni.

à la surface du catalyseur en un temps très court (1 ms à 1 s). La réaction est conduite dans un réacteur sous flux de CO₂ et d'H₂, à pression atmosphérique, et les particules sont soumises à un champ magnétique alternatif (fréquence 100 ou 300 kHz, intensité 40 à 66 mT). Les carbures de fer seuls présentent une activité catalytique modeste, mais ils sont d'excellents agents chauffants. Le dépôt en surface d'une couche de nickel (FeC@Ni) permet d'atteindre des rendements en méthane de l'ordre de 17 % (figure 2). Une seconde génération à base d'un alliage fer-nickel permet une conversion et une sélectivité totales en méthane [8].

Une autre approche consiste à séparer la phase active du catalyseur de l'agent chauffant, en dispersant sur le SirAlox des NP de ruthénium (catalyseur) de taille comprise entre 1 et 2 nm, et en utilisant les NP de carbures de fer comme éléments chauffants. Cette approche a également permis d'obtenir d'excellents rendements pour la réaction de méthanation du CO₂ sous H₂. Par ailleurs, la combinaison de NP de Fe_{2,2}C (matériau magnétiquement doux) avec des nanobâtonnets de cobalt (matériau magnétiquement dur) a permis une conversion de 90 % du CO₂ en CH₄ avec une sélectivité de 100 %, en appliquant des champs d'une très faible intensité (16 mT).

Cette stratégie exploite les propriétés des NP Fe_{2,2}C pour préchauffer les nanobâtonnets de Co à une température suffisamment élevée pour qu'ils commencent à chauffer eux-mêmes [9].

Ces résultats ont conduit à la réalisation d'un pilote de méthanation qui sera installé sur une source de biogaz pour enrichir le mélange initial (environ 2/3 méthane, 1/3 CO₂) en méthane pur et injectable dans les réseaux de distribution de gaz. Cette réaction permet de valider l'intérêt d'utiliser l'induction magnétique en catalyse. Le bilan énergétique au niveau de l'installation est modeste (au maximum 17 %), mais une modélisation permet d'envisager une bien meilleure efficacité en augmentant le débit et la pression.

D'autres réactions catalytiques d'un intérêt industriel majeur peuvent être envisagées comme le reformage à sec du méthane ou du propane (produisant un mélange H₂/CO par réaction avec CO₂), ou la déshydrogénation du propane. Ces réactions ont des gammes de température de fonctionnement diverses, allant de 300-400 °C pour la méthanation à 700 °C pour la déshydrogénation du propane. Elles nous ont permis de mettre en évidence l'importance de la température de Curie des matériaux utilisés. Ainsi les carbures de fer (T_{Curie} = 247 °C pour le carbure de Hägg), associés à des métaux catalytiques, donnent des systèmes très actifs en méthanation, modérément actifs en reformage à sec du propane, et inactifs pour la déshydrogénation du propane, alors que des NP de FeCo (T_{Curie} > 1 000 °C pour FeCo massif) peuvent catalyser l'ensemble de ces réactions [10].

Les propriétés de chauffage des NP peuvent être également mises à profit en solution. Les NP de carbures de fer sont bien dispersées en milieu organique. Cependant, pour une même composition, le SAR peut varier selon l'état d'agglomération des NP en solution [11]. Quand les NP sont dispersées, elles permettent d'effectuer, en solution dans des solvants présentant des températures d'ébullition modérées et sous 3 bar H₂, des réactions typiquement effectuées à haute température (200-300 °C) et haute pression (20-50 bar H₂).

