

Le 1^{er} janvier 2007, l'Institut de recherches sur la catalyse (IRC), unité propre du CNRS, et le Laboratoire d'applications de la chimie à l'environnement (LACE), unité mixte de recherches CNRS-Université Lyon 1, ont fusionné pour donner naissance à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON).

L'Institut vous invite à découvrir ci-après ses programmes de recherche et ses résultats.

L'IRCELYON

Un espace d'innovation en catalyse

Les équipes de recherche d'IRCELYON, soutenues par une logistique technique performante et par une plate-forme d'équipements scientifiques de pointe, affichent une volonté de développer une recherche de haut niveau, tout en s'ouvrant à de nouveaux secteurs économiques. Les quelques exemples décrits ci-après illustrent les domaines d'activités pour lesquels compréhension et innovation forment un véritable continuum. Ils témoignent de notre ouverture et de la diversité des applications conduites au sein de l'institut.

Des plastifiants synthétisés à partir d'huiles végétales

Les produits industriels synthétisés à partir de matières premières issues des agroressources sont un enjeu capital pour les années à venir car ils sont renouvelables, biodégradables et ne contribuent pas à l'augmentation du CO₂ atmosphérique. Ils sont déjà fonctionnalisés et nécessitent en conséquence moins d'étapes de synthèse que les ressources d'origine fossile pour être convertis en produits finis.

L'utilisation de composés issus des agroressources comme composants de polymères, et notamment comme plastifiants, connaît un intérêt croissant, notamment dans certaines applications où les dérivés phtalates d'origine pétrochimique sont interdits. Nous avons développé la synthèse de polyesters dérivés d'esters d'acides gras comme plastifiant du PVC (figure 1).

Les propriétés rhéologiques ont été établies pour une formulation de bioplastifiants du PVC [1] et nous avons montré que l'adéquation du nombre moyen d'insaturations de la chaîne latérale associé au choix de l'ester terminal permettait d'obtenir des molécules possédant des propriétés physico-chimiques similaires au composé phtalate de référence.

• Contact : catherine.pinel@ircelyon.univ-lyon1.fr

Des matériaux hybrides pour crèmes solaires

Les crèmes solaires commerciales bloquent les radiations UV-B (290-320 nm) et laissent passer les radiations UV-A, moins énergétiques (320-400 nm), pour produire l'effet de bronzage. Ces UV-A fragilisent les fibres de collagène, détruisant l'élasticité naturelle de la peau, conduisent à l'apparition de rides et sont à l'origine de mélanomes par leur action mutagène. Les crèmes les plus efficaces se composent d'oxydes inorganiques opaques (TiO₂) associés à des filtres organiques. Il n'existe cependant pas de filtres organiques efficaces aux grandes longueurs d'onde UV allant de 370 à 400 nm.

Nous avons développé un procédé innovant et éco-conceptuel pour l'élaboration de nanoparticules hybrides TiO₂/filtre solaire organique. Notre expertise, dans la synthèse de nanoparticules fonctionnalisées de TiO₂ (6-7 nm) obtenues en milieu aqueux à partir de précurseurs moléculaires, permet de s'affranchir du problème récurrent lié à la cristallisation de la partie inorganique, tout en préservant une fonctionnalité organique de surface. Celle-ci permet la modulation de la densité de filtres solaires organiques en surface

