

CYCLOMAT : MATériaux carbonés méso-structurés utilisant des précurseurs CYCLOdextrines pour l'oxydation catalytique du HMF.

P2N APP 2011- Synthèse et fabrication de nanomatériaux et chimie en milieu confiné

G. PERU,^{1,2,3} B. LEGER,^{1,2,3} S. RIO,^{1,2,3} M. BESSON,⁴ C. PINEL,⁴ A. PONCHEL,^{1,2,3*} E. MONFLIER,^{1,2,3}

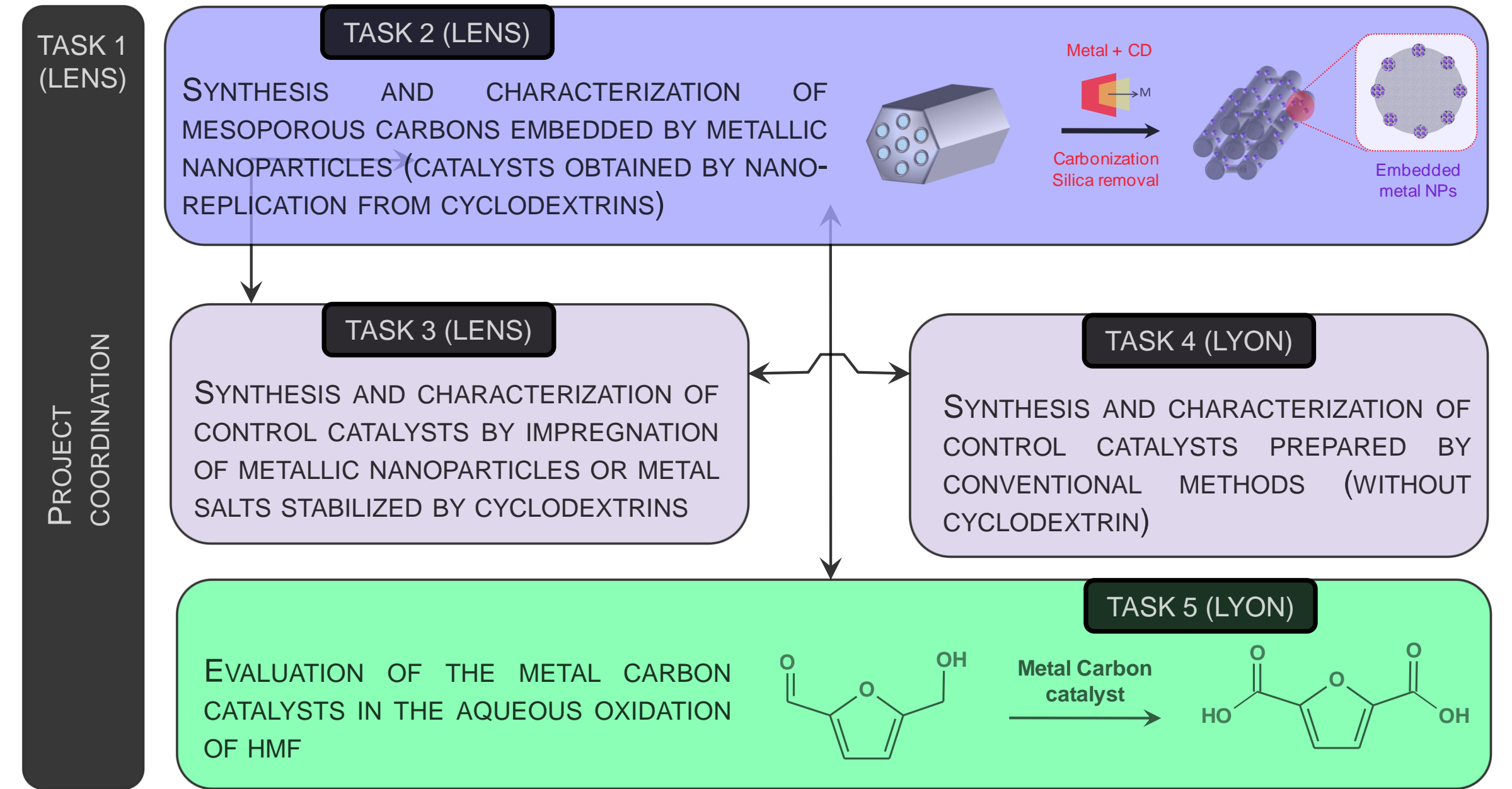
¹ Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR CNRS 8181
² Université Lille Nord de France