Par exemple, nous avons étudié des réactions d'hydrodésoxygénation (HDO) de molécules issues de la biomasse (furfural ou hydroxyméthylfurfural) en molécules correspondantes désoxygénées, respectivement méthylfuran et diméthylfuran [12] (figure 3). Le catalyseur choisi est une NP de carbure de fer, enrichie d'une couche de ruthénium en surface

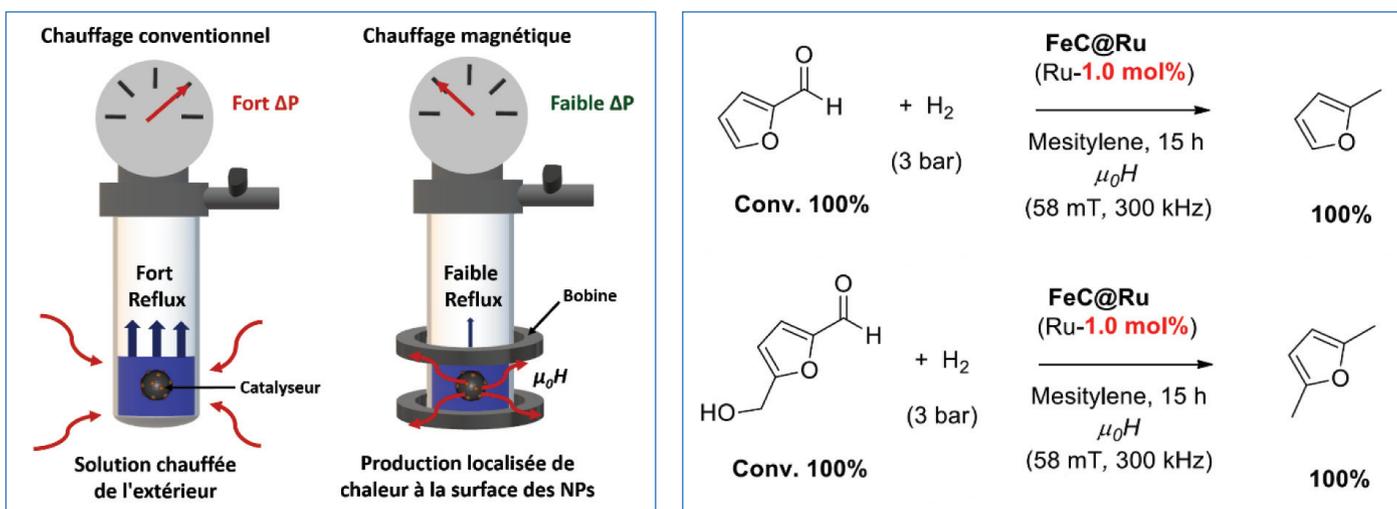


Figure 3 - Comparaison entre le chauffage conventionnel et le chauffage magnétique. Ce dernier permet d'obtenir des températures locales élevées alors que la température moyenne de la solution reste significativement plus faible. À droite : exemples de réactions d'hydrodésoxygénation impliquant des molécules modèles de la biomasse (furfural ou hydroxyméthylfurfural) catalysées par des nanoparticules FeC@Ru.

(FeC@Ru) qui présente une bonne puissance de chauffe ainsi qu'une surface catalytique. Les conversions et sélectivités obtenues sont excellentes et peuvent résulter en un rendement quantitatif. Ceci nous a conduits à déterminer la température en surface des NP quand elles sont excitées en solution par un champ électromagnétique alternatif. Pour ce faire, nous avons étudié l'HDO de l'acétophénone en éthylbenzène en présence du catalyseur FeC@Ru. En fonction de la température, la conversion suit une loi d'Arrhenius qui nous a servi à estimer la température de surface [13]. Les résultats sont surprenants dans la mesure où les températures de surface sont très élevées en solution et peu dépendantes de la nature du solvant. Dans le toluène, la température estimée est de 236 °C (point d'ébullition 111 °C) alors qu'elle est de 257 °C dans l'hexadécane (point d'ébullition 287 °C). Ce résultat présente de nombreuses perspectives pour réaliser en solution et dans des conditions douces des transformations chimiques difficiles.

