

Le fer en catalyse (nano)matériaux

Les nanoparticules Ni-Fe pour l'hydrogénation sélective des molécules organiques

Un triple défi en catalyse, caractérisation et synthèse

Résumé L'introduction de fer dans des nanoparticules bimétalliques Ni-Fe permet de moduler les propriétés hydrogénantes du nickel. Les catalyseurs construits sur des nanoparticules Ni-Fe assurent ainsi l'hydrogénation sélective des fonctions oxygénées ou azotées de molécules contenant par ailleurs des liaisons carbone-carbone insaturées ou des cycles aromatiques. Mais la rationalisation de leurs propriétés catalytiques nécessite de connaître la localisation des deux métaux au sein des nanoparticules et l'identification de méthodes de synthèse menant à des particules Ni-Fe de taille et composition bien contrôlées.

Mots-clés Fer, nickel, catalyse hétérogène, hydrogénation, sélectivité, furfural, nanoalliages.

Abstract Ni-Fe nanoparticles for the selective hydrogenation of organic molecules: a triple challenge in catalysis, characterization and synthesis

The introduction of iron in bimetallic Ni-Fe nanoparticles allows an efficient modulation of the hydrogenating properties of nickel. Catalysts based on Ni-Fe nanoparticles thus perform the selective hydrogenation of oxygen- or nitrogen-containing functions of organic molecules containing unsaturated carbon-carbon bonds or aromatic cycles. But rationalizing their catalytic properties requires a deep knowledge in the localization of the two metals within the nanoparticles, and the identification of synthesis routes leading to Ni-Fe particles of controlled size and composition.

Keywords Iron, nickel, heterogeneous catalysis, hydrogenation, selectivity, furfural, nanoalloys.

La catalyse d'hydrogénation : une question d'activité et de sélectivité

L'hydrogénation des molécules organiques par le dihydrogène H_2 n'est pas une réaction cinétiquement « facile » : elle ne peut s'accomplir qu'après activation catalytique de ce dernier. Les catalyseurs hétérogènes les plus couramment utilisés à cette fin sont à base de métaux nobles (platine, palladium, ruthénium) ou, parmi les métaux de transition de la première ligne, de nickel. Si les premiers sont particulièrement actifs – ils permettent d'obtenir des taux de conversion très élevés en un temps court –, leur faible abondance pose problème en termes de coût et de durabilité. Le nickel est un métal plus abondant et bien moins coûteux. Utilisé sous sa forme poreuse de nickel de Raney ou à l'état de nanoparticules dispersées sur un support (« catalyseur supporté »), c'est un métal clé pour la catalyse d'hydrogénation, tant du point de vue académique qu'industriel.

L'activité des catalyseurs d'hydrogénation n'est pas la seule propriété à considérer pour évaluer leurs performances. Leur sélectivité, c'est-à-dire l'orientation préférentielle qu'ils donnent à la réaction lorsque plusieurs chemins réactionnels sont possibles, est également une propriété fondamentale. On parle d'hydrogénation sélective lorsqu'une seule des fonctions insaturées de la molécule est hydrogénée. La *figure 1* présente deux aldéhydes biosourcés couramment utilisés comme molécules tests pour évaluer la sélectivité de catalyseurs d'hydrogénation. L'hydrogénation du furfural peut comporter plusieurs étapes successives, et celle du cinnamaldéhyde peut se dérouler selon deux chemins parallèles (les résultats de catalyse seront commentés plus loin). L'hydrogénation complète du furfural conduira à l'alcool tétrahydrofurfurylique, alors que l'hydrogénation sélective de la fonction

carbonyle produira l'alcool furfurylique, valorisé comme base de polymères, solvant ou carburant. Quant au cinnamaldéhyde, il peut être sélectivement hydrogéné soit au niveau de sa liaison oléfinique, $C=C$, avec formation d'hydrocinnamaldéhyde, soit au niveau de sa fonction carbonyle, $C=O$, fournissant ainsi l'alcool cinnamique, les deux molécules étant utilisées en parfumerie. Un métal aussi actif que le nickel peut poser des difficultés en termes de sélectivité, puisque le catalyseur risque d'accomplir plusieurs étapes d'hydrogénation au lieu d'une seule.

Le fer, un allié du nickel pour l'hydrogénation sélective

Une façon de moduler la sélectivité d'un métal « trop actif » consiste à l'associer à un autre élément métallique, dans un catalyseur dit « bimétallique ». Le second métal agit soit en formant avec le premier un alliage dont les propriétés diffèrent de celles des deux métaux pris séparément, soit par modification des propriétés de surface du premier métal. Le second métal doit être stable dans les conditions de réaction, et, idéalement, être lui aussi abondant et peu coûteux.

Le fer remplit ces deux derniers critères. Si le fer à l'état métallique est un élément capital pour de grands procédés catalytiques industriels comme la synthèse de l'ammoniac ou la réaction de Fischer-Tropsch, il est cependant très peu actif dans la transformation des molécules organiques, et compte tenu de sa facilité à s'oxyder ou à se carburer, n'est pas réputé pour sa stabilité. Néanmoins, il a été montré depuis une quarantaine d'années, d'abord de manière anecdotique, puis plus soutenue depuis 2010, qu'associer le fer au nickel permet de transformer significativement les propriétés du catalyseur [2]. C'est ainsi que les alliages $Ni_{50}Fe_{50}$ et $Ni_{60}Fe_{40}$ (où les

