

Utilisation de marqueurs isotopiques pour l'identification des mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, l'étude des mécanismes de réaction est d'une importance majeure pour développer des catalyseurs performants dans des conditions de réaction optimales [1]. Depuis plus de cinquante ans, l'enjeu industriel de la catalyse a nécessité le développement de nombreuses méthodes pour mieux comprendre le fonctionnement des catalyseurs. En particulier, les méthodes spectroscopiques *in situ/operando*, qui permettent l'observation des surfaces catalytiques pendant la réaction, procurent des informations essentielles sur la nature des espèces adsorbées sur le catalyseur. Néanmoins, il est parfois difficile de discriminer les espèces intermédiaires, réellement impliquées dans les mécanismes, des espèces « spectatrices » ne participant pas à la réaction. L'utilisation de traceurs isotopiques permet de répondre avec efficacité. Ce procédé n'est pas récent puisqu'en 1943, George de Hevesy reçut le prix Nobel de chimie pour « son travail sur l'usage des isotopes comme traceurs dans l'étude des processus chimiques. »

L'effet cinétique isotopique

L'effet cinétique isotopique, qui consiste en l'étude de la variation de la vitesse d'une réaction chimique lorsqu'un atome d'un des réactifs est remplacé par un de ses isotopes, permet d'identifier l'étape limitante d'un mécanisme réactionnel. L'effet cinétique lié au remplacement de l'hydrogène par le deutérium a par exemple été largement utilisé pour étudier la synthèse de l'ammoniac. Cet effet est basé sur le fait que la rupture d'une liaison D-N, nécessitant une énergie d'activation plus grande, est une étape plus lente que la rupture d'une liaison H-N. Il a ainsi été démontré que l'étape de dissociation de N_2 est souvent l'étape cinétiquement déterminante pour cette réaction, comme c'est le cas pour les catalyseurs au fer [2]. L'effet cinétique isotopique a aussi permis d'étudier le caractère limitant de la rupture de la liaison C-H dans des réactions catalytiques de conversion d'hydrocarbures. Ainsi, P.F. Nelson propose la rupture de la liaison C-H comme étape limitante pour le couplage oxydant du méthane sur Li/MgO, $SrCO_3$ et Sm_2O_3 en comparant l'effet isotopique entre CH_4 et CD_4 [3].

La technique « steady state isotopic transient kinetic analysis » (SSITKA)

La technique SSITKA est basée sur la substitution soudaine d'un réactif par son homologue isotopique ($R \rightarrow *R$) au cours de la réaction $R \rightarrow P$, ce qui entraîne une diminution des produits P formés lors de la première phase (issus du réactif R) au profit des produits isotopiquement marqués $*P$ (issus du réactif $*R$). La transition isotopique $P \rightarrow *P$ est alors observée en phase gaz par spectrométrie de masse. La figure 1 donne un exemple typique de réponse. La réaction, réalisée en régime permanent, doit être maintenue dans des conditions isobares et isothermes lors du changement de réactif (mêmes débits et concentrations).

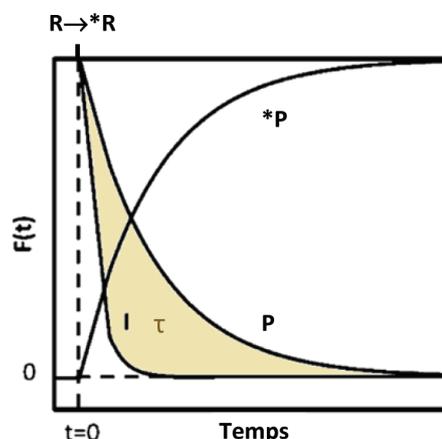


Figure 1 - Représentation des réponses normalisées des produits P et $*P$ formés lors du changement de réactif R par son homologue isotopique $*R$ ($t=0$ correspond au changement du réactif R par $*R$; I : réponse du gaz inerte) (d'après [4]).

Le remplacement d'un traceur inerte I par un autre (ex : $Ar \rightarrow Kr$) introduit en faible quantité est utilisé afin de déterminer la rétention de la phase gaz dans le réacteur. Les expériences SSITKA sont utilisées majoritairement pour obtenir la concentration, le temps de séjour (τ) et le degré de couverture (θ) des espèces intermédiaires à la surface du catalyseur. Elles permettent également d'estimer, grâce à des modèles mathématiques plus avancés, l'hétérogénéité des sites de surface. Cette technique a contribué à améliorer nos connaissances sur nombre de réactions en catalyse hétérogène (synthèse de NH_3 , réduction catalytique sélective des NO_x , oxydation de CO et CH_4 , déshydrogénation oxydante, vaporeformage...) [4].