³ Université d'Artois, Lens, France
⁴ Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnement de Lyon-CNRS
* Coordination du projet



Le projet **CYCLOMAT** porte sur la synthèse et la caractérisation de catalyseurs métal-carbone nano-répliqués, contenant des nanoparticules métalliques en utilisant des cyclodextrines comme agents promoteurs. Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques formés par l'enchaînement d'unités glucopyranose. Ces molécules possèdent une géométrie particulière avec une cavité interne hydrophobe et une surface externe hydrophile associée à la présence de nombreux groupements hydroxyles. Dans le contexte du projet, les cyclodextrines peuvent agir simultanément : *i*) comme source de carbone (pour permettre la formation du support méso-structuré par réplique inverse), *ii*) comme agent de dispersion du métal via la formation de complexes d'inclusion ou d'adduits supramoléculaires. Les performances de ces catalyseurs seront évaluées dans la réaction d'oxydation catalytique du 5-hydroxy-2-méthylfurfural (HMF) en diacide ou dialdéhyde. Cette réaction s'inscrit dans un contexte ambitieux visant à développer des procédés chimiques pour la valorisation de la biomasse étant donné que le HMF peut être produit à partir de ressources végétales. En parallèle, la synthèse de catalyseurs contrôlés préparés par dépôt de nanoparticules métalliques ou par méthodes conventionnelles sera réalisée sur différents types de matériaux carbonés.

PROJET CYCLOMAT : ANR 2011 NANO 005 01 – Coordination : Anne PONCHEL (UCCS)



Utilisation de cyclodextrines pour l'incorporation de nanoparticules métalliques dans des matrices carbonées mésoporeuses

Synthèse par nanorépliation

Silice mésoporeuse structurée (template)



SBA-15

- Structure P6mm (2D hexagonal)
- Pores cylindriques ordonnés interconnectés par des micropores

Source de carbone

Cavité interne hydrophobe
Surface externe hydrophile

α -CD (n=6; G=H)
RaMe- β -CD (n=7; G=H ou CH₃)

- Nombreux groupements hydroxyles
- Molécule soluble en phase aqueuse
- Structures macrocycliques et rigides
- Aptitude à former des complexes d'inclusion ou adduits supramoléculaires avec les sels métalliques

Précurseurs métalliques

Mⁿ⁺
(HAuCl₄ ou RuCl₃)

Au, Ru

Remplissage des pores du template (silice)

Deux imprégnations sont réalisées afin de remplir totalement les pores de la silice (1^{ère} imprégnation avec la CD et le sel métallique, 2^{ème} imprégnation avec le saccharose). Chaque imprégnation est suivie d'une étape de polymérisation du précurseur carboné dans les pores de la silice à une température adaptée.

1^{ère} imprégnation

SBA-15 + CD + Mⁿ⁺ (Sel métallique) $\xrightarrow[60^\circ\text{C}, 24\text{ h}]{\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}}$ Composite

2^{ème} imprégnation

Composite + Saccharose $\xrightarrow[160^\circ\text{C}, 6\text{ h}]{100^\circ\text{C}, 6\text{ h}} \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ Composite

Formation du composite et retrait du template

Composite Si-C $\xrightarrow[900^\circ\text{C}, \text{N}_2]{\text{Carbonisation}}$ Composite C-C $\xrightarrow[\text{Ethanol}]{\text{HF (10\%)}}$ CM-CD avec NPs incorporées

Suivant ce protocole, nous avons obtenu différents catalyseurs métalliques supportés sur une matrice carbonée mésoporeuse dont la notation correspond à :

M@CM-CD(x:10)