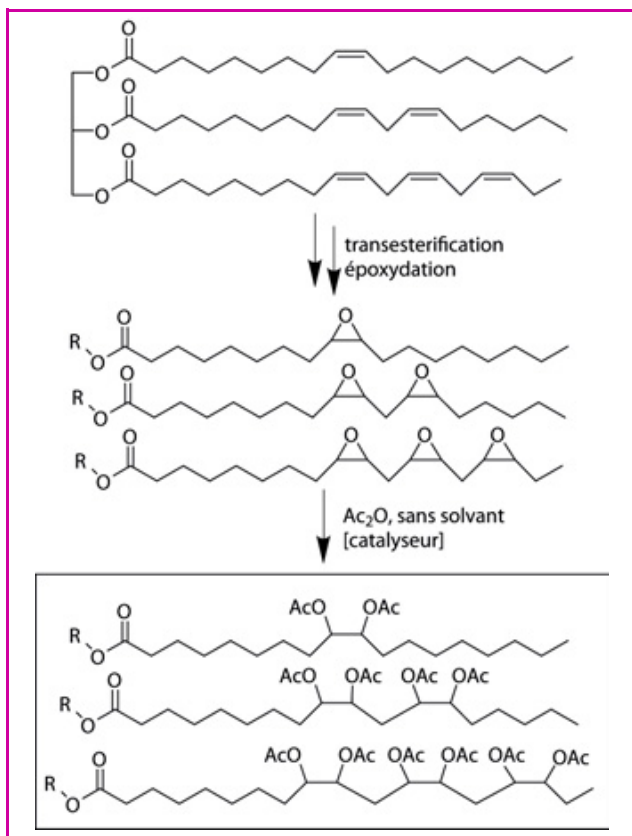


Figure 1 - À partir des huiles végétales, il est possible de synthétiser des produits possédant des propriétés plastifiantes.

Ainsi, la transestérification d'huiles végétales d'origine variée (colza, lin, tournesol), suivie d'une réaction d'époxydation conduit aux époxydes d'ester gras qui peuvent subir une réaction d'ouverture par l'anhydride acétique en présence de différents catalyseurs. Cette dernière étape a été réalisée sans réactif en excès et en absence de solvant.

de la particule de TiO₂ et l'accrochage efficace du filtre organique induisant une meilleure stabilité du système. L'efficacité de la liaison covalente s'accompagne d'un décalage de la longueur d'onde d'absorption du matériau hybride jusqu'à 600 nm, en adéquation avec une photo-protection labellisée « écran total ».

• Contact : stephane.daniele@ircelyon.univ-lyon1.fr

Expérimentation à haut débit et approche combinatoire de la catalyse hétérogène

Le développement de catalyseurs est basé sur une approche itérative où, à partir d'une hypothèse, on conçoit un nouveau

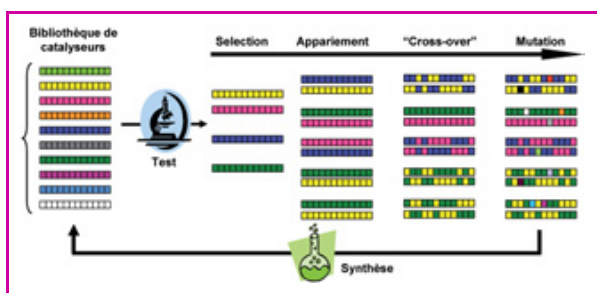


Figure 2 - Les catalyseurs sont codés sous forme de chromosomes dans lesquels chaque gène décrit une variable. Par analogie avec le vivant, la bibliothèque de catalyseurs correspond alors à une population d'individus. Après tests catalytiques, les meilleurs catalyseurs deviennent les géniteurs d'une nouvelle génération. La diversité de la population est régulée par les opérateurs de « crossover » et mutations, alors que la pression sélective permet de garantir la découverte de catalyseurs de plus en plus performants.

catalyseur ; on le synthétise et on le teste dans l'application visée. Cette approche implique un travail manuel souvent répétitif. Depuis une dizaine d'années, l'approche dite « d'expérimentation à haut débit » (ou EHD) a été développée pour la catalyse [2]. Elle consiste à appliquer l'approche itérative décrite ci-dessus, non pas à un seul matériau, mais à une bibliothèque de matériaux dont la conception maximise les chances de découvertes, tout en limitant le nombre d'échantillons.

Nous avons étudié l'approche évolutionnaire qui s'inspire des principes de Darwin (figure 2). Un autre atout de l'EHD est la capacité de construire des bases de données cohérentes et fiables sur un grand nombre de catalyseurs, offrant ainsi la possibilité de découverte de connaissances par des techniques dites de « fouilles de données » (data mining).

Dans, ce contexte, nous avons développé une approche originale dite QSAR (« quantitative structure-activity relationships ») permettant de quantifier la diversité d'une bibliothèque de catalyseurs. Elle permet de cartographier des catalyseurs suivant leurs propriétés intrinsèques, mesurées à l'aide de descripteurs cinétiques tels que enthalpies d'adsorption, énergies d'activation et ordres de réaction (figure 3).

