

Caractérisation des réactions catalytiques et des catalyseurs par spectroscopie IR *operando*

Pour formuler des catalyseurs hétérogènes efficaces (actifs et sélectifs), il est indispensable de connaître leur mode de fonctionnement à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire visualiser l'interaction entre les molécules de réactifs et les sites du matériau qui en promeut la transformation. En connaissant la composition et la structure du catalyseur, et en réalisant des tests appropriés, il est toujours possible d'envisager la séquence des réactions qui ont lieu à sa surface, en particulier en s'aidant de modélisations moléculaires et cinétiques. Néanmoins, d'un point de vue expérimental, il est toujours plus intéressant d'observer les phénomènes directement, quand cela est possible. Il devient alors indispensable de « regarder » à l'intérieur d'un réacteur, en y introduisant un faisceau de lumière adapté à ce que l'on désire voir. Il est donc très indiqué de rajouter une technique spectroscopique pour assister l'analyse de la réactivité catalytique. Par exemple, la structure du matériau sera bien renseignée par des rayons X, de la RMN du solide ou du Raman, tandis que l'état d'oxydation des cations sera renseigné par UV-vis. En revanche, la spectroscopie FT-IR sera particulièrement adaptée pour l'étude des espèces moléculaires, adsorbées ou en phase gaz, comme présenté dans la fiche Catalyse n° 52 [1].

Le concept d'*operando*

Ce type d'approche a été initié par quelques équipes de recherche depuis plus d'une trentaine d'années pour la catalyse [2], mais il n'a été codifié qu'au début des années 2000 par un groupe de scientifiques qui ont décidé de lui donner le nom d'*operando* [3], du gérondif latin du verbe « operare » (travailler). Une analyse *operando* d'un catalyseur est donc une expérience où l'analyse du catalyseur est effectuée par une technique spectroscopique, pendant qu'on opère une mesure simultanée de ses performances catalytiques (via par exemple une analyse chromatographique en phase gazeuse (CPG) ou un spectromètre de masse, etc.). Ces dernières années, le concept d'*operando* s'est étendu à d'autres matériaux étudiés en fonctionnement, comme des absorbeurs, des membranes, des électrodes, etc. Actuellement, la majorité des articles scientifiques dans ce domaine vient du secteur des batteries, où les électrodes sont analysées pendant des cycles de stockage et déstockage [4]. Nous nous limiterons ici à l'étude de catalyseurs hétérogènes par spectroscopie IR *operando*.

Dispositif expérimental

Un système analytique IR *operando* est généralement composé d'un spectromètre IR, d'un banc réactionnel pour la distribution des réactifs et d'un ou plusieurs outils analytiques complémentaires pour qualifier et quantifier les produits de réaction. Bien que des études d'interfaces solide/liquide aient été développées [5], les recherches sur des systèmes solide/gaz sont les plus fréquentes. Un schéma général de ce type de montages est présenté figure 1.

Le cœur du dispositif expérimental est la cellule-réacteur, qui doit à la fois respecter les critères propres à un réacteur catalytique et permettre un passage optimal du faisceau infrarouge. En effet, afin d'obtenir des résultats pertinents à l'égard de la réaction catalytique, il est nécessaire que les données spectroscopiques soient collectées dans des conditions les plus proches du procédé catalytique à l'étude – pression, température, temps de contact des réactifs, mise en forme du catalyseur – et quantitativement significatives pour permettre un traitement cinétique des résultats. Il est donc préférable (quand possible) de privilégier une cellule-réacteur en transmission, afin de pouvoir utiliser la loi de Beer-Lambert pour quantifier la concentration des espèces adsorbées sur le solide. Une cellule DRIFT est souvent utilisée pour sa disponibilité commerciale et l'avantage de pouvoir simplement déposer l'échantillon sous forme de poudre dans l'enceinte d'analyse. Néanmoins, cela requiert des calibrations fréquentes pour évaluer l'influence de la granulométrie de