Électrochimie

La réaction d'électrolyse de l'eau est favorisée thermodynamiquement à haute température. Le concept utilisé en catalyse en solution, à savoir un chauffage local des NP par induction magnétique dans un milieu beaucoup moins chaud, pourrait se révéler intéressant. Pour ce faire, nous avons utilisé les NP de carbures de fer enrichis en nickel à leur surface (FeC@Ni) qui se sont révélées être d'excellents catalyseurs pour la réaction de dégagement d'oxygène lors de l'électrolyse de l'eau en l'absence de champ magnétique. L'influence d'un chauffage magnétique (300 kHz, 46 mT) a été testée et nous avons pu démontrer à cette occasion un gain de 300 mV sur le potentiel d'oxydation de l'eau à l'électrode de dégagement d'oxygène. Le gain pour le dégagement d'hydrogène s'est révélé plus faible, de l'ordre de 100 mV. Cependant, ces résultats valident l'intérêt de l'approche locale de l'échauffement puisque la solution ne s'échauffe que de quelques degrés [14]. Des recherches sont en cours pour tester l'applicabilité à grande échelle d'un tel système.

Nanoparticules de siliciures et de germaniures de fer

Siliciures de fer : propriétés et voies de synthèse

À l'instar des carbures de fer, les siliciures de fer représentent, compte tenu de l'abondance de leurs éléments constitutifs et de l'absence de toxicité avérée, des matériaux particulièrement attractifs. En outre, la compatibilité des siliciures avec la technologie silicium en fait des candidats particulièrement pertinents pour l'électronique [15]. Le diagramme de phase des siliciures de fer montre l'existence de six phases : Fe₅Si₃, Fe₂Si, α-FeSi₂ (tétragonal), Fe₃Si, FeSi, et β-FeSi₂ (orthorhombique), les trois premières étant métastables à l'état massif. Ces siliciures présentent des propriétés variées : métallique (α-FeSi₂), semi-conductrice (β-FeSi₂, E_{gap} = 0,85 eV), de type isolant Kondo (FeSi), ou ferromagnétique pour les phases riches en fer (Fe₃Si, T_{Curie} = 381 K ; Fe₅Si₃, T_{Curie} = 840 K). Leurs propriétés sont exploitées à l'état massif, par exemple comme électrode ferromagnétique dans des dispositifs de spintronique (Fe₃Si) ou comme couche photo-active pour des applications photovoltaïques (β-FeSi₂).

Les siliciures métalliques sont généralement préparés par des méthodes à hautes températures (> 300 °C), qui sont toutefois le plus souvent inadaptées pour la préparation de NP en raison de problèmes de frittage, de contrôles de taille et de

morphologie [16]. Dans ce contexte, les synthèses en solution à des températures plus modérées apparaissent comme bien plus avantageuses. Toutefois, la préparation en solution de NP de germaniures et plus encore de siliciures métalliques par des méthodes de synthèse colloïdale représente un défi de taille.

À ce jour, il n'existe qu'un exemple de synthèse colloïdale de siliciures de fer [17]. Elle montre une certaine analogie avec la préparation des NP de carbure de fer puisque, dans une première étape, des NP de fer sont formées *in situ* par décomposition d'un précurseur organométallique à 180 °C, avant d'être converties en siliciures qui cristallisent progressivement lors d'un recuit en solution (4 h). Les réactifs utilisés sont le fer pentacarbonyle et le tétrachlorure de silicium avec un mélange d'hexadécane-1,3-diol, d'acide oléique et de triphénylphosphine comme stabilisants. La phase peut être en partie modulée par la stœchiométrie des réactifs. Le contrôle le plus abouti en termes de composition et de taille est obtenu pour le rapport Fe : Si de 3 : 1. Des NP de Fe₃Si de taille variable en fonction de la concentration (4-7 nm) sont ainsi obtenues. Elles sont ferromagnétiques mais présentent un comportement superparamagnétique entre 10 et 300 K, qui s'explique par leur petite taille. De manière intéressante, le recuit à haute température ne conduit pas à la phase Fe₅Si₃ attendue par le diagramme de phase. Fe₅Si₃ ne semble donc pas être la phase la plus stable à l'échelle nanométrique et ceci souligne la prudence qu'il convient d'adopter dans l'utilisation des diagrammes de phase à cette échelle.