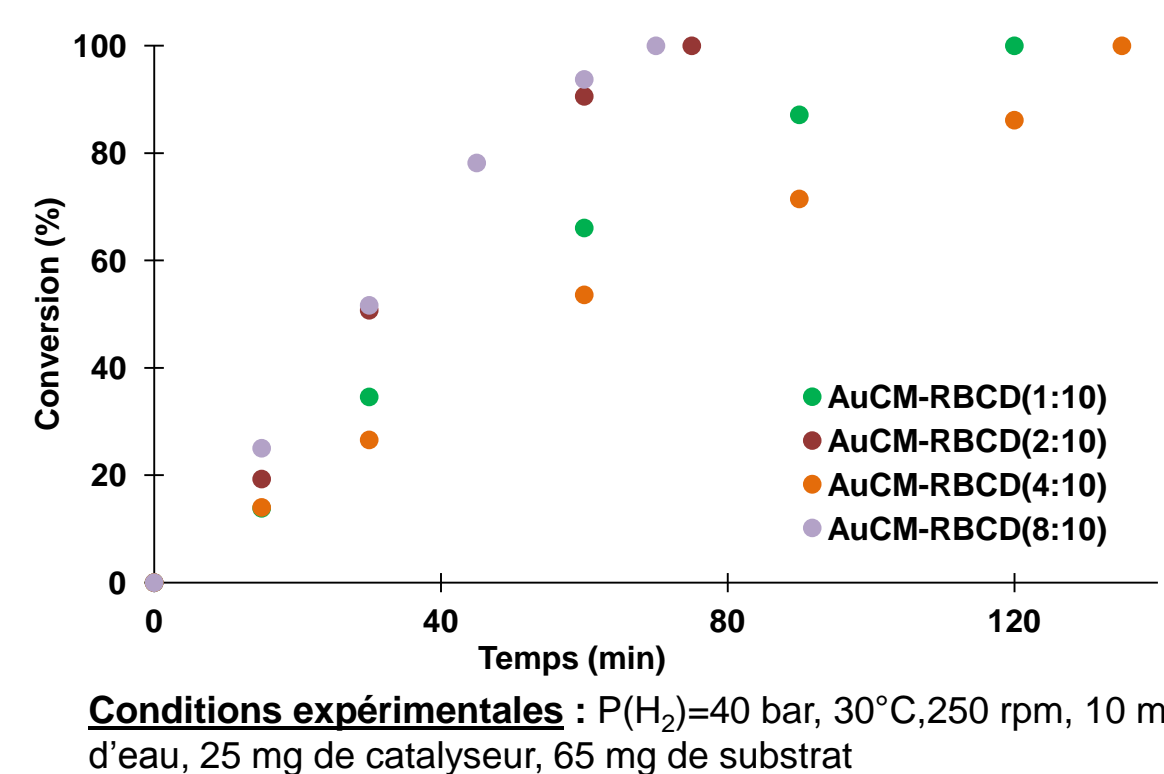
M : métal (Au ou Ru) • CM-CD: carbone mésoporeux utilisant la CD comme source de carbone • x : ratio molaire de métal introduit par rapport à la quantité de CD.

Tests préliminaires : Activité catalytique (Lens)

Hydrogénation catalytique du 2-méthyl-3-butèn-2-ol

Validation de l'activité catalytique dans une réaction d'hydrogénation modèle en phase aqueuse

Objectifs futurs : évaluation des matériaux dans la réaction d'oxydation du 5-hydroxy-2-méthylfurfural (Lyon)

