

Suivi de la restructuration de catalyseurs en conditions réelles de réaction

Contacts :

Dr. Axel Wilson

Tel : 01 44 27 30 50

Mail : axel.wilson@sorbonne-universite.fr

Pr. Xavier Carrier

Tel : 01 44 27 38 27

Mail : xavier.carrier@sorbonne-universite.fr

Méthodes expérimentales :

Synthèse de catalyseurs par voie chimique

Test des propriétés catalytiques de catalyseurs

Diffraction de rayon X (en laboratoire et par rayonnement synchrotron)

Absorption de rayon X (rayonnement synchrotron)

Microscopie électronique à haute résolution

Spectroscopie mid- et far- infrarouge (en laboratoire et par rayonnement synchrotron)

Contexte :

La conception de matériaux catalytiques performants et sélectifs – susceptibles d’accélérer une réaction bien spécifique – permet d’envisager une production de produits chimiques extrêmement performante ; nécessaire pour parvenir à des solutions durables. Historiquement, nombre de catalyseurs font appel aux propriétés de réactivité des nanoparticules (NPs) mono-métalliques déposées sur des supports de grande surface spécifique. Il est envisageable de combiner plusieurs métaux au sein de NPs pour tirer parti de propriétés spécifiques de chacun d’entre eux afin de créer des catalyseurs bi- ou multi-métalliques sur-mesure. Toutefois, cette approche complexifie grandement la compréhension du comportement en réaction de ces catalyseurs. En effet la présence de plusieurs métaux ajoute aux paramètres tels que la taille et la forme des NPs de nouveaux paramètres tels que la composition et l’arrangement des métaux dans ces NPs (e.g. alliage, cœur-coquille) ou la nature chimique des différents métaux (métallique, oxyde). A cela s’ajoute le fait que les NPs sont susceptibles de se restructurer au cours de la réaction [Wilson2019], phénomène qui peut s’avérer positif s’il en résulte une augmentation de l’activité et/ou de la sélectivité du catalyseur, mais qui peut aussi mener à sa désactivation. Pour parvenir à décrire fondamentalement les phénomènes en jeu, nous avons entrepris au Laboratoire de Réactivité de Surface d’utiliser des méthodes d’investigation de pointe qui permettent de suivre l’évolution de la structure de catalyseurs bi-métalliques en conditions réelles de réaction i.e. operando. Ceci doit permettre de lier une modification des propriétés catalytique du catalyseur à une évolution de la structure atomique des catalyseurs.

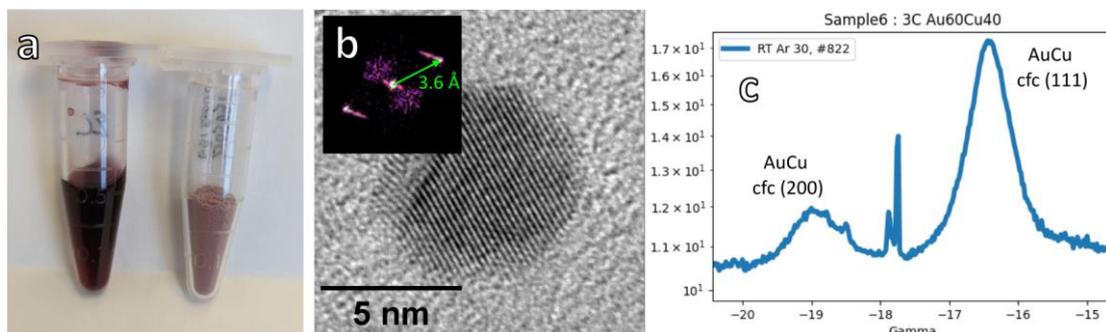


Figure 1. a) gauche : solution colloïdale de NPs AuCu ; droite catalyseur prêt à l’emploi après imprégnation de colloïdes sur poudre l’alumine. b) image de HRTEM des plans atomiques d’une NP AuCu. Insert : 2D fft de la NP mettant en évidence la présence de deux domaines. c) diffractogrammes de NPs AuCu déposées sur Si (111).

Résumé et objectifs du projet de thèse :

Nous entreprenons au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) une démarche multidisciplinaire ayant pour objectif de mettre à profit les méthodes expérimentales issues de la physique à des systèmes catalytiques réels synthétisés par voie chimique et évalués en termes de performances catalytiques dans des conditions réalistes. Le programme de la thèse consiste à synthétiser par voie chimique des catalyseurs hétérogènes dont les sites actifs sont des métaux de transition atomiquement dispersés dans une matrice [Mitchell2020] ou structurés sous forme de nanoparticules (NPs) multi-métalliques [Ferrando2008]. Les propriétés de réactivité/catalytiques de ces catalyseurs seront ensuite mesurées par la réalisation de tests en laboratoire dans le cadre de réactions modèles afin de déterminer leur performance, e.g. activité, sélectivité et stabilité [Aramouni2018].

