

Caractérisation des catalyseurs hétérogènes par spectroscopie infrarouge

Les catalyseurs hétérogènes accélèrent les réactions grâce à des *sites d'adsorption* qui concentrent les réactifs à leur surface puis les transforment en produits désirés par une réaction plus facile qu'en l'absence de catalyseur (*sites actifs* ou *catalytiques*). La détermination des propriétés chimiques et du nombre de ces sites constitue une part essentielle de la recherche et développement en catalyse hétérogène. À cet égard, la technique de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR). Elle se révèle suffisamment sensible pour détecter de petites quantités des sites (de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/g}$) et distinguer des sites similaires d'un point de vue structural ou chimique [1-2]. Ces déterminations sont généralement réalisées indirectement par l'intermédiaire de sondes moléculaires adsorbées.

Montage expérimental

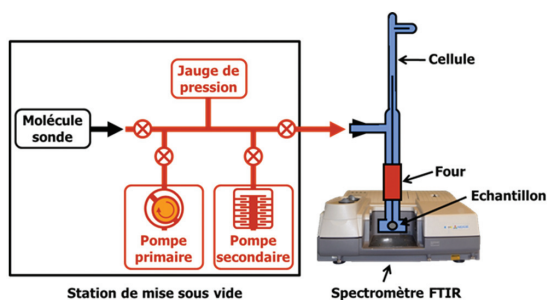


Figure 1 - Montage expérimental.

Le dispositif typique utilisé pour ces mesures est illustré sur la figure 1. Le catalyseur, conditionné sous forme de pastille, est placé dans un montage permettant de le prétraiter sous vide ou sous atmosphère contrôlée à haute température (typiquement 300-400 °C), pour rendre sa surface accessible (étape d'*activation*) au réactif. Lors de l'étape de *mesure*, la pastille est placée dans le faisceau, permettant l'acquisition de son spectre d'absorption IR. Le domaine spectral privilégié est l'IR moyen ($4\ 000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$) qui permet d'accéder aux vibrations fondamentales des espèces de surface. Si d'autres méthodes d'échantillonnage sont utilisables (réflectance diffuse par exemple), l'analyse en transmission reste préférable, notamment pour les aspects quantitatifs.

Spectre IR d'un catalyseur hétérogène

Après activation, les catalyseurs – typiquement constitués d'un support de type oxyde métallique et d'une phase active de type oxyde, métal ou sulfure – présentent généralement des bandes d'absorption vers $3\ 000\text{-}4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements hydroxyle de surface (figure 2). Les fréquences observées peuvent fournir des indications sur la coordinence de ces hydroxyles. Schématiquement, une augmentation (ou une diminution) de la coordinence conduit généralement à un affaiblissement (ou un renforcement) de la force de la liaison OH et donc à une

diminution (ou une augmentation) de la fréquence. En effet, en première approximation, la fréquence d'absorption est liée de manière simple à la constante de force k du mode de vibration (ici l'élongation de la liaison O-H) et à la masse réduite μ ($\mu^{-1} = m_{\text{O}}^{-1} + m_{\text{H}}^{-1}$):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Néanmoins, cette expression n'est valable que pour un vibreur isolé. En particulier, l'environnement au sens large du groupement OH est susceptible de conduire à des interactions chimiques et « mécaniques » (au sens des modes de vibrations) qui abaissent ou augmentent la fréquence de vibration, sans lien évident avec la coordinence du groupement hydroxyle. Le développement des méthodes de modélisation moléculaire permet maintenant de rendre compte de ces phénomènes [3].

