

A - PRÉSENTATION DU PROJET DOCTORAL

TITRE DU PROJET : ETUDE DES RELATIONS ENTRE LA METHODE DE PREPARATION DE NANOPARTICULES D'OR SUPPORTEES, LEUR TAILLE, LA NATURE DES INTERACTIONS METAL-SUPPORT ET LES PERFORMANCES EN CATALYSE D'OXYDATION

DESCRIPTION DU PROJET

Introduction

Les catalyseurs à l'or, utilisés principalement dans les réactions chimiques de catalyse hétérogène, représentent une avancée notable dans le domaine de la chimie des matériaux et de la catalyse. Bien que l'or soit historiquement perçu comme un métal noble, généralement inactif dans de nombreuses réactions chimiques (notamment vis-à-vis d'O₂), il a été montré ces dernières années que l'or nanoparticulaire peut être un catalyseur exceptionnel dans des réactions spécifiques [1,2]. Réduit à une forme nanométrique (< 10 nm), l'or peut exhiber des propriétés catalytiques surprenantes, notamment dans des processus tels que l'oxydation de monoxyde de carbone ou d'autres composés (COV...). De plus, les catalyseurs à base d'or sont souvent préférés pour leur haute sélectivité, leur stabilité et leur respect de l'environnement, en raison de leur capacité à opérer sous des conditions douces, réduisant ainsi les besoins en réactifs et en énergie [2,3].

Historiquement, il a d'abord été rapporté qu'un support réductible (ex : TiO₂, ZrO₂) était nécessaire pour obtenir un système Au/support catalytiquement actif car le mécanisme d'oxydation de CO en CO₂ de type Langmuir-Hinshelwood impliquait la réaction, à l'interface métal-support, entre l'oxygène dissocié sur le support et le CO physisorbé sur les nanoparticules d'or [3]. Depuis, des travaux réalisés sur des supports non réductibles (alumine notamment) ont permis de montrer que le nombre de sites disponibles à l'interface Au/support (c'est-à-dire à la périphérie des nanoparticules) était loin d'être le seul paramètre influent en catalyse. Parmi les facteurs importants, on trouve [3]:

- La taille des nanoparticules d'or : en-dessous de 5 nm, l'activité catalytique pour l'oxydation de CO augmente exponentiellement en raison du grand nombre d'atomes d'or de faible coordination, eux-même capables d'activer le dioxygène, rendant possible une catalyse intrinsèque à l'or.
- La nature des interactions métal-support : elle définit la morphologie des nanoparticules, les facettes exposées et l'état électronique des atomes d'or.
- La présence sur la surface de terminaisons OH (qui influence positivement les réactions d'oxydation, notamment en présence de vapeur d'eau) et celle d'impuretés issues de la préparation (halogènes, stabilisants... causes de désactivation)

Ces facteurs sont étroitement liés au mode de préparation des catalyseurs ainsi qu'au choix du support [3]. En raison de certaines propriétés chimiques spécifiques à l'or et de la disponibilité limitée des précurseurs potentiels (principalement l'acide chloraurique HAuCl₄), les méthodes de préparation traditionnelle des catalyseurs supportés (imprégnation notamment) ne fonctionnent pas pour obtenir des catalyseurs actifs (NP < 5 nm). Parmi les techniques les plus courantes, on trouve la déposition chimique de l'or sur un support solide, par des méthodes telles que la déposition-précipitation, la co-précipitation et la réduction chimique ou plus rarement des méthodes physiques (ablation laser, plasma etc...) [2,3]. Chaque méthode présente un compromis entre la taille des nanoparticules, la distribution, la simplicité du procédé et le coût de production, ce qui en fait un domaine de recherche continu dans la chimie des catalyseurs. Le développement de nouvelles stratégies permettant d'étudier finement la taille des NP et la nature des interfaces métal-support est donc particulièrement d'intérêt.

Objectifs

Dans ce travail, nous prévoyons de sélectionner deux méthodes de synthèse de nanoparticules d'or supportées, dont les caractéristiques de mise en œuvre seront optimisées afin de répondre aux challenges actuels liés à l'obtention de catalyseurs à l'or plus actifs, plus sélectifs et plus résistants vis-à-vis des phénomènes de désactivation. Ces méthodes, développées sur les sites du LCP-A2MC à St Avold et Forbach seront respectivement :

- la Déposition-Précipitation (DP) en présence de soude ou d'urée ;
- la déposition de nanoparticules à partir d'une suspension colloïdale générée par Ablation Laser en Milieu Liquide (ALML).

Les supports utilisés seront principalement la cérine dopée ($\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$) et l'oxyde de titane (TiO_2), bien connus au laboratoire à travers divers travaux [4,5,6]. La taille des particules et la nature des interfaces métal-support seront étudiées par différentes techniques de façon à établir des corrélations avec l'activité catalytique mesurée pour différentes réactions d'oxydation en phase gazeuse (oxydation de CO ou du propène) mais aussi en phase liquide (Procédés d'Oxydation Avancée : photocatalyse, Fenton).