Germaniures de fer : des défis de synthèse pour des nanomatériaux prometteurs

Pour les germaniures de fer, la variété des phases existant est similaire à celle des siliciures. Elle s'accompagne d'une large gamme de propriétés magnétiques comme celles de Fe₃Ge cubique (ferromagnétique, T_{Curie} = 740 K), FeGe cubique (héliomagnétique, T_{Néel} = 278 K) ou FeGe₂ (antiferromagnétique, T_{Néel} = 287 K). Une stratégie de synthèse similaire à celle décrite pour la préparation des NP de siliciures de fer, c'est-à-dire à partir de deux précurseurs, a été décrite par Schaak *et al.* pour synthétiser des nanocristaux de germaniure de fer [18]. La thermolyse de fer pentacarbonyle et de tétraiodure de germanium en présence de ligands (oléylamine, acide oléique, hexaméthylsilylazane) conduit à 260 °C à la formation de nanocristaux sphériques d'environ 16 nm et présentant une composition Fe_{1,67}Ge (phase β) déviant légèrement de la stœchiométrie 1:1 introduite. Toutefois, la formation du cœur s'accompagne d'une oxydation de surface conduisant à une coquille d'oxyde amorphe de 3 nm en surface.

La stratégie que nous développons depuis plusieurs années au LPCNO en collaboration avec le LHFA (Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée) diffère de celle qui vient d'être présentée [19]. Elle s'appuie sur le design de précurseurs bimétalliques contenant à la fois les atomes de fer et de germanium et possédant une liaison préformée entre ces deux éléments. Les ligands choisis sont généralement sélectionnés pour leur labilité, afin de permettre la libération simultanée des éléments constitutifs des NP. Les complexes utilisés sont de la forme {[iPrNC(tBu)NiPr]GeR}Fe(CO)₄ (avec R = Cl ou N(SiMe₃)₂, figure 4).

Ils présentent des métaux à des degrés d'oxydation faibles (Fe(0) et Ge(II)) propices pour former des alliages intermétalliques dans des conditions douces. Ainsi, la thermolyse permet d'obtenir des nanocristaux de germaniure de fer de

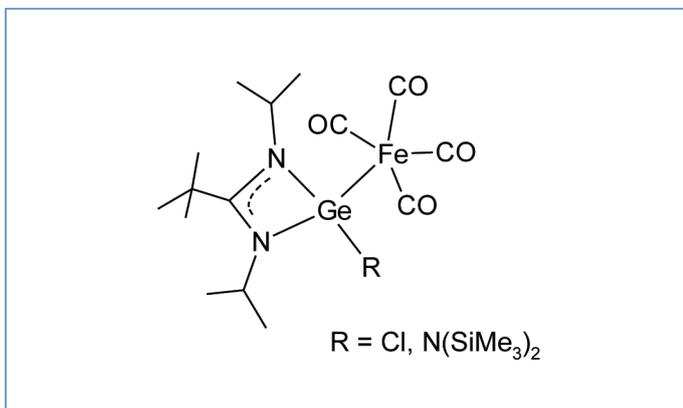


Figure 4 - Formule topologique des complexes $\{[i]PrNC(tBu)NiPr\}GeR\}Fe(CO)_4$ (avec $R = Cl$ ou $N(SiMe_3)_2$).

phase β dans les conditions les plus douces décrites à ce jour (200 °C) (figure 5). Toutefois, malgré la similitude structurale existant entre les deux complexes, des résultats très différents sont obtenus selon le ligand du germanium : dans le cas du chlorogermyle (R = Cl), la thermolyse en présence d'un mélange de stabilisants (HDA et AP) conduit à deux populations de NP (~ 16 nm et ~ 50 nm) démontrant un contrôle de taille médiocre. Au contraire, le complexe $\{[i]PrNC(tBu)NiPr\}Ge[N(SiMe_3)_2]\}Fe(CO)_4$ permet d'accéder, dans des conditions expérimentales identiques, à des nanocristaux significativement plus petits avec une distribution de taille étroite (6,5(0,8) nm) et des propriétés magnétiques parfaitement définies (ferromagnétique avec une température de blocage de 22 K).