Spectre IR des molécules adsorbées

Paradoxalement, c'est l'absence de bande d'absorption due au catalyseur dans une grande partie du domaine de l'IR moyen qui fait la force de cette technique de caractérisation, car elle permet d'observer directement le spectre d'espèces adsorbées. Ces espèces peuvent être « naturellement » présentes à la surface. Par exemple, dans le cas d'un catalyseur fraîchement préparé, elles peuvent résulter de la décomposition d'agents organiques ou de sels métalliques précurseurs et donner des informations sur la synthèse du catalyseur ou sur son état de surface avant réaction. Dans le cas d'un catalyseur usé, les espèces détectées par spectroscopie IR sont généralement des composés présents dans la charge ou formés durant la réaction et irréversiblement adsorbés (espèces poisons, coke...). L'analyse de ces spectres peut permettre d'identifier la nature des espèces à l'origine d'une désactivation du catalyseur. Plus souvent, des espèces sont délibérément introduites au cours de l'expérience dans le but de *révéler* et *titrer* les sites du catalyseur (figure 2, spectre violet). Le choix de la molécule à adsorber, la *molécule sonde*, est dicté par la propriété chimique

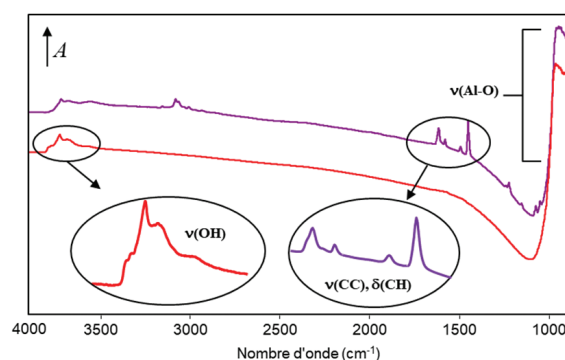


Figure 2 - Spectre à température ambiante d'une alumine après activation (rouge) puis adsorption de pyridine (violet). Médaillons : zoom sur les bandes d'intérêt du catalyseur et de l'espèce adsorbée.

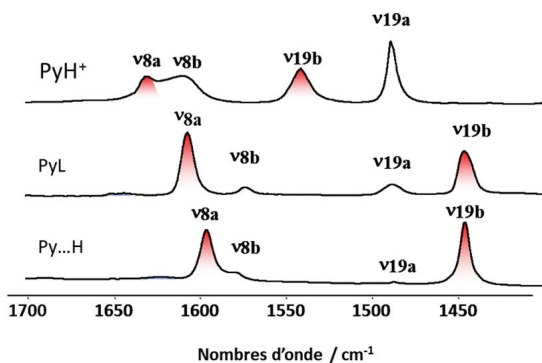


Figure 3 - Spectres caractéristiques de la pyridine adsorbée à température ambiante par liaison H (sur SiO_2), coordination (sur ZrO_2) et protonation (sur une zéolithe H-FAU). Les modes de vibration correspondants impliquent principalement des élongations des liaisons $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ du cycle aromatique ainsi que des déformations $\delta(\text{CH})$ de la pyridine [4].

des sites que l'on souhaite analyser. On utilisera ainsi des bases (pyridine, acétonitrile, monoxyde de carbone...) pour caractériser l'acidité, des acides (dioxyde de carbone) pour caractériser la basicité, et des molécules amphotères (alcools légers par exemple) pour caractériser des paires acide-base ou des sites à caractère redox.

Enfin, les sites métalliques peuvent être révélés par l'emploi de monoxyde de carbone ou de monoxyde d'azote. Ces sondes, assez classiquement utilisées, présentent un spectre caractéristique de la nature du site : l'adsorption conduit à une redistribution électronique « interne » à la molécule et ainsi à une modification de ses fréquences de vibration. À titre d'exemple, la figure 3 montre comment la pyridine, selon qu'elle se lie par liaison hydrogène (Py...H), se coordine sur un site acide de Lewis (PyL) ou se protone sur un site acide de Brønsted (PyH^+), donne lieu à des bandes d'absorption spécifiques, permettant d'identifier la nature des sites de surface. Dans certains cas, la position de ces bandes est également révélatrice de la « force » du site d'adsorption. C'est le cas par exemple des bandes caractéristiques de la pyridine coordonnée : un accroissement de l'acidité augmente le transfert d'électron de la sonde basique vers le site acide et augmente la fréquence des vibrations caractéristiques ν_{8a} et ν_{19b} , induisant un déplacement de quelques cm^{-1} de la position des bandes correspondantes. D'autres spectres sont parfois beaucoup moins sensibles : après protonation de la pyridine par exemple, la fréquence des bandes ν_{8a} et ν_{19b} de l'espèce pyridinium PyH^+ est très peu sensible à son environnement. Sa détection permet donc de caractériser la présence de sites acides de Brønsted mais pas leur force.