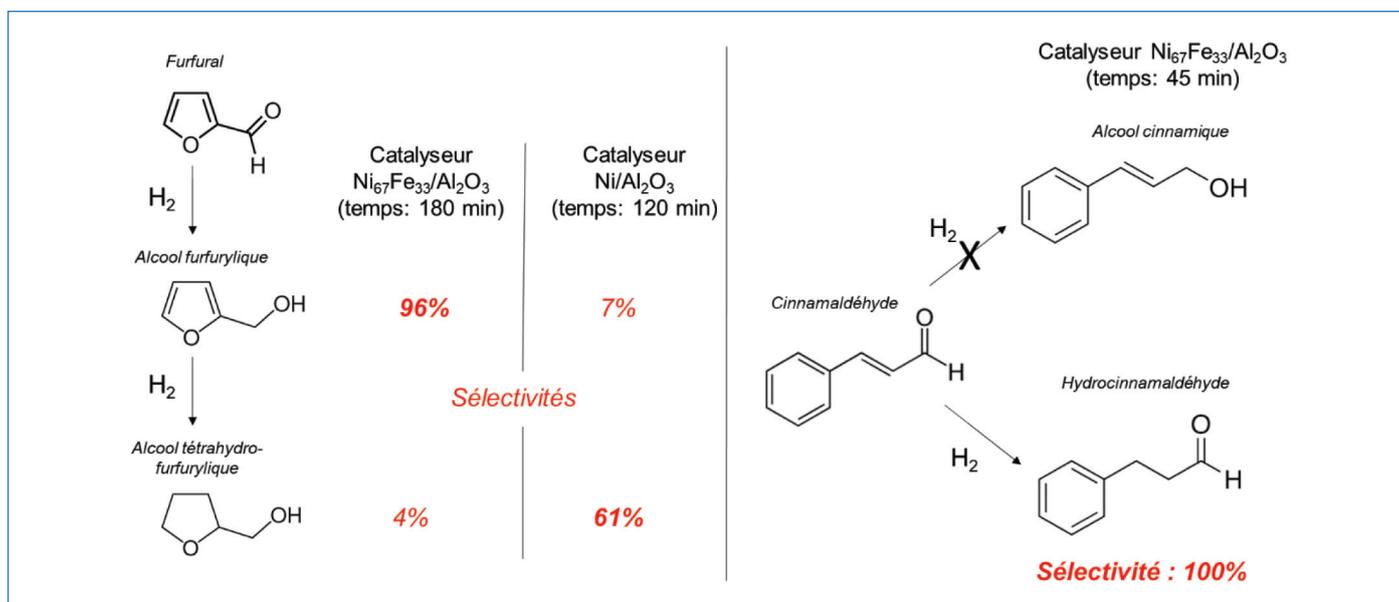


Figure 1 - Deux exemples d'hydrogénation d'aldéhydes biosourcés. À gauche : hydrogénation du furfural, comparaison entre un catalyseur Ni-Fe et un catalyseur au Ni (seules les sélectivités de deux produits de réaction sont données). À droite : hydrogénation du cinnamaldéhyde sur catalyseur Ni-Fe. Les données de catalyse proviennent de [1]. Les sélectivités sont fournies à conversion totale. Conditions opératoires : solvant : isopropanol ; T : 150 °C ; P_{H₂} : 30 bar (furfural) ou 10 bar (cinnamaldéhyde) ; le temps de réaction est indiqué entre parenthèses.

indices représentent les proportions molaires en chaque métal) présentent une vitesse d'hydrogénation de l'éthylène en éthane trois fois plus élevée que le nickel [3].

Du point de vue de la sélectivité, il a été montré que l'alliage Ni₇₀Fe₃₀ réduit la triple liaison du propyne avec une sélectivité en propène de 60 à 70 %, là où le nickel ne fournit que le produit d'hydrogénation totale, le propane [4]. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Fe ont également conduit à des résultats spectaculaires dans la réduction sélective de fonctions oxygénées et azotées (réduction de fonction carbonyle en alcool, nitrile en amine) dans des molécules contenant par ailleurs des liaisons C=C ou des cycles aromatiques. Par exemple, dans l'hydrogénation du furfural (figure 1, gauche), les nanoparticules Ni-Fe de composition comprise entre Ni₅₀Fe₅₀ et Ni₈₀Fe₂₀ fournissent des sélectivités en alcool insaturé supérieures à 90 %, là où le nickel poursuit la réaction jusqu'à l'hydrogénation du cycle aromatique, et même jusqu'à l'ouverture de cycle [1-2]. Ce bénéfice n'est cependant pas observé pour tous les substrats. Avec les aldéhydes insaturés, il n'est obtenu que lorsque les liaisons C=C sont éloignées de la fonction carbonyle [1]. Ainsi, dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, un aldéhyde α,β-insaturé (figure 1, droite), c'est l'hydrogénation de la liaison C=C qui est privilégiée, comme il advient sur la plupart des métaux. Enfin, l'hydrogénation d'acides sur des catalyseurs Ni-Fe se fait avec une sélectivité en alcools plus élevée que sur le nickel, qui catalyse également des réactions de décarboxylation, de couplage et d'hydrogénolyse (coupure de liaisons par H₂) [5].

Que fait le fer ?

Quatre hypothèses complémentaires, résumées sur la figure 2, sont avancées pour expliquer le rôle du fer :

- une dilution du nickel en surface de l'alliage, limitant les sites où le dihydrogène peut être activé, ce qui éviterait le risque de sur-hydrogénation ;
- un effet électronique global lié à la plus grande électropositivité du fer, qui contribuerait à augmenter la densité électronique sur le nickel et à favoriser la dissociation de H₂, ceci