Des études computationnelles ont permis d'apporter des éléments de compréhension sur ces résultats surprenants. La présence du substituant $[N(SiMe_3)_2]$ sur l'atome de germanium se traduit par une fragilisation importante des liaisons entre le germanium et ses deux substituants, favorisant une décomposition rapide (nucléation flash) et une distribution en taille étroite. Les énergies de dissociation Fe-Ge ne sont, elles, que peu impactées par le changement de substituant sur l'atome de germanium. Dans les deux cas, la force de liaison Fe-C est faible et la thermolyse s'accompagne de la rupture de la liaison Fe-Ge. Cela conduit à une stœchiométrie Fe:Ge différente de celle des précurseurs et à la prévalence de la phase β systématiquement obtenue.

Le développement des méthodes de synthèse colloïdale n'en est qu'à ses débuts pour les siliciures et germaniures de fer, mais leur mise en œuvre plus aisée que les méthodes à haute température ouvre des perspectives applicatives. Ainsi, des NP de $Fe_{1,67}Ge$ et cœur/coquille de $Fe/Fe_{1,67}Ge$, préparées en s'inspirant du protocole de Schaak *et al.*, ont été récemment utilisées comme agents théranostiques [20]. D'une part, les propriétés magnétiques de ces nano-objets offrent la possibilité d'une utilisation comme agents de contraste en IRM. D'autre part, la coquille de la phase β de germaniure de fer, sous irradiation dans le proche infrarouge (808 nm), permet de générer efficacement de l'oxygène à l'état singulet, conduisant à un effet thérapeutique (thérapie photodynamique) *in vitro* et *in vivo* : une inhibition significative de la croissance de tumeurs est observée pour le cancer du cerveau chez la souris (taille de la tumeur divisée par 2 dans le groupe traité). Même s'il ne s'agit ici que de la première utilisation de NP de siliciures ou de germaniure de fer préparées par voie colloïdale, la pertinence de ces nano-objets dans de nombreux domaines a déjà été démontrée, par exemple en spintronique [21], et présage d'un développement certain dans l'avenir.

Des nanomatériaux aux potentialités variées

Les NP de carbures de fer apparaissent comme un nouveau matériau versatile pour des applications importantes en catalyse, hétérogène ou pseudo-homogène, et en électrochimie. Leurs excellentes propriétés magnétiques et leurs propriétés catalytiques doivent conduire à un développement de leurs applications. Si les carbures de fer et leurs analogues siliciés et germaniés présentent de fortes analogies, en particulier dans leurs voies d'accès historiques inspirées des procédés métallurgiques, il en est tout autre dans la chimie des NP. Les synthèses colloïdales de carbures de fer sont aujourd'hui maîtrisées et trouvent des applications dans des domaines variés, y compris pour des développements industriels. Au contraire, celles des analogues lourds en sont à leurs balbutiements. Toutefois, stimulé par des potentialités variées et fascinantes (semi-conducteurs pour les communications par fibre optique ou pour la biodétection pour β - $FeSi_2$, organisations magnétiques originales (skyrmions) pour le stockage magnétique dans $FeGe$, production d'oxygène singulet *in vivo* avec $Fe_{1,67}Ge$), un développement rapide de cette famille de nanomatériaux est à attendre pour les années à venir.