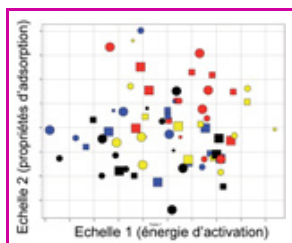


Figure 3.

Les retombées sont importantes. On notera la découverte de plusieurs catalyseurs, plus performants que ceux de l'état de l'art, dans les domaines de la dépollution automobile et de la valorisation du gaz naturel, et l'établissement d'un plateau technologique « expérimentation haut-débit » unique en France et accessible aux partenaires industriels. On peut citer notamment le développement d'un banc de test SWITCH-16, vendu sous licence par la société AMTEC GmbH, qui permet le criblage de seize catalyseurs en parallèle fonctionnant en mode stationnaire ou transitoire. Enfin et surtout, il permet de libérer l'imagination du chimiste qui n'est plus contraint à un nombre restreint de tests. Le domaine de la catalyse par des polymères de coordination (MOF) peut être rapidement défriché [3]. Récemment, de nouvelles propriétés acido-basiques des MOF ont été découvertes, ouvrant de nouvelles perspectives en catalyse [4].

• Contact : david.farrusseng@ircelyon.univ-lyon1.fr

Photocatalyse et micro-organismes

L'obtention d'un air propre ou d'une eau potable ne passe pas seulement par l'élimination des espèces polluantes d'origine

chimique mais nécessite aussi l'élimination des polluants d'origine biologique (virus, bactéries, champignons, levures...).

Nous avons travaillé sur l'élimination de micro-organismes et de virus dans l'air et dans l'eau en collaboration avec le laboratoire de Microbiologie Adaptation et Pathogénie (UMR CNRS 5240) et le laboratoire de Virologie et Pathogénèse humaine (CNRS FRE 3011).

Nos études ont débuté sur un micro-organisme modèle représentatif des bactéries (*E.coli*). Les interactions micro-organisme et photocatalyseur, l'activité métabolique, l'état de la membrane et de l'ADN et ARN *in vivo* sont déterminés à la fois par des méthodes biologiques et chimiques. Des corrélations entre analyses chimiques et biochimiques sont recherchées en s'appuyant sur l'étude de l'oxydation photocatalytique *in vitro* des acides nucléiques (ADN, ARN) et aminés.

Nos résultats montrent l'importance du contact entre micro-organismes et photocatalyseur (figure 4), de la perforation de la membrane – préalablement à la perte de cultivabilité et parallèlement à la formation d'ammonium et d'acide organique –, puis de la dégradation progressive des ARN et ADN *in vivo*.

Les travaux se poursuivent par l'étude de l'influence de la longueur d'onde, de la puissance UV, de la nature du catalyseur, ainsi que par l'étude des mécanismes photocatalytiques de dégradation de bactéries pathogènes comme les légionelles et le virus influenza.

• Contact : chantal.guillard@ircelyon.univ-lyon1.fr

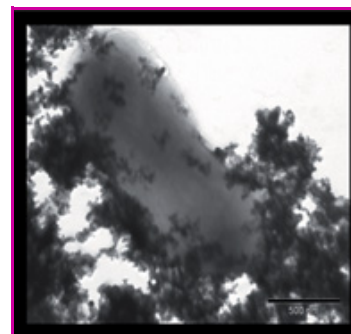


Figure 4 - Microscopie électronique d'une suspension de bactéries *E. coli* en présence de TiO₂ Dégussa P-25 en suspension.

Le stockage de l'hydrogène dans les solides

L'hydrogène, vecteur énergétique nécessaire à l'alimentation des piles à combustible, reste tributaire de son stockage et de la facilité de dégagement du combustible stocké [5-6]. Pour les applications mobiles, stationnaires ou portables, aucune technologie de stockage de l'hydrogène ne répond pleinement aux spécificités du cahier des charges d'un système de stockage. Le stockage *via* des solides correspond soit à des réactions réversibles (sorption), soit à des réactions irréversibles (hydrolyse). La famille des borohydrures présente des possibilités de stockage intéressantes qui nécessitent une hydrolyse pour libérer l'hydrogène.