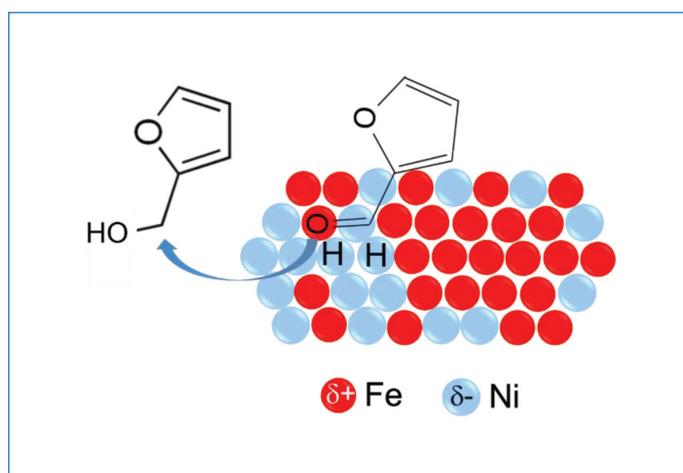


Figure 2 - Hypothèses sur l'origine de la sélectivité des surfaces Ni-Fe en hydrogénation du furfural : dilution des domaines hydrogénants de Ni par les atomes de Fe ; enrichissement du Ni en densité électronique ; adsorption préférentielle des fonctions polaires sur des sites Ni-Fe ; répulsion du cycle furanique par la surface de l'alliage.

expliquant l'accroissement d'activité catalytique malgré la plus faible abondance de sites d'activation ;

- la plus grande affinité du fer pour l'oxygène, qui favoriserait l'adsorption de la molécule organique par sa fonction oxygénée ;
- une répulsion par les surfaces Ni-Fe des cycles aromatiques ou des doubles liaisons carbone-carbone éloignées, mise en évidence par des calculs DFT [6].

Ces deux dernières hypothèses expliqueraient la sélectivité du système Ni-Fe.

Prises globalement, ces hypothèses suggèrent qu'à la surface des nanoparticules Ni-Fe coexistent :

- des domaines de nickel restreints, sur lesquels H₂ est activé ;
- des domaines de type alliage, peut-être enrichis en Fe, qui défavorisent l'adsorption « à plat » de la molécule organique ;
- et, à la frontière entre les deux, des sites mixtes Ni-Fe qui interviennent dans l'adsorption des molécules organiques par leur fonction polaire et dans l'activation catalytique de celle-ci.

Un impératif pour la compréhension : la préparation contrôlée de nanoparticules Ni-Fe

Anticiper les propriétés des catalyseurs nécessite une bonne connaissance de la structure des nanoparticules Ni-Fe, et donc un bon contrôle de leur synthèse. Que le nickel et le fer soient miscibles jusqu'à une fraction molaire de fer de 70 % apparaît comme un avantage pour associer les deux métaux, mais plusieurs difficultés existent pour préparer des nanoparticules Ni-Fe de façon contrôlée. Les préparations classiques de catalyseurs hétérogènes supportés, comme l'imprégnation, ne permettent un contrôle efficace ni de la taille des nanoparticules Ni-Fe, qui peut varier de trois à plusieurs dizaines de nanomètres au sein d'un même catalyseur, ni de leur composition individuelle, qui peut varier largement d'une particule à l'autre. Par exemple, il est rapporté que les catalyseurs Ni-Fe mentionnés sur la *figure 1* [1] contiennent un mélange de particules de composition $Ni_{75}Fe_{25}$ et monométalliques de Ni, ce qui est contradictoire avec la stœchiométrie globale annoncée, $Ni_{67}Fe_{33}$. Or, comment calculer des vitesses dont la normalisation par site actif a un sens, face à une pluralité de sites de surface ? Comment comparer des catalyseurs entre eux pour progresser dans l'interprétation des résultats ? Ces défis ne peuvent être relevés que si les questions relatives au contrôle de la synthèse des nanoparticules sont résolues. Le projet NobleFreeCat a eu comme objectif de lever cette ambiguïté, en utilisant des méthodes de préparation de catalyseurs Ni-Fe supportés sur silice qui conduisent à des particules bimétalliques homogènes en taille et en composition chimique globale, et dans lesquelles l'ordre chimique (répartition des métaux au travers de la particule) est identifié.

Une première solution : maîtriser la précipitation des deux métaux

La première méthode de préparation qui a permis de remplir ce cahier des charges est le dépôt-précipitation à l'urée (DPU)

[7]. Le support du catalyseur – ici la silice SiO_2 – est introduit dans une solution contenant de l'urée et des sels divalents de nickel et de fer. Cette solution est initialement acidifiée par H_2SO_4 à pH 2, afin d'entraver toute précipitation anticipée des deux métaux. À 80 °C, l'urée se décompose et produit des ions hydroxydes et hydrogénocarbonates qui élèvent le pH de la solution. Lorsque le pH 5 est atteint, les sels métalliques précipitent, réagissent de façon homogène avec la silice, et forment *in fine* une phase dite « phyllosilicate 1:1 ». Afin d'éviter la précipitation séparée à bas pH de phases contenant du Fe(III), telles que la goethite $FeO(OH)$, toute espèce susceptible d'oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} a été éliminée de la solution. Les sulfates $NiSO_4$ et $FeSO_4$ ont été choisis comme sels précurseurs pour écarter les ions nitrates oxydants (il a été vérifié ultérieurement que le catalyseur ne contient pas de soufre susceptible d'empoisonner à terme la phase métallique), et la préparation a été réalisée sous atmosphère d'argon. Le phyllosilicate 1:1 peut être décrit comme une couche d'hydroxyde métallique mixte d'ions Ni^{2+} et Fe^{2+} fixée sur une couche d'ions silicates. Une oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} advient pendant le stockage à l'air ambiant, mais ceci ne compromet pas le succès de la synthèse.

La réduction à 700 °C sous H_2 de cette phase phyllosilicate conduit à la formation de nanoparticules bimétalliques Ni-Fe supportées sur silice dont les proportions en métaux peuvent être ajustées au moyen des concentrations en sulfates de nickel et de fer dans le milieu réactionnel initial. Cette température élevée est requise pour que les deux éléments soient réduits et forment un alliage métallique. La microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie de fluorescence X associée (EDX) montrent une homogénéité en taille (de 4 à 7 nm) et une homogénéité en composition (écart type de 8%at Fe) pour toutes les compositions étudiées. Des analyses en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution (HR-EELS) menées sur des particules individuelles révèlent que leurs couches atomiques externes sont enrichies en fer par rapport au cœur (*figure 3*, gauche).