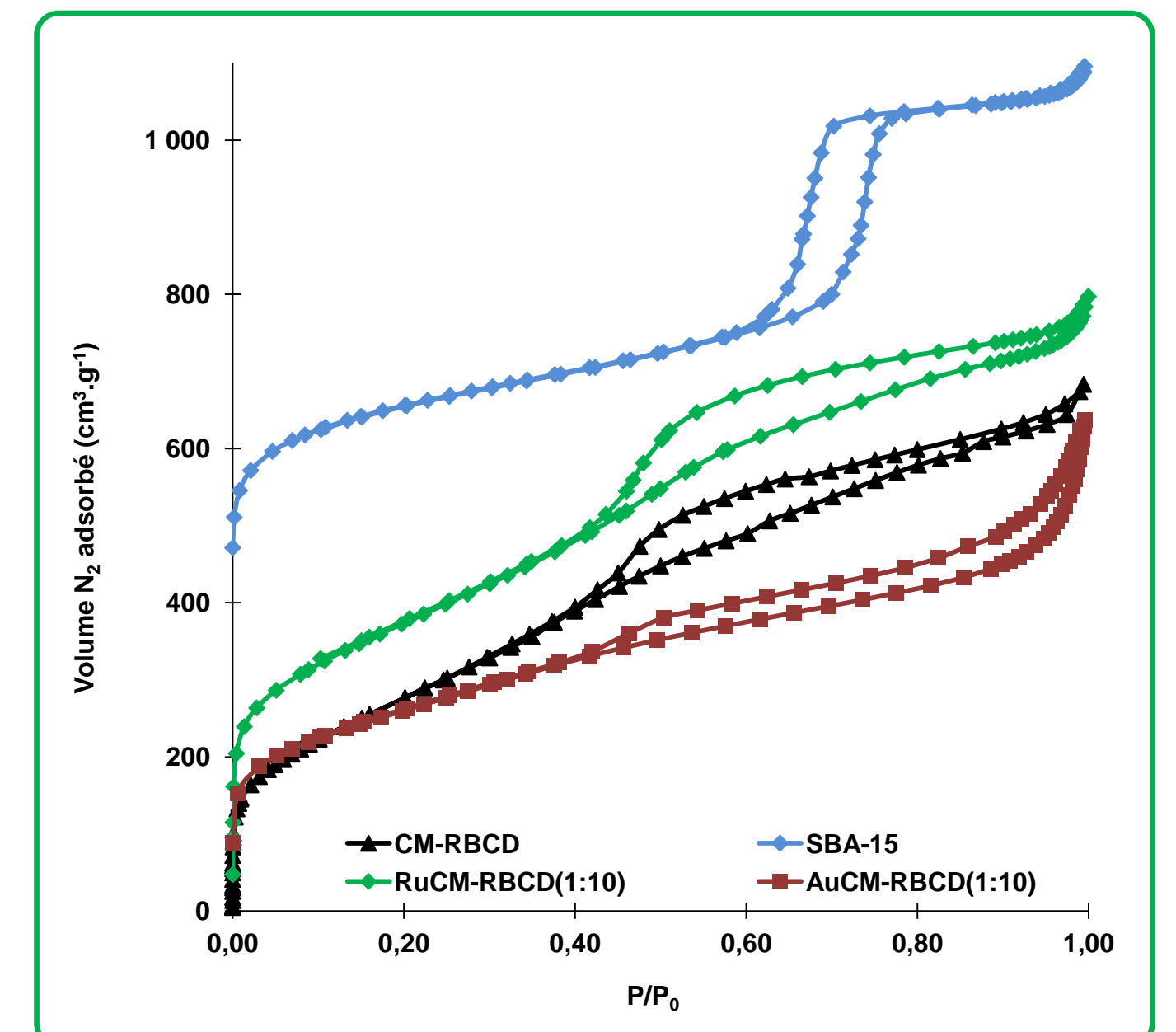


Caractérisations

Adsorption / Désorption N₂

Echantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) ¹	D _p (nm) ²	V _p (cm ³ .g ⁻¹) ³
SBA-15	820	7,0	0,77
CM-R β CD	1030	3,7	1,06
Au@CM-R β CD(1:10)	930	3,6	0,92
Au@CM-R β CD(2:10)	911	3,8	0,81
Au@CM-R β CD(4:10)	920	3,7	0,71
Au@CM-R β CD(8:10)	548	4,1	0,39
Au@CM- α CD(1:10)	600	3,6	0,45
Ru@CM-R β CD(1:10)	1305	3,8	1,19