NaBH₄ a fait l'objet de nombreuses études car il s'agit d'un produit de grande diffusion dont la teneur en hydrogène est élevée (10,6 % massique), soluble dans l'eau sans réaction violente, et dont l'hydrolyse permet la production d'hydrogène pur directement utilisable. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons utilisé la calorimétrie en phase liquide pour en déterminer les étapes réactionnelles sur des catalyseurs à base de nanoparticules de cobalt générées *in situ*, métal reconnu pour être un bon catalyseur d'hydrolyse du NaBH₄ [7].

Le montage expérimental (figure 5) est constitué d'un calorimètre de réaction DRC (Setaram) couplé à une mesure du volume d'hydrogène dégagé par un débitmètre volumétrique (Ritter TG01). Une étude thermodynamique approfondie du signal du différentiel de

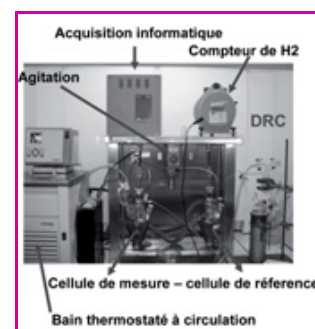


Figure 5 - Couplage DRC-compteur volumétrique.

température et l'étude cinétique du dégagement d'hydrogène ont permis de faire le bilan énergétique de cette réaction et d'élucider la phase active formée.

• Contact : aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr

Cinétique et catalyse dans des matrices complexes

L'analyse de matrices complexes – produits pétroliers, parfums et produits alimentaires – requiert souvent la conjonction de nombreuses techniques permettant la description la plus complète possible du mélange complexe. La chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse (GC x GC) a fait son apparition en 2000. Elle associe en série deux colonnes chromatographiques de sélectivités différentes qui sont séparées par un modulateur permettant d'échantillonner les effluents. La capacité de séparation est ainsi démultipliée et répartie sur deux dimensions temporelles.

L'un de nos axes de recherche concerne le développement de carburants propres (désulfurés, désazotés), de procédés de purification (désulfuration ultime), et l'introduction d'huiles issues de la biomasse dans les schémas de raffinage classique. Ces études sont

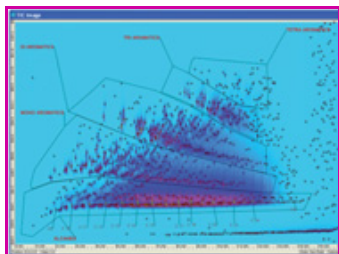


Figure 6 - Chromatogramme GC x GC MS d'un gazole « straight run ».

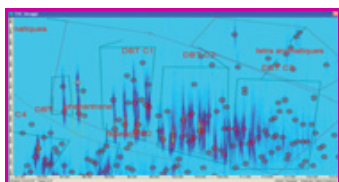


Figure 7 - Partie de chromatogramme GC x GC MS correspondant à la zone des dibenzothiophènes sur le gazole non converti.

réalisées en micropilotes sur des charges réelles dans des conditions analogues à celles utilisées en raffinerie. Le couplage pilote/GC x GC rend possible le développement d'outils cinétiques de transformation de ces matrices par le suivi de la conversion de familles de composés (mono aromatiques, diaromatiques par exemple) ou de molécules cibles (soufrées ou azotées).

Le chromatogramme d'un gazole « straight run » (figure 6) permet d'identifier des espèces de composés soufrés minoritaires comme les dibenzothiophènes (DBT) plus ou moins substitués (figure 7), et de suivre individuellement leur conversion. Après réaction, seuls subsistent les composés réfractaires comme le 4,6-diméthyl DBT ou triméthyl DBT.