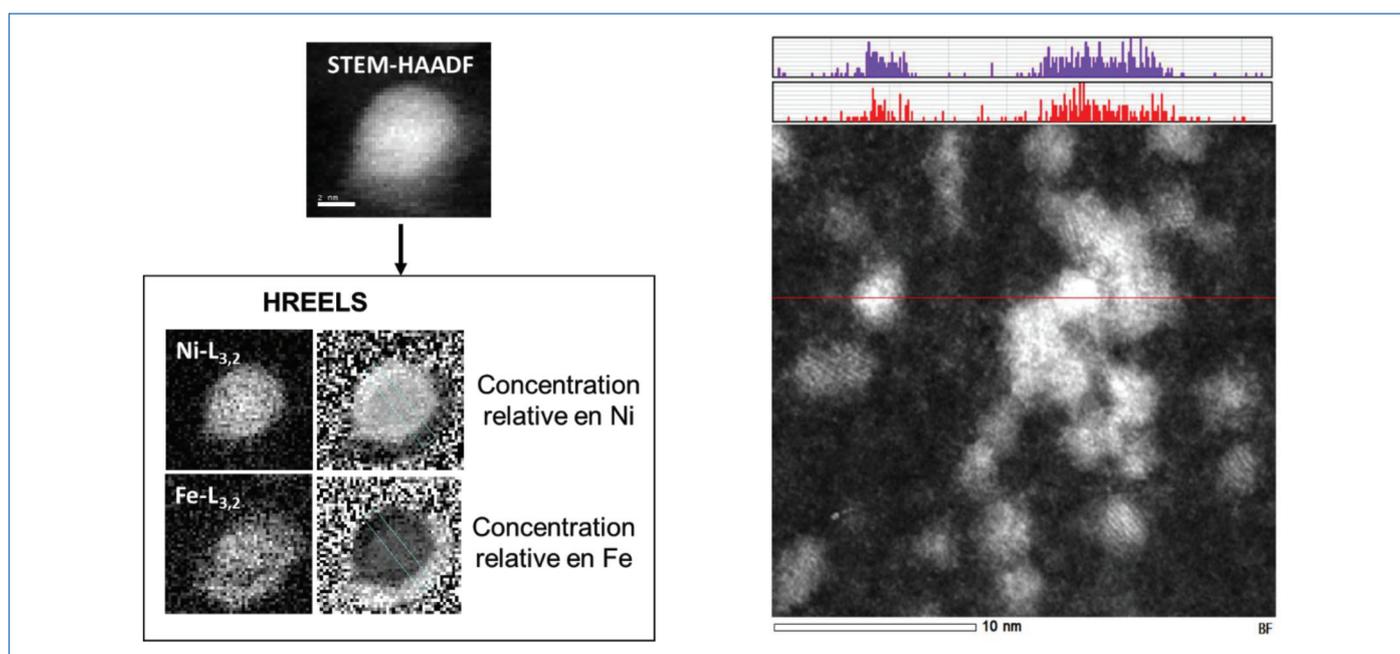


Figure 3 - Deux modes de synthèse, deux ordres chimiques différents. À gauche : mise en évidence par spectroscopie HR-EELS d'une ségrégation partielle des métaux au sein d'une nanoparticule $Ni_{69}Fe_{31}$ synthétisée par DPU. Clichés obtenus par Maya Marinova sur un microscope TITAN Thémis 300, Institut Chevreul, Lille. STEM-HAADF : microscopie électronique en transmission à balayage, en mode champ sombre annulaire aux grands angles. La concentration croît avec la luminosité de l'image. À droite : image ARM de nanoparticules $Fe_{50}Ni_{50}$ synthétisées par voie organométallique, obtenues à partir d'un mélange $Ni(COD)_2$ et $[Fe(NPh_2)_2]_2$; analyse atomique le long de la ligne rouge : le nickel est en rouge, le fer est en violet ; les deux métaux forment un alliage non ségrégué.