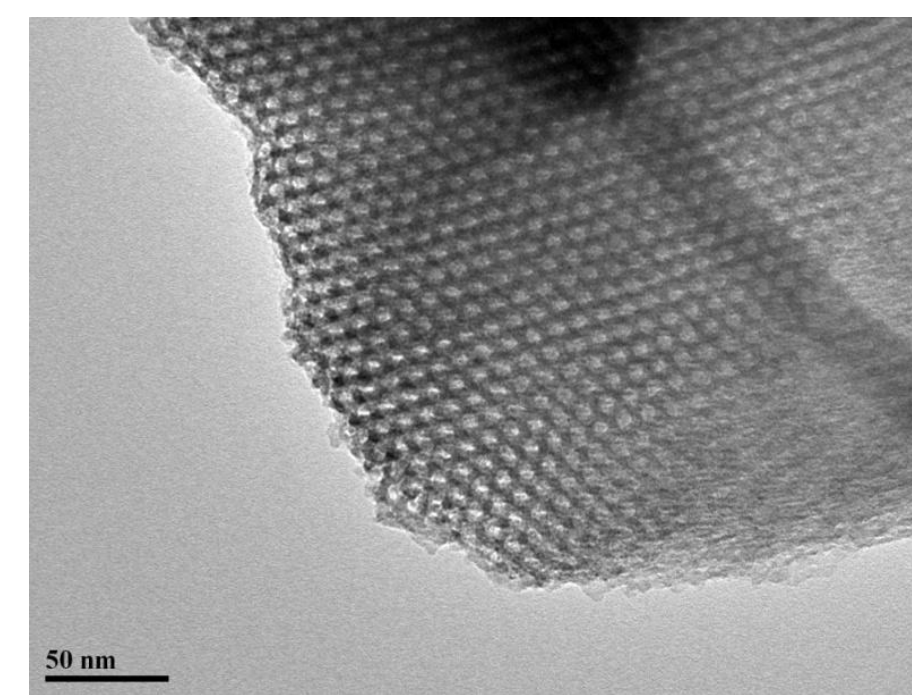
¹ Surface spécifique calculée par l'équation de Brunauer-Emmet-Taylor (BET)
² Diamètre de pore calculé par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à partir de l'isotherme d'adsorption. Hypothèse de pores cylindriques
³ Volume poreux total à P/P₀ = 0,95



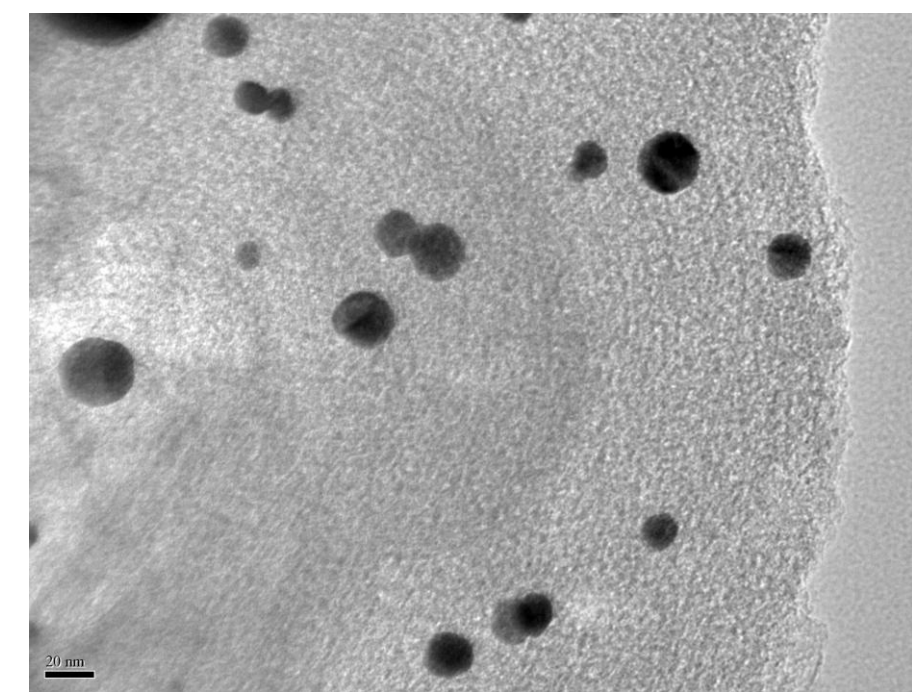
Mésoposité conservée et maintien de la taille des pores après introduction du métal

Microscopie Electronique à Transmission

SBA-15 (hard-template)