• Contact : christophe.geantet@ircelyon.univ-lyon1.fr

Structure de la surface catalytique Pd₈Ni₉₂(110)

Dans le domaine de la science des surfaces, des travaux mettant en œuvre plusieurs techniques d'analyse ont permis de caractériser la structure superficielle d'alliages Pd-Ni, dont l'activité en hydrogénation d'alcènes est supérieure à celle du palladium pur [8]. Afin d'expliquer cette amplification d'activité, nous avons modélisé par calculs DFT (« density functional theory ») la surface Pd₈Ni₉₂(110). Cette dernière, riche en palladium, présente une reconstruction (N×1) en « dents de scie » (figure 8a), dont la stabilité est optimale pour N = 5-8 (figure 8b). Cette étude complète les travaux expérimentaux antérieurs en précisant la géométrie de la structure, mais montre aussi que le magnétisme (polarisation de spin) doit être pris en compte pour correctement décrire ce type de système [9]. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de chimie de l'ENS Lyon.

• Contact : laurent.piccolo@ircelyon.univ-lyon1.fr

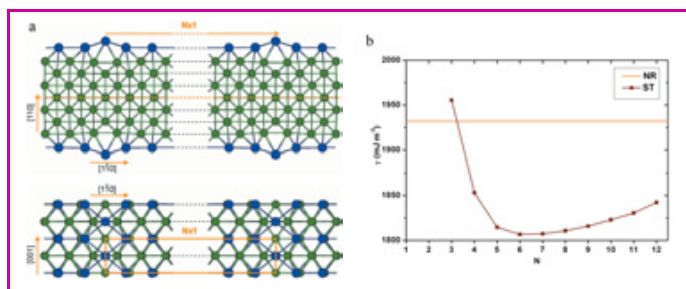


Figure 8 - a) Vues de profil (haut) et de dessus (bas) de la surface Pd(1 monocouche)/Ni(110) modélisant la surface d'alliage Pd₈Ni₉₂(110). Elle présente une structure complexe du fait de la taille supérieure des atomes de palladium (boules bleues) par rapport aux atomes de nickel (boules vertes) ; b) Énergie de surface en fonction de la période N de la reconstruction en dents de scie (ST), comparée à l'énergie de la surface non reconstruite (NR). Une plus basse énergie implique une plus grande stabilité.

Vers une valorisation bio-inspirée du méthane

Le méthane, principal composant du gaz naturel, est difficilement oxydable en méthanol (températures et pressions élevées requises). Seules les enzymes naturelles, méthane monoxygénases (MMO), sont capables d'oxyder le méthane dans l'eau et à température ambiante. Pendant de nombreuses années, les chimistes ont développé différents modèles chimiques des MMO à base de complexes du fer binucléaires « non hémiques », mais incapables d'oxyder le méthane en méthanol.

Un nouveau concept a été mis à point au laboratoire : l'utilisation de dimères du fer macrocycliques à base de phtalocyanines comme catalyseurs d'oxydation [10]. Ils possèdent des propriétés catalytiques remarquables et sont capables d'activer l'eau oxygénée pour former une espèce oxydante puissante pouvant réagir avec le méthane. Pour la première fois, l'oxydation efficace du méthane en méthanol, formaldéhyde et acide formique, dans l'eau oxygénée et à température ambiante a été obtenue (« hot article » [11]). Le produit majoritaire est l'acide formique qui est un intermédiaire intéressant pour la production d'hydrogène pour les piles à combustible. Cette découverte constitue une percée significative dans le domaine de l'oxydation en conditions douces et représente une véritable avancée d'un point de vue fondamental. Ces catalyseurs pourraient servir à oxyder d'autres composés inertes chimiquement dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement.

• Contact : alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr

Caractérisation des aérosols et processus catalytiques dans l'atmosphère

Lors des épisodes sahariens, 1 million de tonnes de poussières minérales peuvent être transportées depuis le continent africain vers l'Europe ou le continent nord-américain. Malgré la diversité des approches utilisées, l'impact de la lumière sur la dégradation des gaz sur ces poussières minérales n'a pas été étudié.

Sur des surfaces synthétiques SiO₂-TiO₂, nous avons montré que les poussières minérales étaient le siège de réactions photochimiques, voire photocatalytiques, liées à la présence de TiO₂. L'irradiation de ces surfaces introduit un puits pour le NO₂, tout en produisant de l'acide nitreux, précurseur atmosphérique des radicaux hydroxyl (figures 9 et 10). Ces réactions photochimiques peuvent modifier considérablement la chimie des particules minérales, et donc leur impact sur la composition atmosphérique. L'utilisation d'un outil de modélisation 3D (LMDz-INCA) a montré que dans un panache saharien, les concentrations en dioxyde d'azote (NO₂) et d'ozone pouvaient diminuer de 37 et 5 % respectivement.