Travail envisagé

1) Préparation de catalyseurs à l'or à propriétés ajustées sur mesure

a) par Déposition-Précipitation (DP) en présence de soude ou d'urée

La déposition-précipitation permet d'obtenir des nanoparticules d'or bien distribuées sur le support, mais elle peut parfois entraîner une grande hétérogénéité de la taille des particules. Comme la présence de chlore dans le précurseur HAuCl_4 peut entraîner une contamination des catalyseurs et l'agglomération accélérée des particules d'or lors du post-traitement de réduction, a méthode consiste à générer en présence d'une base (à pH autour de 9) des espèces $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ qui viendront se déposer sur le support pour se décomposer spontanément en nanoparticules d'or. La méthode peut être améliorée en utilisant de l'urée pour générer des espèces différentes et augmenter la dispersion et quantité d'or déposée mais un traitement thermique est alors nécessaire [3].

b) par Ablation Laser en Milieu Liquide (ALML)

Cette méthode consiste à irradier une cible d'or par un laser à impulsions dans un milieu liquide (généralement de l'eau pure), créant ainsi des nanoparticules d'or en suspension dans le liquide. L'un des principaux avantages de cette méthode est la possibilité d'obtenir des nanoparticules d'or bien définies sans avoir recours à des réactifs chimiques (agents réducteurs ou stabilisants), ce qui réduit le risque de contamination du catalyseur par des ligands. L'équipe 2 du LCP-A2MC (thèses A. Resano-Garcia - 2016 et Y. Mansour - 2021) a développé et mise au point un dispositif original d'élaboration de NPs d'or ou d'argent par ALML basé sur l'irradiation d'une cible cylindrique d'or ou d'argent mise en rotation à haute vitesse dans l'eau pure [7,8]. Ce dispositif se distingue des dispositifs d'ALML conventionnels présentés dans la littérature par (i) la possibilité de s'affranchir des problèmes liés au transport de masse des NPs produites de la cible vers la solution, (ii) l'augmentation du rendement de production des NPs et (iii) la génération de petites NPs métalliques de taille < 5 nm dans de l'eau pure sans avoir recours à des surfactants ou des sels. Les suspensions colloïdales d'au seront au préalable générées par ALML et ceci après optimisation des paramètres expérimentaux en vue d'obtenir des AuNPs de taille < 5 nm. Elles seront caractérisées par spectrophotométrie UV-visible (*in- et ex-situ*), par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par électrophorèse laser doppler (LDE).

Il s'agira, dans un second temps, de mettre au point des protocoles d'immobilisation des AuNPs produites sur différents supports (TiO_2 ou $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$) sous forme de poudre en vue de contrôler leur dispersion et leur concentration massique en surface.

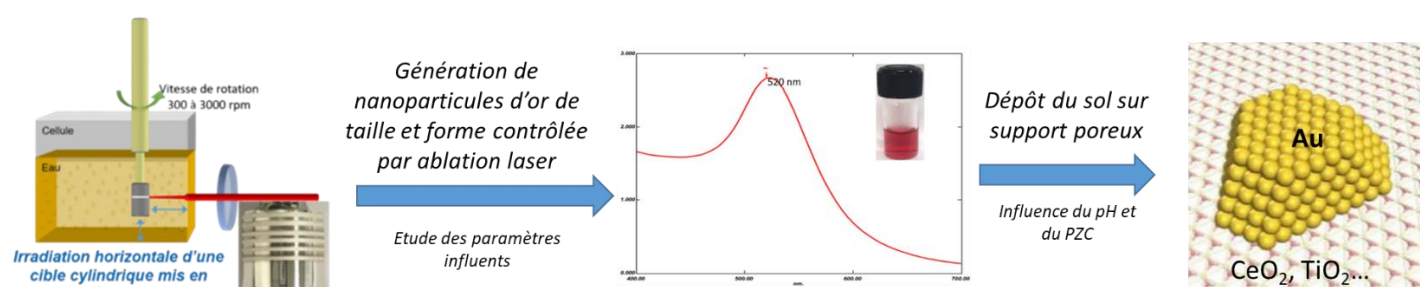


Fig. 1. Principe de la génération de nanoparticules d'or supportées par ablation laser

2) Caractérisation des catalyseurs et étude des interfaces métal-support

La teneur massique en or des catalyseurs sera d'abord mesurée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

L'effet d'un pré-traitement thermique de stabilisation des catalyseurs avant la réalisation des tests catalytiques sera étudié. Pour cela, des méthodes de Diffraction des Rayons X (DRX) et DRS-UV-Visible (Spectroscopie en Réflexion Diffuse) *in situ* incluant une cellule chauffante avec entrée/sortie de gaz, disponibles à St Avold, permettront un suivi de la taille des nanoparticules d'or (si celle-ci dépasse 5 nm pour la DRX) et des résonances plasmoniques associées en fonction de la température et de l'atmosphère (ex : air humide, N_2 , H_2). Les résultats obtenus pourront être éventuellement complétés par des résultats de spectroscopie Raman *in situ* (collaboration en

cours avec A. Moissette du LASIRE à Lille) afin de détecter la formation d'espèces réactives (lacunes, espèces O_2^- , O_2^{2-}) au niveau des supports réductibles ou encore par H_2 -TPR (Réduction en Température Programmée, R. Cousin de l'UCEIV à Dunkerque).