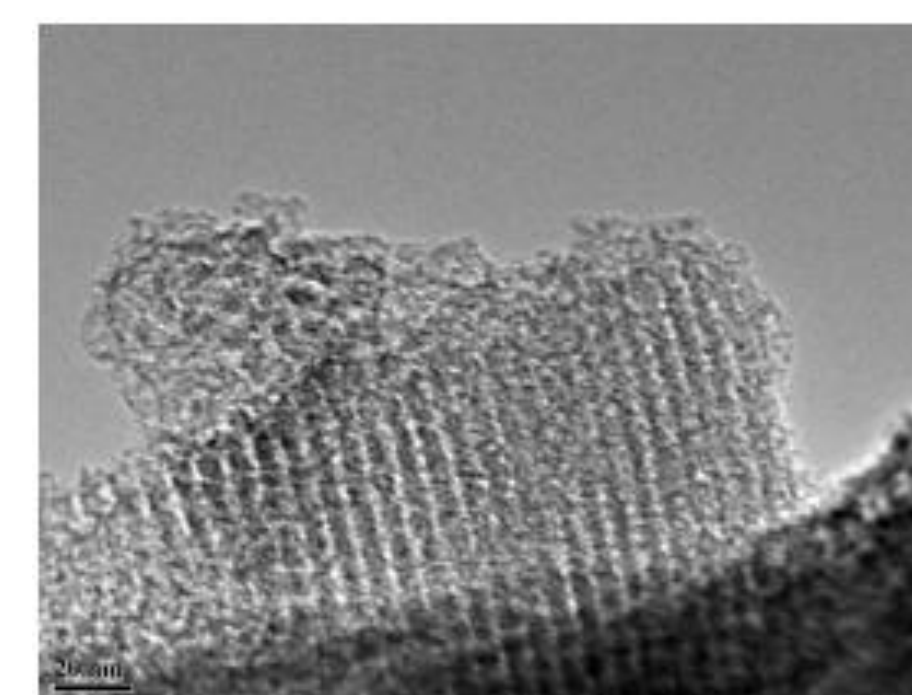


Au@CM-R β CD(1:10)

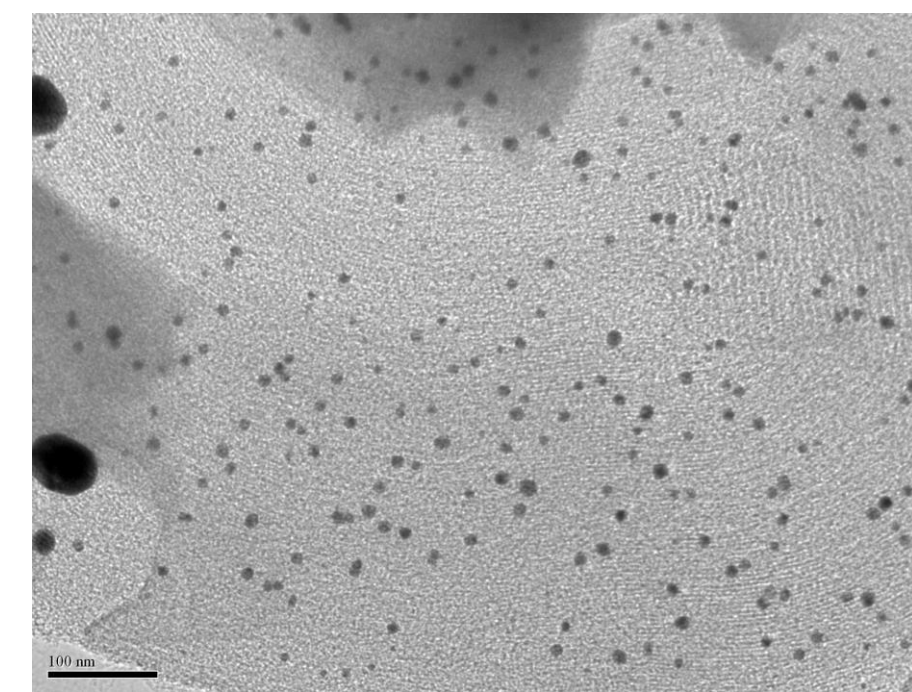


Diamètre moyen des NPs: 30,7 nm

CM-R β CD (sans métal)