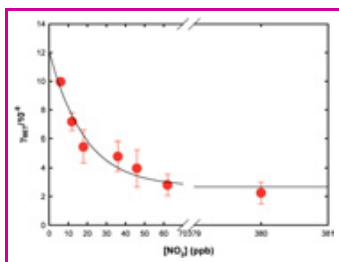


Figure 9 - Évolution du coefficient de capture en fonction de la concentration en dioxyde d'azote sur des surfaces synthétiques représentatives des aérosols minéraux.

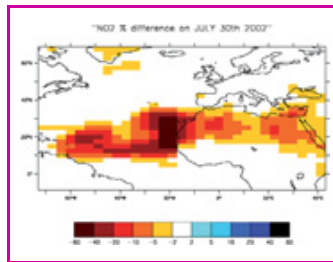


Figure 10 - Dégradation du NO₂ à l'échelle planétaire lors d'un épisode saharien (Y. Balkanski, LSCE).

Cette première étude ouvre de nouvelles voies de recherche quant à l'impact possible des minéraux dans l'atmosphère.

La connaissance de la composition chimique des particules minérales ou organiques est une donnée de base de l'étude des aérosols, que ce soit pour identifier leurs sources, comprendre leur rôle dans les processus atmosphériques ou évaluer leurs effets. L'IRCELYON a été le premier site d'implantation en France d'un AMS (« aerosol mass spectrometer »), appareil permettant de

déterminer en temps réel, pour chaque particule, sa composition, sa taille et sa morphologie.

• Contact : christian.george@ircelyon.univ-lyon1.fr

Références

- [1] Collaboration TESP et UMR 5223 (Laboratoire des matériaux polymères et biomatériaux). Demande de brevet 0853202 (16 mai 2008).
- [2] Farrusseng D., *Surface Science Reports*, 2008, sous presse.
- [3] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. III.
- [4] a) Ravon U. et al., *New J. Chem.*, 2008, 32, p. 937 ; b) Farrusseng D. et al., *Design of Heterogeneous Catalysts*, U. Ozkan (ed), Wiley VCH, 2008.
- [5] Schlappbach L., Züttel A., *Nature*, 2001, 414, p. 353.
- [6] wierzchyski D., Delmas J., Capron P., Bennici S., Auroux A., *Innovative materials for H₂ storage*, Yucomat 2007, Belgrade (Serbie).
- [7] Garron A., wierzchyski D., Delmas J., Capron P., Bennici S., Auroux A., *NaBH₄ : un matériau prometteur pour le stockage d'hydrogène*, Congrès ANR PAN-H, Grenoble, 2007.
- [8] a) Bertolini J.C., *Appl. Catal. A*, 2000, 191, p. 15 ; b) Abel M., Robach Y., Bertolini J.C., Porte L., *Surf. Sci.*, 2000, 454-456, p. 1 ; c) Saint-Lager M.C. et al., *Surf. Sci.*, 2005, 587, p. 229.
- [9] Valcarcel A., Loffreda D., Delbecq F., Piccolo L., *Phys. Rev. B*, 2007, 76, p. 125406.
- [10] *L'Act. Chim.*, mai 2007, 320, p. 129.
- [11] Sorokin A.B., Kudrik E.V., Bouchu D., Bio-inspired oxidation of methane in water catalysed by N-bridged diiron phthalocyanine complex, *Chemical Communications*, 2008, p. 2562.

IRCELYON
Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

IRCELYON • UMR5256
2 avenue Albert Einstein
F-69626 Villeurbanne cedex
Tél. : +33 [0] 472 445 300
Fax : +33 [0] 472 445 399
www.ircelyon.univ-lyon1.fr

Michel Lacroix, directeur
michel.lacroix@ircelyon.univ-lyon1.fr
Martine Diab, chargée de communication
martine.diab@ircelyon.univ-lyon1.fr