Le challenge consistera ensuite à lier l'évolution des propriétés catalytiques du catalyseur à l'évolution de ses propriétés chimiques et structurales par la réalisation d'expériences in situ et operando. Dans le cadre de la thèse nous envisageons principalement la diffraction de rayon X [Wilson2019] (DRX, laboratoire et synchrotron), spectroscopie d'absorption de rayon X [Dalebout2022] (XAS, synchrotron), microscopie électronique à haute résolution [Hwang2020] (HRTEM) et spectroscopie mid- et far-infrarouge [Rasmussen2018] (en laboratoire et par rayonnement synchrotron).

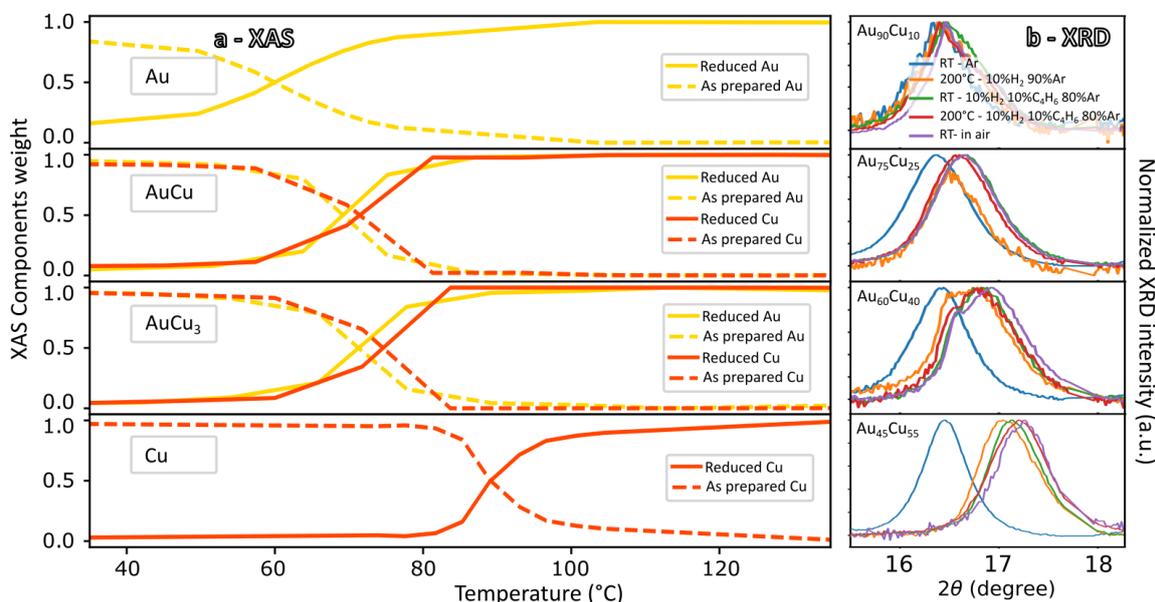


Figure 2. a – Analyse par combinaison linéaire du signal d'absorption de rayons X d'un catalyseur composé d'Au, AuCu, AuCu₃ et Cu sur TiO₂ pendant le chauffage sous H₂. Le croisement des courbes correspond à la réduction du précurseur métallique et la formation de NPs. b – diffractogrammes du pic 111 de la structure cubique face centrée d'alliages Au_xCu_{100-x} pendant la réalisation de différents traitements indiqués dans la légende. Le shift du pic correspond à un changement du paramètre de maille, conséquence de la ségrégation de Cu depuis la surface vers le cœur des NPs.

Référence bibliographique :

- [Mitchell2020] Mitchell, S. et al., *Nat Commun* **11**, 4302 (2020) (<https://doi.org/10.1038/s41467-020-18182-5>)
[Ferrando2008] R. Ferrando et al., *Chem. Rev.*, **108**, (2008), 845–910 (<https://doi.org/10.1021/cr040090g>)
[Aramouni2018] Aramouni et al., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **82**, (2018), 2570-2585 (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>)
[Wilson2019] Wilson et al., *Nanoscale*, **11**, (2019), 752–761. (<https://doi.org/10.1039/C8NR07645F>)
[Dalebout2022] Dalebout et al., *ACS Catal.* (2022), **12**, 11, 6628–6639 (<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05101>)
[Hwang2020] Hwang et al., *Advanced Energy Materials*, **10**, (2020), 1902105, (<https://doi.org/10.1002/aenm.201902105>)
[Rasmussen2018] Rasmussen2018 et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **224**, (2018), 109-115, (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.026>)