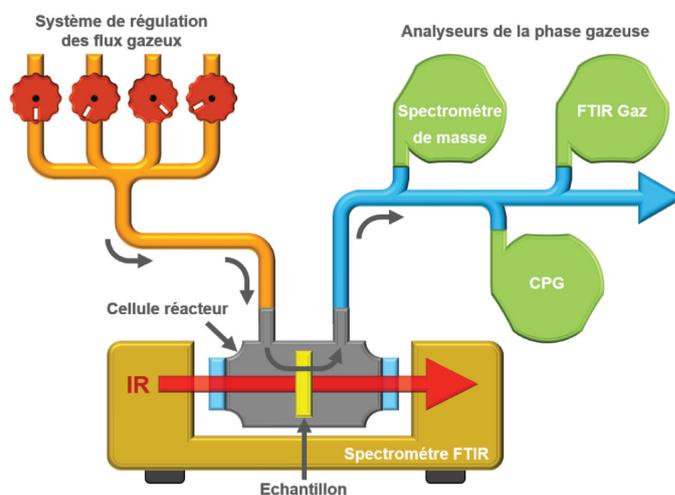


Figure 1 - Représentation schématique d'un banc gaz synthétique couplé à un système IR *operando*.

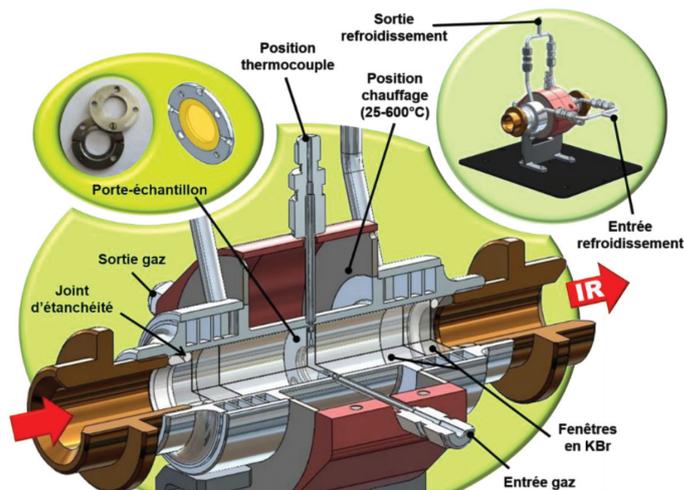


Figure 2 - Vue schématique de la cellule-réacteur IR *operando* en transmission « Sandwich », réalisée au LCS et diffusée dans de nombreux groupes académiques et industriels en France et à l'étranger.

l'échantillon, son coefficient de diffusion de la lumière, gérer les gradients thermiques à l'intérieur du porte-échantillon, le volume mort, les cheminements préférentiels du gaz, etc. Pour toute technique utilisée, il faut que le régime d'écoulement des fluides à l'intérieur du dispositif soit maîtrisé le plus possible pour que les données expérimentales soient représentatives et exploitables correctement [6]. Plusieurs modèles de cellules-réacteurs sont répertoriés, soit commerciaux, soit fabriqués « à façon » par les laboratoires ; en figure 2 est reporté le schéma de la cellule-réacteur « Sandwich », réalisée par le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS) [6].

Informations fournies par une expérience IR *operando*

Que peut-on voir par IR lors d'une réaction catalytique ? Le rayonnement infrarouge étant sensible à la vibration moléculaire, il est possible de suivre de nombreuses phases et étapes réactionnelles ou associées, par le moyen des modes de vibration corrélés au solide ou aux molécules en interaction avec celui-ci ; c'est le cas de la phase

gaz, des phénomènes de diffusion des réactifs et des produits vers et en retour du catalyseur, des espèces physisorbées ou chimisorbées, des sites de coordination, des intermédiaires de réaction et des espèces spectrales. La spectroscopie IR *operando* peut donc fournir un grand nombre d'informations qualitatives et quantitatives sur les espèces qui interviennent au cours de la réaction (et sur les solides concernés), et donner une corrélation temporelle entre ces phénomènes.

Considérons par exemple la réaction NO_x-trap, qui consiste à piéger sur un support basique des oxydes d'azote (NO_x) présents dans un effluent gazeux (par exemple les gaz d'échappement d'un véhicule motorisé), pendant un certain temps, et à les réduire ensuite via une injection d'agents réducteurs sur un temps très court, grâce à la présence de nanoparticules de métaux nobles présentes sur ce même support. Pour que le piégeage soit efficace, il faut que les NO_x se transforment en nitrates en présence d'air (figure 3a). Cela peut être observé et quantifié par IR (figure 3b) : la position et la symétrie des bandes permettent d'identifier les espèces formées (nitrites et nitrates, figure 3c) et leur configuration géométrique, tandis que les intensités conduisent à leur quantification molaire, ce qui permet de faire un traitement cinétique de la réaction de nitration, du moment que les spectres sont récoltés en fonction du temps. Cela, uni à l'analyse de l'allure des spectres, montre clairement que les nitrites (formés d'abord par oxydation de NO) sont l'espèce intermédiaire dans la formation des nitrates – qui présentent une tangente à l'origine horizontale de leur courbe de croissance, i.e. une vitesse initiale de formation nulle (figure 3d) [7].