Marquage isotopique et spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est sensible aux vibrations de molécules liées/adsorbées à la surface des catalyseurs. Elle permet d'observer l'état de surface des matériaux, d'identifier des espèces chimisorbées ou physisorbées ainsi que leurs sites d'adsorption, ou encore de discriminer les espèces intermédiaires des espèces spectatrices au cours d'une réaction catalytique mise en œuvre dans un réacteur couplé au spectromètre. Le couplage de l'IRTF au marquage isotopique est particulièrement intéressant dans la mesure où le changement d'un atome par son isotope dans un groupe provoque un déplacement des fréquences de vibration. Cet effet isotopique peut être calculé théoriquement. Si on remplace un atome d'une molécule diatomique AB par son isotope, par exemple A par $*A$, on observe un déplacement de la fréquence de vibration ν_{AB} vers une autre fréquence ν_{*AB} . Le calcul du rapport i entre ces deux fréquences est donné par la formule :

$$i = \frac{\nu_{AB}}{\nu_{*AB}} = \sqrt{\frac{\mu_{*AB}}{\mu_{AB}}}, \text{ avec } \mu \text{ la masse réduite}$$

Ainsi, plus la différence de masse entre les deux isotopes est importante, plus le déplacement de la fréquence de vibration

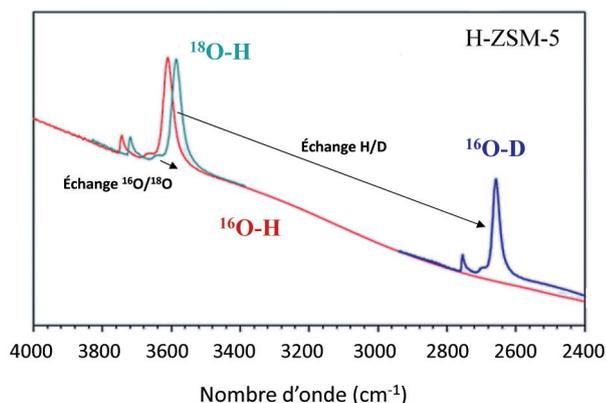


Figure 2 - Représentation du déplacement des fréquences de vibration IR d'un groupement OH de la zéolithe H-ZSM-5 suite à l'échange isotopique H/D et $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ (d'après [5]).

sera grand. Par exemple, après l'échange des groupes hydroxyle à la surface d'une zéolithe H-ZSM-5, l'échange d'oxygène $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ sur un groupement -OH n'entraînera qu'un léger déplacement ($\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$) comparé à un échange d'hydrogène H/D ($\Delta\nu = 1019 \text{ cm}^{-1}$) comme illustré sur la figure 2.

Dans sa revue [6], F. Meunier souligne l'efficacité du couplage entre les techniques SSITKA et IRTF pour différencier les espèces intermédiaires des espèces spectatrices lors de la réaction de gaz à l'eau ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). La figure 3 illustre le modèle de discrimination basé sur la comparaison entre la vitesse de formation des produits *P en phase gaz et la vitesse d'échange des espèces adsorbées à la surface des catalyseurs. Les espèces adsorbées participent à la réaction si leur vitesse d'échange est similaire à celle de formation des produits marqués observés dans la phase gaz (cas de l'espèce I/* corrélable à la formation de $^{13}\text{CO}_2$). Au contraire, une vitesse d'échange plus faible ou inexistante sera détectée pour les

espèces spectatrices (espèces S/S*). Il montre ainsi que les espèces formiates HCOO^- adsorbées à la surface du catalyseur n'ont qu'un rôle mineur dans la formation de CO_2 à faible température (160 °C), alors qu'à de plus hautes températures (220 °C), ces espèces deviennent l'un des principaux intermédiaires de réaction.

En conclusion, l'utilisation de marqueurs isotopiques pour l'élucidation des mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène est en constante progression. Ceci est dû en particulier aux progrès obtenus sur les techniques spectroscopiques qui entraînent une amélioration continue de l'observation des phénomènes transitoires favorisant l'identification d'intermédiaires réactionnels. Par ailleurs, la technique d'échange isotopique permet également d'apporter des informations cruciales et complémentaires, notamment sur la diffusion des atomes au sein du réseau cristallin des matériaux catalytiques, mais cela est une autre histoire [7]...