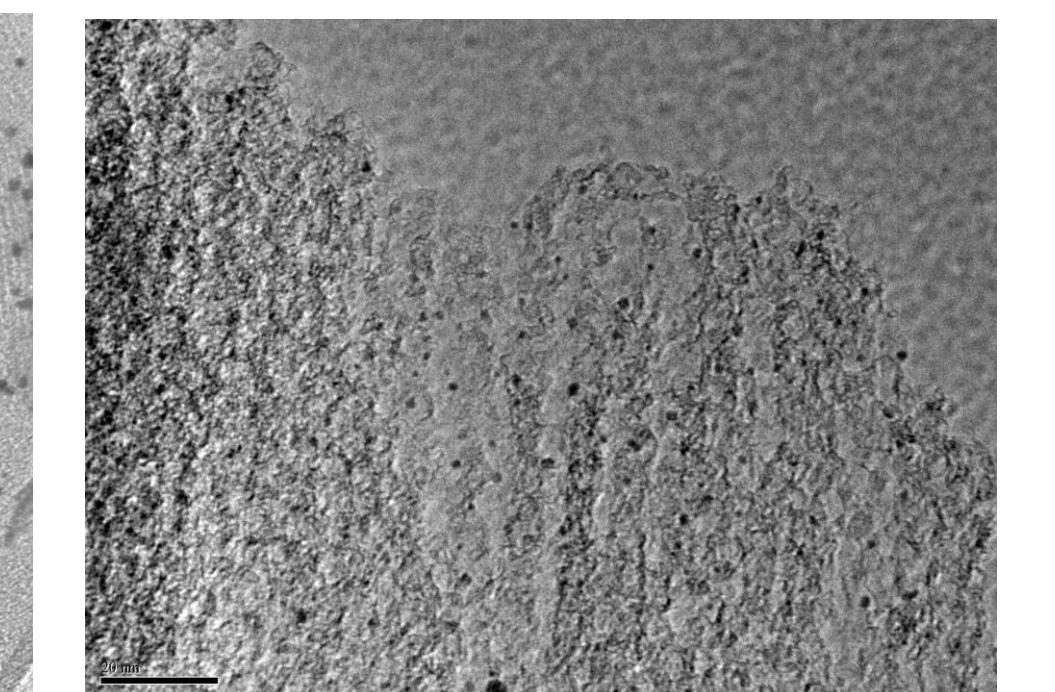
Au@CM- α CD (1:10)



Diamètre moyen des NPs: 9,2 nm

Structure ordonnée (présence de canaux, forme et taille de pores bien définies)
Réplique inverse du template silicé

Ru@CM-R β CD(1:10)



Diamètre moyen des NPs: 1,1 nm

- Influence du précurseur métallique sur la taille des NPs: taille plus petite avec RuCl₃
- Influence de la nature de la CD sur la taille des NPs: taille plus petite avec α -CD
- Conservation de la structure carbonée ordonnée en présence de NPs de petite taille

Conclusions et Perspectives

- Synthèse reproductible de NPs d'or et de ruthénium dispersées dans une matrice carbonée mésoporeuse (avec différents ratios Métal/CD).
- Influence de la nature de la CD et du précurseur métallique sur la taille des NPs, conservation des caractéristiques texturales du support carboné en présence de NPs de petite taille.
- Accessibilité des particules métalliques permettant une activité catalytique dans une réaction « test » en phase aqueuse (hydrogénation catalytique du 2-méthyl-3-butèn-2-ol).
- Perspectives : - Optimisation des synthèses (porosité, dispersion des métaux, ratio (x)=M/CD procurant au catalyseur la meilleure activité possible...).
- Emploi des matériaux M@CM-CD pour l'oxydation catalytique en phase aqueuse du 5-hydroxy-2-méthylfurfural (HMF) (IRCELYON).

CONTACT :

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR CNRS 8181
Université d'Artois - Faculté des Sciences Jean Perrin
62307 Lens - France - ☎ +33 (0)3 21 79 17 54
Email : anne.ponchel@univ-artois.fr
http://uccs.univ-artois.fr



Université Lille Nord de France