Ce type de traitement spectro-cinétique des réactions catalytiques ne vient pas remplacer une étude cinétique, mais vient au contraire la compléter, en aidant à écrire les étapes élémentaires de la réaction elle-même [8].

La résolution temporelle

Du moment que la spectroscopie *operando* est censée étudier le comportement d'un matériau en fonction du temps, la résolution temporelle (la vitesse à laquelle les spectres sont récoltés) est fondamentale, notamment quand les espèces concernées ont une courte durée de vie, comme les intermédiaires. En effet, par définition, les espèces actives ont un temps de résidence très court sur un catalyseur efficace, donc à un instant donné elles sont présentes en très faible concentration, qui diminue en augmentant la température. Pour déceler ces espèces il faut donc utiliser certains stratagèmes,

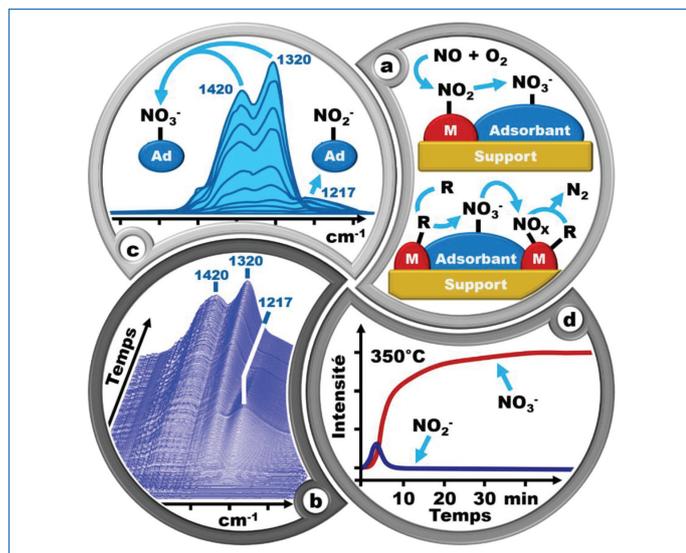


Figure 3 - a) Schéma simplifié du procédé NO_x-trap, présentant la phase de nitration sous régime oxydant (en haut) et celle d'élimination des NO_x en présence d'agents réducteurs (en bas). M : sites métalliques ; R : agents réducteurs. b) Cascade de spectres IR enregistrés pendant la capture des NO_x par un catalyseur à base de Pt-Ba/Al₂O₃. c) Nature des espèces adsorbées identifiées par les bandes IR. d) Suivi de l'intensité des bandes en fonction du temps (analyse cinétique).

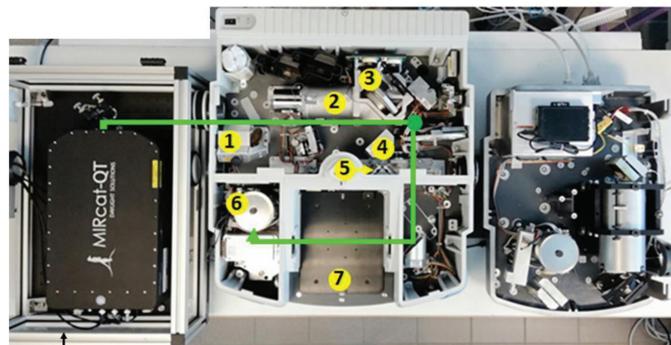


Figure 4 - Schéma d'un spectromètre IR à transformée de Fourier couplant un ensemble de lasers QCL en qualité de source optionnelle et un détecteur MCT ultrarapide : 1) source IR ; 2) et 3) interféromètre ; 3) séparatrice ; 4) miroir fixe ; 5) miroir mobile ; 6) détecteur MCT ; 7) compartiment porte-échantillon. Dans le compartiment annexe de droite est positionnée une cellule d'analyse des gaz par IR, qui peut aussi bénéficier de la source QCL pour augmenter la cadence d'échantillonnage de l'analyse.