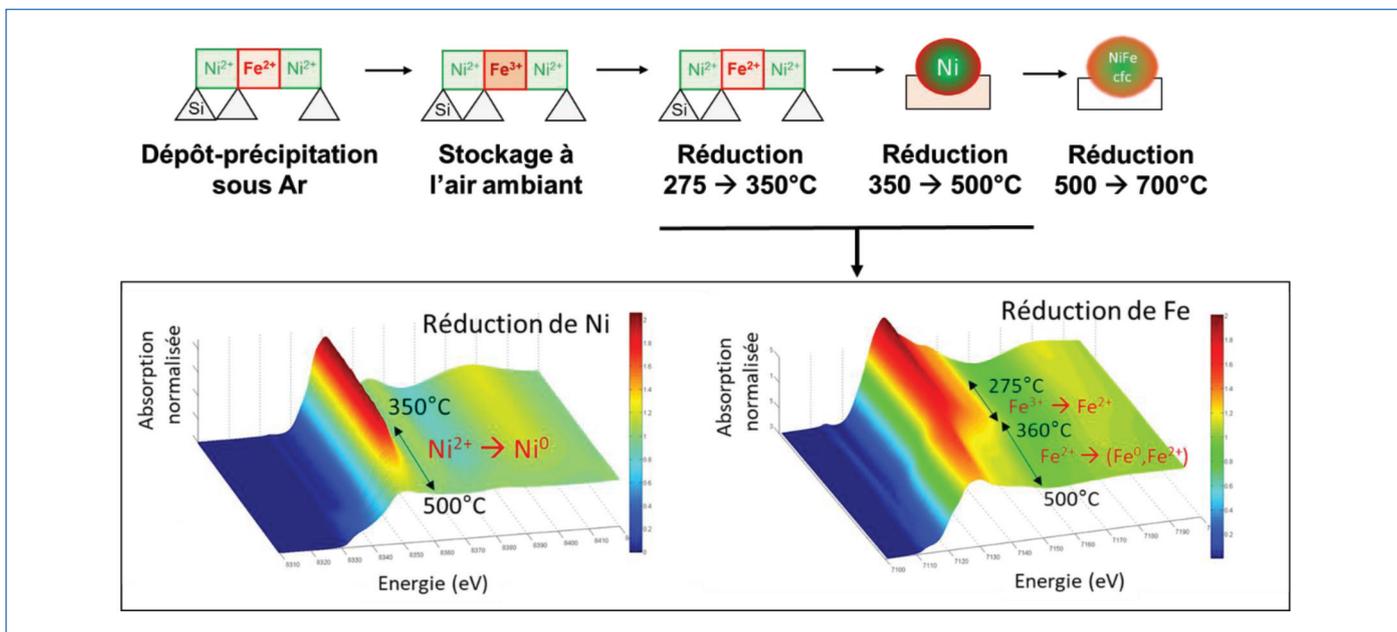


Figure 4 - Évolution du nickel et du fer pendant la préparation d'un catalyseur Ni-Fe par dépôt-précipitation et pendant sa réduction sous H₂. Mesures de spectroscopie d'absorption X menées simultanément aux seuils K du nickel et du fer, de la température ambiante à 500 °C, sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL (coll. Valérie Briois et Camille La Fontaine).

L'origine de ce gradient de fer vers la surface est à chercher dans l'évolution du catalyseur au cours de sa réduction. La spectroscopie d'absorption X, aux seuils K du fer et du nickel, et la spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe, toutes deux appliquées pendant une rampe de température sous H₂, montrent que les premiers ions de la phase phyllosilicate qui se réduisent à l'état métallique sont les ions Ni²⁺, et que c'est l'activation du dihydrogène par les particules de nickel nouvellement formées qui entraîne la réduction des ions fer en atomes métalliques (figure 4). Ceux-ci pénètrent progressivement dans les particules de nickel pour y former l'alliage. Cependant, cette migration n'est pas totale, et il demeure en périphérie une couche riche en fer dont les propriétés magnétiques à 5 K révélées par la spectrométrie Mössbauer diffèrent de celles du cœur allié.

Une seconde solution : la voie organométallique

Les nanoparticules Ni-Fe préparées par DPU présentent bien un ordre chimique défini, mais qui découle de la réduction tardive du fer pendant la rampe de réduction et non de l'intervention du chimiste. La seconde méthode explorée pour la synthèse de nanoparticules Ni-Fe, plus directive, est la voie organométallique [8]. Elle repose sur l'hydrogénation de complexes organométalliques (préférentiellement des complexes oléfiniques dont les ligands une fois hydrogénés sont non coordinants) ou métal-organiques, judicieusement choisis afin de pouvoir opérer la synthèse dans des conditions douces de température ($T_a \leq T \leq 150^\circ\text{C}$) et de pression ($\sim 3 \text{ bar H}_2$). Il est alors possible d'accéder à une population homogène de nanoparticules métalliques dont les caractéristiques de taille (généralement entre 1 et 10 nm) et de forme (sphères, disques ou bâtonnets) peuvent être contrôlées par l'ajout de ligands stabilisants spécifiques. Une limitation de cette approche est la forte réactivité tant des complexes précurseurs que des nanoparticules obtenues vis-à-vis de l'air ambiant. Leur manipulation requiert en effet de procéder en atmosphère strictement inerte pour éviter toute réaction secondaire.

La cinétique de décomposition des précurseurs est un paramètre clé dans le contrôle de l'ordre chimique et permet l'accès à des systèmes métastables [9]. Ainsi, la réduction des complexes bis(bis(triméthylsilylamido) fer(II) et tris-allylrhodium(III) conduit à des nanoparticules cœur-coquille comportant un cœur de rhodium et une coquille de fer si le réducteur utilisé est le dihydrogène, car celui-ci réduit très rapidement le complexe de Rh. Dans ces conditions, le rhodium forme des germes à la surface desquels le fer vient croître. L'ordre inverse est obtenu si un amine-borane, réducteur préférentiel du fer, est utilisé [10-11]. Il est à noter que ce dernier ordre chimique est métastable et évolue dans le temps, les atomes de rhodium diffusant peu à peu vers le cœur riche en fer des nanoparticules Fe-Rh.

Par comparaison avec la synthèse de nanoparticules contrôlées de nickel [12-13] et de fer [14-15], les complexes bicyclooctadiène nickel(0), Ni(COD)₂, et le bis(bis(triméthylsilylamido) fer(II), [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂, constituent une combinaison de choix pour l'élaboration de nanoparticules bimétalliques Ni-Fe [16] (figure 5). Le traitement sous 3 bar de dihydrogène à 150 °C d'une solution équimolaire de ces deux complexes peut se faire en présence d'acide stéarique (AS) et d'hexadécylamine (HDA) (Ni₅₀Fe₅₀-AS-HDA), ou uniquement d'hexadécylamine (Ni₅₀Fe₅₀-HDA). La caractérisation structurale de Ni₅₀Fe₅₀-AS-HDA par microscopie électronique en transmission (MET) et diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) révèle la formation de nanoparticules sphériques de petite taille ($d_{\text{moyen}} = 2,8 \pm 0,3 \text{ nm}$) avec une distribution en tailles étroite et une structure dite polytétraédrique, inusuelle pour cette composition. Une analyse approfondie par spectroscopies d'absorption X et Mössbauer a permis de conclure quant à une structure ségréguée de type cœur-coquille, avec un cœur riche en nickel, une surface enrichie en fer et un gradient de composition du cœur vers la surface. Les nanoparticules Ni₅₀Fe₅₀-HDA présentent aussi un enrichissement de la surface en fer, mais sont de diamètre moyen plus élevé ($3,8 \pm 0,5 \text{ nm}$) et présentent une structure cubique à faces centrées similaire à celle de l'alliage massif Ni₅₀Fe₅₀.