D'autres caractérisations par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et microscopie électronique à haute résolution (TEM-EDX) seront réalisées sous forme de prestations externes pour obtenir des informations sur les interactions métal-support et la distribution en taille des nanoparticules d'or.

Finalement, une technique originale à l'échelle de l'UL sera mise en œuvre pour l'étude de la spéciation de l'or dans des conditions similaires à celle de la réaction d'oxydation de CO. Il s'agit de la spectroscopie IR/DRIFTS *in situ* de molécules sondes adsorbées. Ainsi, le catalyseur préalablement dégazé *in situ* (pour éviter toute contamination ou réadsorption) sera exposé sous atmosphère dynamique à du CO dilué à température ambiante. Les fréquences du CO adsorbé seront analysées afin d'obtenir des informations sur la spéciation du métal, sa coordination et la stabilité thermique des espèces représentées (ex : Au^+-CO , $Au^{\delta-}CO$...). Cette technique a déjà été utilisée au LCP-A2MC pour caractériser la spéciation d'autres systèmes supportés contenant du Cu, Ag, Rh, Pd...[9]

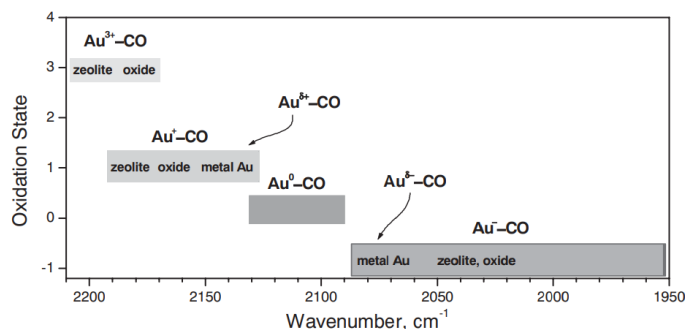


Fig. 2. Régions spectrales représentant les espèces carbonyles de surface mesurées par IR du CO adsorbé [10]

3) Corrélations avec les propriétés catalytiques

Le dernier volet du travail réalisé portera sur l'étude des performances catalytiques des matériaux préparés.

Le banc de test utilisé pour les tests d'oxydation en phase gazeuse, comprend : un réacteur en lit traversé programmable en température, des débits-mètres massiques pour générer les mélanges CO/O_2 et C_3H_6/O_2 et un spectromètre infrarouge avec une cellule d'analyse des gaz (parcours optique = 2 m) pour le suivi en ligne des concentrations des réactifs et des produits (ex : CO_2 , CO, propène,...) en fonction notamment de la température (mode rampe).

Les résultats obtenus lors des tests pourront être utilisés pour comparer les activités (températures de light-off correspondant à 50% conversion) pour les différents catalyseurs préparés ainsi que leur sélectivité (CO/CO_2 dans le cas du propène), ce qui permettra d'établir des corrélations avec les propriétés de taille, de dispersion et de spéciation obtenues par les caractérisations.

En ouverture à cette thèse, il est prévu de tester ces catalyseurs également pour des applications d'oxydation en phase liquide (photocatalyse, Fenton), par exemple dans le cadre de l'étude de la dégradation catalytique de solutions aqueuses contenant des nanoplastiques, thématique qui risque de prendre une importance considérable dans les années futures.

Bibliographie

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett. (1987), p. 405
- [2] J. Gaálová, P. Topka, Catalysts (2021), p. 789
- [3] F. Vigneron, V. Caps, Comptes Rendus. Chimie, Emerging Chemistry in France, (2016) p. 192
- [4] I. Atribak, B. Azambre, A.B. López, A. García-García, Applied Catalysis B: Environmental (2009) p. 126
- [5] B. Azambre, I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. García-García, The Journal of Physical Chemistry C (2010) p. 13300
- [6] H. Issa Hamoud, G. Fiqueneisel, B. Azambre, Journal of Environmental Management (2017) p.195
- [7] A. Resano Garcia et al, Phys. Chem. Chem. Phys., (2016), p. 32868
- [8] Y. Mansour et al, Nanotechnology, (2022) p. 075602
- [9] B. Azambre, L. Zenbourny, P. Da Costa, S. Capela, S Carpentier, Catalysis today (2011), p. 242
- [10] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B.C. Gates, Chemie Ingenieur Technik (2007), p. 79