comme diminuer l'activité du catalyseur, augmenter la pression partielle des réactifs, travailler en conditions transitoires, etc. [9]. Mais bien évidemment, il faut aussi atteindre des temps de détection plus courts que la durée de vie des espèces à analyser. Dans la plupart des réactions, la fréquence de l'acte catalytique (TO : « turn over frequency ») est de l'ordre d'un par seconde, donc les spectromètres commerciaux sont suffisants pour réaliser les études *operando*, en collectant des spectres à la résolution temporelle de dizaines ou centaines de millisecondes. Pour les phénomènes plus rapides, qui peuvent descendre à des temps de l'ordre de la μ s (fréquences de l'ordre du MHz), il est nécessaire d'utiliser des équipements et des protocoles dédiés, comme le « step scan interferometry » (interférométrie à balayage par étapes). Cette technique enregistre un seul point de l'interférogramme⁽¹⁾ à une vitesse d'environ 10 ns et doit être répétée un nombre de fois suffisant pour récolter tous les points nécessaires, reconstruire l'interférogramme en entier et procéder à la transformée de Fourier qui génère le spectre. Dans ce cas, il faut que l'expérience catalytique soit aussi répétée un nombre de fois suffisant et de façon hautement reproductible, ce qui n'est pas toujours facile à réaliser [10]. Pour éviter ce problème, d'autres techniques ont été conçues, comme le couplage d'un spectromètre FT-IR à des lasers accordables de type QCL (« quantum cascade laser »), qui remplacent la source IR et excitent les vibrations moléculaires sélectivement, en analysant la réponse à des fréquences proches du MHz (figure 4) [11]. Par exemple, dans le cas des réactions photocatalytiques, une détection rapide des intermédiaires est nécessaire. La corrélation entre la cinétique d'espèces formées sur le catalyseur et la formation de produits d'oxydation du méthanol sur TiO₂ en présence d'oxygène – ce qui identifie les formiates comme intermédiaires de réaction – a été démontrée par cette nouvelle technique [12].

⁽¹⁾ Les spectromètres à Transformée de Fourier (FTIR) possèdent un interféromètre de Michelson, où la lumière en provenance d'une source infrarouge polychromatique est collimatée et dirigée vers un diviseur de faisceau (miroir semi-réfléchissant/lame séparatrice). Idéalement, 50 % de la lumière est réfracté vers le miroir fixe, et 50 % est transmis vers le miroir mobile. La lumière est ensuite réfléchi par les deux miroirs, à nouveau vers le diviseur de faisceau, avant de passer à travers l'échantillon et être mesurée par le détecteur. La différence de longueur de chemin optique entre ces deux parcours de la lumière dans l'interféromètre est appelée « différence de marche » ou « retard ». On obtient un interférogramme en faisant varier ce retard et en enregistrant le signal obtenu par le détecteur pour les différentes valeurs de retard.

- [1] www.lactualitechimique.org/Fiche-no-52-Characterisation-des-catalyseurs-heterogenes-par-spectroscopie-infrarouge
- [2] J. Saussey, J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, **1989**, 50, p. 343 ; J. Saussey et al., *Catal. Today*, **1991**, 9, p. 31.
- [3] M.A. Banares et al., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, p. 3337 ; B.M. Weckhuysen, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 97.
- [4] R. Portela et al., *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2018**, 12, p. 509.
- [5] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 7624.
- [6] S. Thomas et al., *Catal. Today*, **2017**, 283, p. 176.
- [7] L. Lietti et al., *ChemCatChem*, **2012**, 4, p. 55.
- [8] C.G. Visconti et al., *Top. Catal.*, **2013**, 56, p. 311.
- [9] A. Vimont et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, p. 4928.
- [10] F. Thibault-Starzyk et al., *Science*, **2009**, 324, p. 1048.
- [11] J. Schnee et al., *Anal. Chem.*, **2019**, 91, p. 4368.
- [12] J. Schnee et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, p. 5618.

Cette fiche a été réalisée par **Marco DATURI**, professeur à l'Université de Caen Normandie, ENSICAEN (marco.daturi@ensicaen.fr) et **Philippe BAZIN**, ingénieur de recherche au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Caen (philippe.bazin@ensicaen.fr).