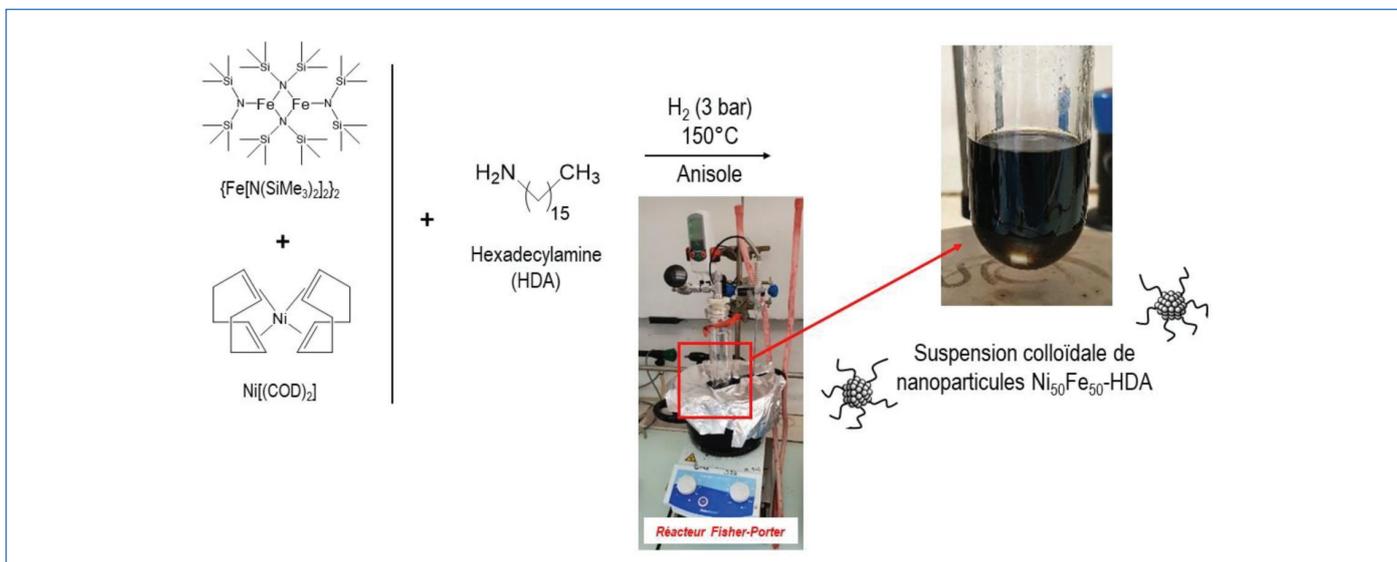


Figure 5 - Synthèse des nanoparticules Ni₅₀Fe₅₀-HDA à partir des précurseurs Ni(COD)₂ et [Fe(N(SiMe₃)₂)₂]₂ et stabilisées par l'hexadécylamine.

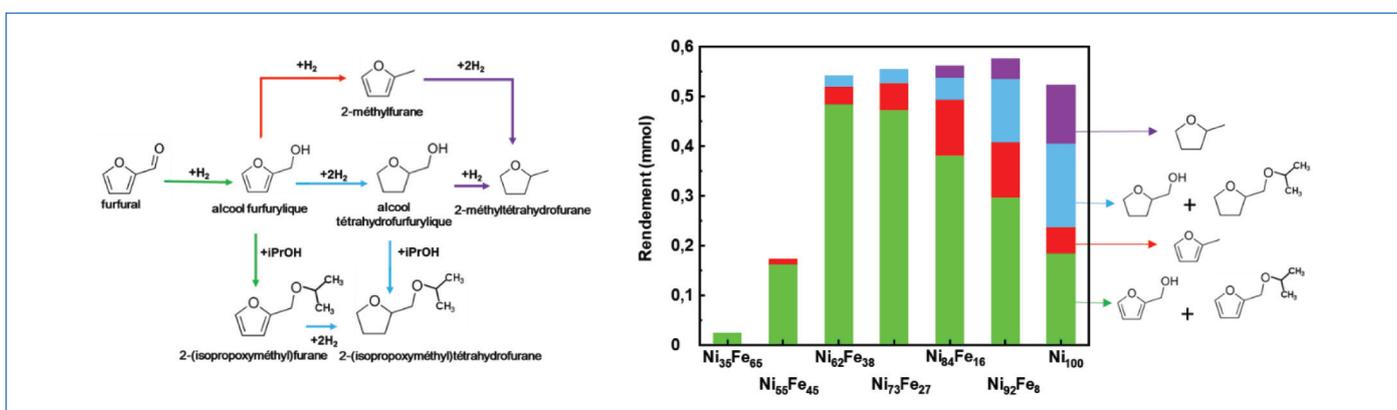


Figure 6 - Performances catalytiques de catalyseurs Ni-Fe/SiO₂ et Ni/SiO₂ préparés par la méthode DPU dans l'hydrogénation du furfural, en fonction de la composition chimique globale des nanoparticules. À gauche : chemins de réaction (schéma adapté de [7]). À droite : produits de réaction détectés par HPLC pour une charge initiale de 0,57 mmol de furfural. Teneur massique des catalyseurs en métaux : 60 %. Solvant : isopropanol ; T : 150 °C ; P_{H₂} : 20 bar ; masse de catalyseur : 10 mg ; temps de réaction : 2 h.