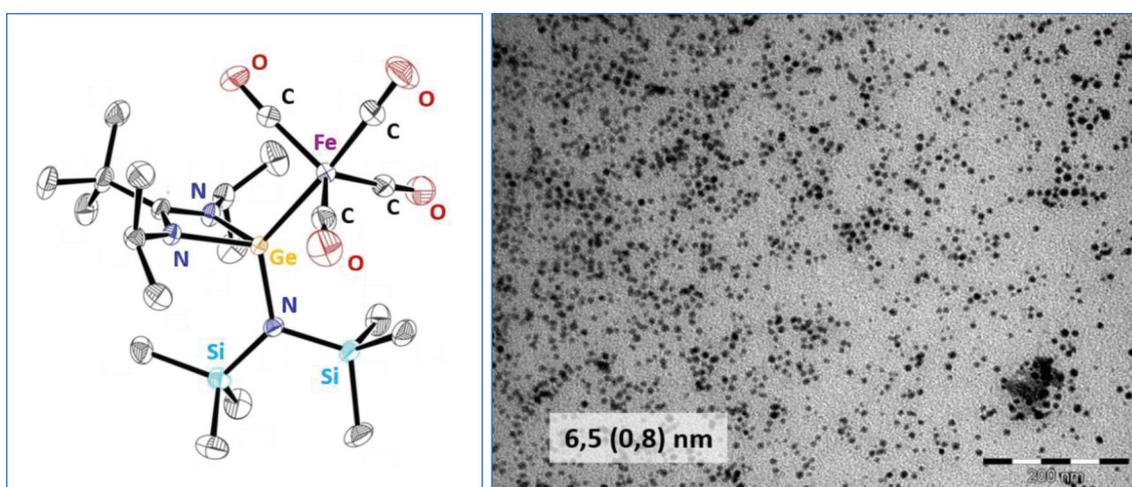


Figure 5 - Structure moléculaire du complexe $\{[i]PrNC(tBu)NiPr\}Ge[N(SiMe_3)_2]\}Fe(CO)_4$ et cliché de microscopie électronique à transmission des NP de germaniure de fer β ($Fe_{1,67}Ge$) obtenues par thermolyse à 200 °C en présence de PA et de HDA.