- [1] Bordes-Richard E., Lambert J.-F., Qu'est-ce que la catalyse ?, *L'Act. Chim.*, **2002**, 253-254, p. 4.
- [2] Aika K.-I., Ozaki A., Kinetics and isotope effect of ammonia synthesis over an unpromoted iron catalyst, *J. Catal.*, **1969**, 13, p. 232.
- [3] Nelson P.F., Lukey C.A., Cant N.W., Measurements of kinetic isotope effects and hydrogen/deuterium distributions over methane oxidative coupling catalysts, *J. Catal.*, **1989**, 120, p. 216.
- [4] Ledesma C., Yang J., Chen D., Holmen A., Recent approaches in mechanistic and kinetic studies of catalytic reactions using SSITKA techniques, *ACS Catal.*, **2014**, 4, p. 4527.
- [5] Hadjiivanov K., « Isotopic surface site analysis », cours donné dans le cadre de l'école thématique SpectroCat, www-lcs.ensicaen.fr/spectrocat-2016.
- [6] Meunier F., The power of quantitative kinetic studies of adsorbate reactivity by operando FTIR spectroscopy carried out at chemical potential steady-state, *Catal. Today*, **2010**, 155, p. 164.
- [7] Richard M., Can F., Duprez D., Bion N., McFarlane A., Hargreaves J.S.J., Utilisation de systèmes catalytiques nitrures pour la synthèse d'ammoniac à pression atmosphérique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 96.

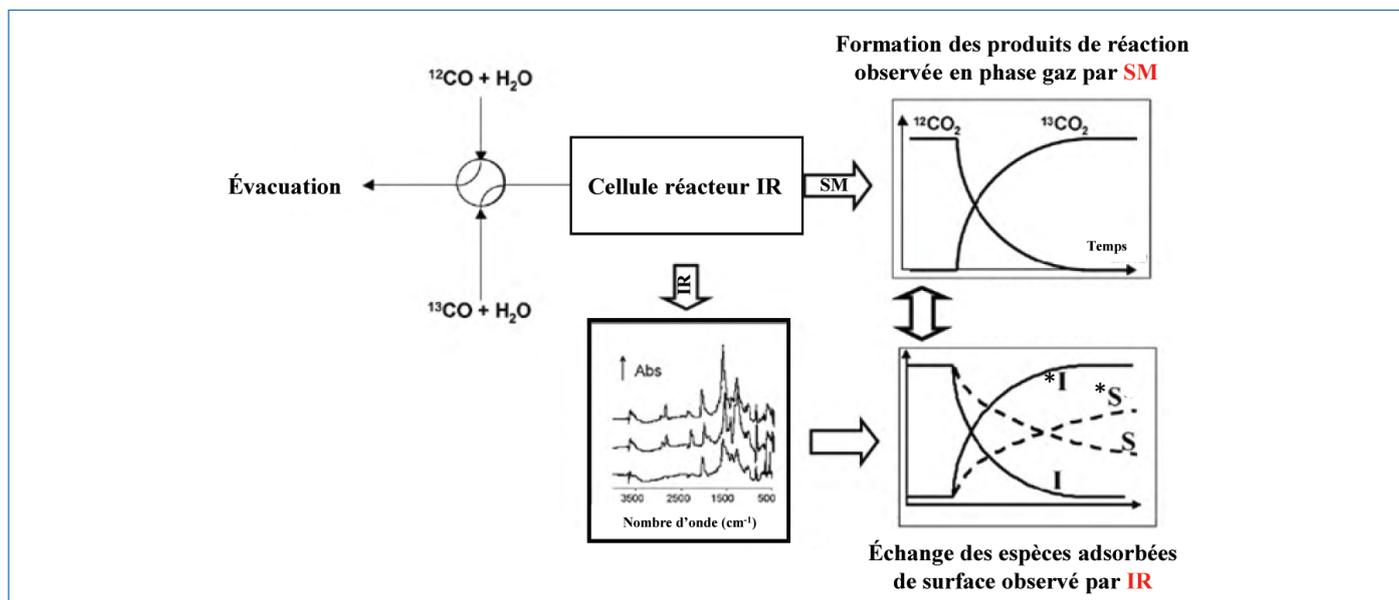


Figure 3 - Représentation schématique du couplage SSITKA-spectrométrie de masse (SM)-infrarouge (IR) lors de l'étude *operando* de la formation de CO_2 via la réaction catalytique de gaz à l'eau (I : espèce intermédiaire ; S : espèce spectatrice ; *I et *S : espèces marquées correspondantes).

Cette fiche a été réalisée par **Nicolas Bion**, chargé de recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers, F-86073 Poitiers Cedex 9, nicolas.bion@univ-poitiers.fr) et **Mélanie Richard**, docteure de l'Université de Poitiers, chercheuse postdoctorale au Département de chimie de Temple University (Philadelphie, E.-U.) (melissandre.richard@temple.edu).