La différence observée peut s'expliquer par la forte coordination du ligand carboxylate AS capable de stabiliser un arrangement métastable. Le fer étant l'élément le plus léger et présentant le plus grand rayon, il est attendu en surface d'un point de vue thermodynamique. Néanmoins, il est fort probable que la décomposition plus rapide du complexe Ni(COD)₂ ait tout d'abord induit la nucléation du nickel suivie du dépôt des atomes de fer.

Cette méthode a ensuite été appliquée à d'autres compositions, Ni₆₇Fe₃₃ ou Ni₁₀Fe₉₀. Si les nanoparticules Ni₆₇Fe₃₃-HDA ($d_{\text{moyen}} = 3,7 \pm 0,7$ nm) sont de structure cubique à faces centrées comme les particules Ni₅₀Fe₅₀-HDA, les nanoparticules très riches en fer, Ni₁₀Fe₉₀, sont beaucoup plus petites ($d_{\text{moyen}} = 1,4 \pm 0,2$ nm) et présentent un arrangement polytétraédrique à l'instar de celui de nanoparticules de fer pur de même taille. Une caractérisation structurale confirme la ségrégation préférentielle du fer en surface pour le système Ni₆₇Fe₃₃-HDA, comme observé pour le système Ni₅₀Fe₅₀-HDA et pour les systèmes préparés par la méthode DPU. En revanche, l'analyse des particules de composition Ni₁₀Fe₉₀ suggère la formation d'un alliage dans lequel le Ni se situe en substitution du Fe dans un environnement polytétraédrique. Il est vraisemblable que la faible proportion de nickel ne permet pas de maintenir un cœur stable 100 % Ni compte tenu de la petite taille des particules.

Enfin, en associant le complexe Ni(COD)₂ avec un autre complexe de fer, le bis(bisphénylamido) fer(II), [Fe(NPh₂)₂]₂, récemment éprouvé pour la synthèse de nanoparticules de fer [17], ce sont des très petites nanoparticules Ni₅₀Fe₅₀ ($d_{\text{moyen}} = 1,3 \pm 0,5$ nm) de type alliage en environnement polytétraédrique qui sont formées. La composition bimétallique de ces nanoparticules, cette fois sans ségrégation des métaux, a été mise en évidence par microscopie électronique en transmission à résolution atomique (ARM) (figure 3, droite). Ceci confirme l'importance du choix du précurseur de fer quant au contrôle de l'ordre chimique des nanoparticules Ni-Fe.

Un impératif pour la catalyse : trouver la bonne composition Ni-Fe

Six catalyseurs Ni-Fe/SiO₂ contenant des particules de composition différentes préparés par la méthode DPU ont été testés dans l'hydrogénation du furfural [18]. La réaction débute par la réduction de la fonction aldéhyde, conduisant à l'alcool furfurylique, qui peut lui-même subir, si le catalyseur est « trop actif », une hydrogénéolyse de la fonction alcool (coupure de la liaison C-O), menant au 2-méthylfuran, ou l'hydrogénation du cycle furanique, menant à l'alcool tétrahydrofurfurylique (figure 6, gauche). Ces produits peuvent eux-mêmes être

transformés via de nouvelles réactions d'étherification, d'hydrogénolyse, ou d'hydrogénation du cycle.

Les résultats obtenus à un temps de réaction donné sont présentés sur la *figure 6*, droite. La première tendance observée est que des nanoparticules trop riches en fer sont peu actives. C'est seulement sur le catalyseur de composition globale Ni₆₂Fe₃₈ que le furfural est presque totalement converti. L'alcool furfurylique est alors le produit dominant (vert). À partir de cette composition, l'augmentation de la teneur en nickel favorise la transformation de cet alcool en produits secondaires, d'abord d'hydrogénolyse (rouge), puis d'hydrogénation du cycle (bleu). En comparaison des catalyseurs bimétalliques les plus sélectifs en alcool furfurylique, le catalyseur monométallique au nickel fournit une quantité importante de 2-méthyltétrahydrofurane, issu à la fois de la réaction d'hydrogénolyse et de celle d'hydrogénation du cycle (violet). Les produits résultant d'une hydrogénation du cycle furanique (bleu et violet) sont devenus majoritaires.

Une composition équilibrée entre Ni et Fe est requise dans les nanoparticules pour atteindre le compromis souhaité entre une vitesse d'hydrogénation de la fonction aldéhyde qui ne soit pas trop faible, et une inhibition relative des réactions secondaires. Il est à noter par ailleurs que la composition globale des nanoparticules n'informe qu'imparfaitement sur la composition de leur surface, laquelle est le siège de la réaction catalytique : la surface est certainement enrichie en fer et appauvrie en nickel par rapport à la composition globale. Le dépôt sur silice des nanoparticules Ni-Fe préparées par voie organométallique, par simple imprégnation du support à partir de la suspension colloïdale, a permis d'évaluer leurs performances en hydrogénation du D-xylose (80 °C, 20 bar H₂, eau). Les particules Ni₆₇Fe₃₃ s'avèrent les plus actives, avec une conversion de 94 % en 7 h, une sélectivité en xylitol de 92 % et une bonne stabilité au recyclage. Ces premiers résultats corroborent ceux observés pour les nanoparticules préparées par DPU, montrant la convergence des deux approches de synthèse.