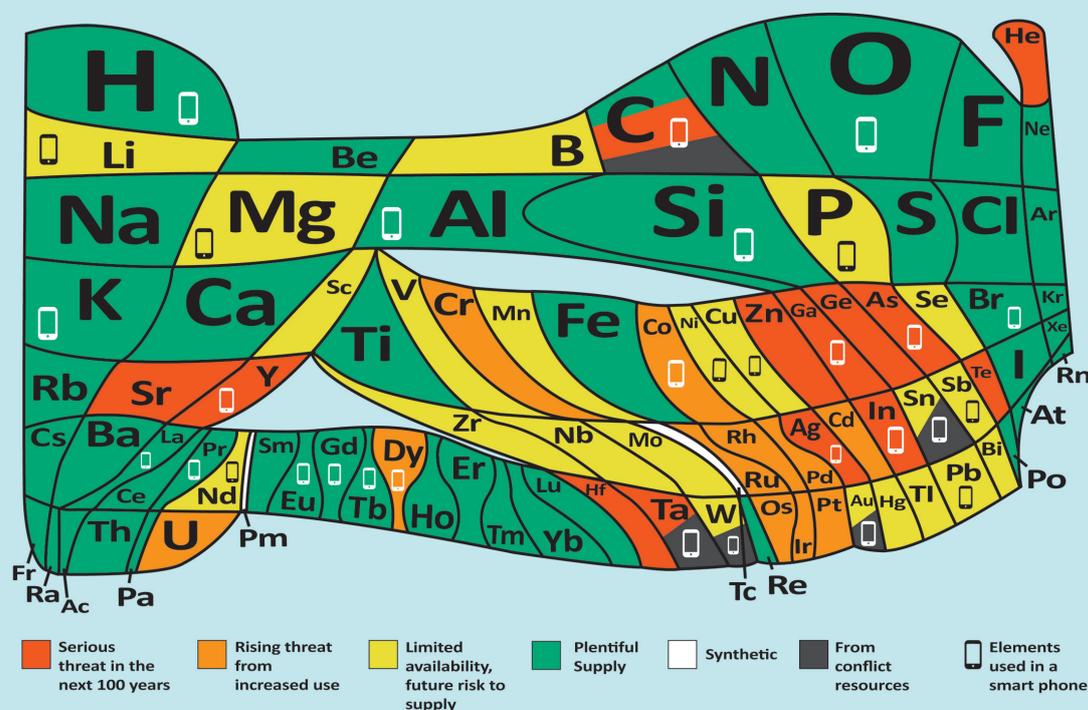
- [1] K.O. Otuna, Y. Yoo, X. Liu, D. Hildebrandt, Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis: a critical review, *Fuel*, **2021**, 296, 120689.
- [2] C. Giordano, A. Kraupner, S.C. Wimbush, M. Antonietti, Iron carbide: an ancient advanced material, *Small*, **2010**, 6, p. 1859-62.
- [3] C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma, Fe₃C₂ nanoparticles: a facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 15814-821.
- [4] B. Mehdaoui *et al.*, Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study, *Adv. Func. Mater.*, **2011**, 21, p. 4573-81.
- [5] A. Meffre *et al.*, A simple chemical route toward monodisperse iron carbide nanoparticles displaying tunable magnetic and unprecedented hyperthermia properties, *Nano Lett.*, **2012**, 12, p. 4722-28.
- [6] A. Bordet, J.M. Asensio, K. Soulantika, B. Chaudret, Enhancement of carbon oxides hydrogenation on iron-based nanoparticles by in-situ water removal, *ChemCatChem*, **2018**, 10, p. 4047-51.
- [7] A. Bordet *et al.*, Magnetically induced continuous CO₂ hydrogenation using composite iron carbide nanoparticles of exceptionally high heating power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 15894-898.
- [8] D. de Masi, J.M. Asensio, P.-F. Fazzini L.-M. Lacroix, B. Chaudret, Engineering iron-nickel nanoparticles for magnetically induced CO₂ methanation in continuous flow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, p. 6187-91.
- [9] S.S. Kale *et al.*, Iron carbide or iron carbide/cobalt nanoparticles for magnetically-induced CO₂ hydrogenation over Ni/SiAlO_x catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, p. 2601-07.
- [10] J. Marbaix *et al.*, Tuning the composition of FeCo nanoparticle heating agents for magnetically induced catalysis, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, 3, p. 3767-78.
- [11] J.M. Asensio *et al.*, To heat or not to heat: a study of the performances of iron carbide nanoparticles in hyperthermia, *Nanoscale*, **2019**, 11, p. 5402-11.
- [12] J.M. Asensio, A.B. Miguel, P.-F. Fazzini, P.W.N.M. van Leeuwen, B. Chaudret, Hydrodeoxygenation using magnetic induction: high-temperature heterogeneous catalysis in solution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 11306-310.
- [13] Z.J. Diaz-Puerto, A. Raya-Barón, P.W.N.M. van Leeuwen, J.M. Asensio, B. Chaudret, Determination of the surface temperature of magnetically heated nanoparticles using a catalytic approach, *Nanoscale*, **2021**, 13, p. 12438-442.
- [14] C. Niether *et al.*, Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC-Ni core-shell nanoparticles, *Nature Energy*, **2018**, 3, p. 476-483.
- [15] A.L. Schmitt, J.M. Higgins, J.R. Szczech, S. Jin, Synthesis and applications of metal silicide nanowires, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, p. 223-235.
- [16] X. Chen, C. Liang, Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, p. 4785-820.
- [17] N. Dahal, V. Chikan, Phase-controlled synthesis of iron silicide (Fe₃Si and FeSi₂) nanoparticles in solution, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 2892-97.
- [18] D.D. Vaughn II *et al.*, Solution-phase synthesis and magnetic properties of single-crystal iron germanide nanostructures, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 4396-4401.
- [19] A. Sodreau *et al.*, Designed single-source precursors for iron germanide nanoparticles: colloidal synthesis and magnetic properties, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, p. 15114-120.
- [20] P. Zhou *et al.*, Fe@Fe₃Ge₂ nanoparticles for MR imaging-guided NIR-driven photodynamic therapy in vivo, *J. Mater. Chem. B*, **2019**, 7, p. 5661-68.
- [21] Z. He *et al.*, Strong facet-induced and light-controlled room-temperature ferromagnetism in semiconducting β-FeSi₂ nanocubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 11419-424.

Bruno CHAUDRET, directeur de recherche CNRS, **Fabien DELPECH***, professeur à l'Université de Toulouse III, **Céline NAYRAL**, maître de conférences à l'Université de Toulouse III, et **Katerina SOULANTIKA**, directrice de recherche CNRS, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Université Toulouse III Paul Sabatier.

* fabien.delpech@insa-toulouse.fr

The 90 natural elements that make up everything

How much is there? Is that enough? Is it sustainable?



Read more and play the video game <http://bit.ly/euchems-pt>

edition 2 (2021)



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial CC-BY-ND

EuChemS
European Chemical Society

Inspired by WF Sheehan's 'A Periodic Table with Emphasis' published in *Chemistry*, 1976, 49, 17-18