Encore un défi à relever

Les résultats d'ores et déjà obtenus montrent que les catalyseurs Ni-Fe sont de bons candidats pour le remplacement du nickel de Raney dans des applications industrielles en hydrogénation sélective. Les méthodes de synthèse des catalyseurs Ni-Fe présentées ici restent toutefois difficiles à extrapoler à une échelle industrielle pour des raisons de recyclage des sels métalliques non déposés (DPU), de conditions opératoires exigeantes et de disponibilité des réactifs à grande échelle (synthèse organométallique). Elles n'en sont pas moins nécessaires pour comprendre les liens existant entre structure des nanoparticules et réactivité. En effet, les deux voies de synthèse explorées mettent en lumière qu'un domaine de composition globale proche de Ni₇₀Fe₃₀ fournit des catalyseurs Ni-Fe possédant à la fois les propriétés d'activité et de sélectivité optimales pour l'hydrogénation des fonctions polaires de molécules organiques. Cependant, ces propriétés sont liées à la nature chimique de la surface des nanoparticules, dont tout semble montrer qu'hors protocole de synthèse spécifique, elles sont enrichies en fer. La rationalisation des propriétés catalytiques de ces systèmes ne pourra donc être complète qu'une fois relevé un dernier défi fondamental : la quantification des métaux à l'extrême surface des nanoparticules Ni-Fe.

Les auteurs remercient Pierre Lecante (CEMES, Toulouse), Vincent Colliere (LCC, Toulouse), Lorenzo Stievano et Moulay T. Sougrati (ICGM, Montpellier), Camille La Fontaine et Valérie Briois (synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin), Maya Marinova (Fédération Chevreul, Lille) et Achraf Sadier (UCCS, Lille) pour leur contribution à la caractérisation des nanoparticules et à la mesure de leurs performances en catalyse, ainsi que l'ANR (projet Noblefreecat-17-CE07-0022-01), la Région Occitanie (projet Nanocatsucres ALDOCT000355), le fond FEDER Hauts-de-France, le Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing (Toulouse), la Fédération Chevreul (Lille), le synchrotron SOLEIL (ligne ROCK, ANR-10-EQPX-45) et la plateforme REALCAT (Lille, ANR-11-EQPX-0037) pour avoir soutenu et permis la réalisation de ces travaux.

- [1] W.S. Putro, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, Selective hydrogenation of unsaturated carbonyls by Ni-Fe-based alloy catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, p. 3637-46.
- [2] D. Shi, R. Wojcieszak, S. Paul, E. Marceau, Ni promotion by Fe: what benefits for catalytic hydrogenation?, *Catalysts*, **2019**, *9*, art. 451.
- [3] M. Matsuyama, K. Ashida, O. Takayasu, T. Takeuchi, Catalytic activities of Ni alloys expressed by surface and bulk compositions, *J. Catal.*, **1986**, *102*, p. 309-315.
- [4] T. Kojima *et al.*, Hydrogenation of propyne verifying the harmony in surface and bulk compositions for Fe-Ni alloy nanoparticles, *Mater. Trans. JIM*, **2017**, *58*, p. 776-781.
- [5] X. Kong *et al.*, Efficient hydrogenation of stearic acid over carbon coated Ni-Fe catalyst, *J. Catal.*, **2018**, *367*, p. 139-149.
- [6] L. Nie *et al.*, Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni-Fe catalysts, *J. Mol. Catal. A*, **2014**, *388-389*, p. 47-55.
- [7] D. Shi *et al.*, Bimetallic Fe-Ni/SiO₂ catalysts for furfural hydrogenation: identification of the interplay between Fe and Ni during deposition-precipitation and thermal treatments, *Catal. Today*, **2019**, *334*, p. 162-172.
- [8] C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines, K. Philippot, Controlled metal nanostructures: fertile ground for coordination chemists, *Chem. Rev.*, **2016**, *38*, p. 409-432.
- [9] C. Amiens *et al.*, Organometallic approach for the synthesis of nanostructures, *New J. Chem.*, **2013**, *37(11)*, p. 3374-3401.
- [10] D. Ciuculescu *et al.*, One-pot synthesis of core-shell FeRh nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2007**, *19(19)*, p. 4624-26.
- [11] N. Atamena *et al.*, Organometallic control at the nanoscale: a new, one-pot method to decorate a magnetic nanoparticle surface with noble metal atoms, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 2453-55.
- [12] N. Cordente *et al.*, Chemisorption on nickel particles of various shapes: influence on magnetism, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, p. 6358-66.
- [13] N. Cordente *et al.*, Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, p. 565-568.
- [14] L.-M. Lacroix *et al.*, Ultrasmall iron nanoparticles: effect of size reduction on anisotropy and magnetization, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *103*, 07D521.
- [15] O. Margeat *et al.*, Ultrafine metallic Fe nanoparticles: synthesis, structure and magnetism, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2010**, *1*, p. 108-118.
- [16] O. Margeat *et al.*, NiFe nanoparticles: a soft magnetic material, *Small*, **2007**, *3(3)*, p. 451-458.
- [17] L. Haim *et al.*, Correlation between surface chemistry and magnetism in iron nanoparticles, *Nanoscale Adv.*, **2021**, *3*, p. 4471-81.
- [18] D. Shi, *Synthèse contrôlée de catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/SiO₂ pour l'hydrogénation du furfural : mise en évidence des rôles de Fe et Ni*, Thèse de doctorat, Université de Lille, **2019**; D. Shi *et al.*, Probing the core and surface composition of nanoalloys to rationalize their selectivity: the case of Ni-Fe/SiO₂ catalysts for liquid-phase hydrogenation, *Chem. Catal.*, accepté pour publication.

Eric MARCEAU*, maître de conférences, **Dichao SHI**, doctorant, **Robert WOJCIESZAK**, chargé de recherche, CNRS, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS - UMR 8181), Lille.

François ROBERT, doctorant, **Catherine AMIENS**, professeure, et **Karine PHILIPPOT**, directrice de recherche, CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Université de Toulouse III Paul Sabatier, INPT, Toulouse.

* eric.marceau@univ-lille.fr