Quantification

L'absorbance A , mesurée en transmission, est proportionnelle à la concentration C de l'espèce absorbante selon la loi de Beer-Lambert. Son application à une pastille autosupportée de surface S conduit à la relation : $A = \epsilon n/S$, où ϵ est le coefficient d'absorption et n le nombre d'espèces absorbantes. Cette relation se révèle généralement applicable et permet de réaliser des études quantitatives par des protocoles analogues à ceux utilisés en solution tels que la méthode des ajouts dosés. Enfin, les absorbances étant additives, il est possible d'utiliser les méthodes d'étalonnage issues de la chimométrie [5].

Relations structure-activité

Une fois la nature et la concentration des sites de surface connues, pour une famille de catalyseurs donnée, on cherche souvent à établir des relations structure-activité en comparant leurs activités catalytiques (idéalement la vitesse de la réaction) et leurs nombres de sites d'un type donné. L'obtention d'une relation linéaire entre la vitesse r et le nombre de sites est généralement considérée comme une indication forte (mais pas une preuve), que les sites d'adsorption caractérisés par spectroscopie IR sont les sites actifs pour la réaction. Il est alors possible de déterminer la fréquence d'acte catalytique (TOF : « turn over frequency ») par le rapport de la vitesse de réaction au nombre de sites :

$$\text{TOF} = \frac{r}{n}$$

La figure 4 en donne une illustration dans le cas de catalyseurs sulfures de molybdène utilisés pour l'hydrotraitement de coupes pétrolières. La sonde utilisée ici, le monoxyde de carbone, permet de distinguer le support (Al_2O_3) et deux grands types de sites actifs : sites Mo non promus (sites « Mo ») ou sites Mo promus par le Co (sites « CoMoS »). En caractérisant des séries de catalyseurs présentant des teneurs variables en ces sites, il a ainsi été possible de déterminer leurs activités relatives, les sites « CoMoS » étant beaucoup plus actifs que les sites « Mo » [6]. Ces informations sont évidemment très précieuses pour développer des catalyseurs plus performants pour la réaction ciblée.

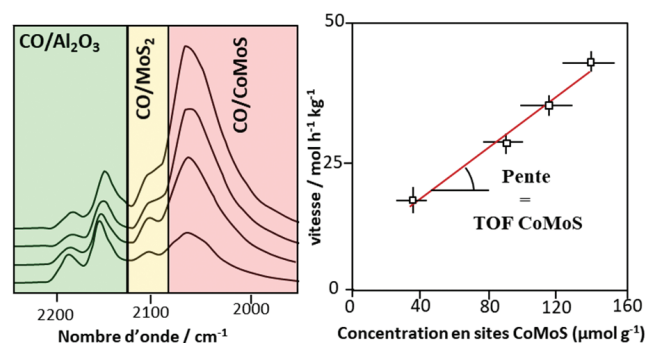


Figure 4 - Spectres IR de CO adsorbé sur une série de catalyseurs CoMo/ Al_2O_3 sulfurés (partie gauche) et relation entre l'activité en hydrodésulfuration du thiophène à 350 °C et la concentration en sites Mo promus par Co (partie droite) [6].

Ces corrélations, pour utiles qu'elles soient, ne constituent pas une preuve définitive de l'identité de sites actifs. Aussi, ces caractérisations par spectroscopie IR « in situ » des catalyseurs étudiés dans des conditions éloignées de la réaction doivent-elles être complétées par des études mécanistiques en conditions réactionnelles (études *operando*), mais ceci est une autre histoire...

- [1] Payen E., Grimblot J., Lavalley J.-C., Daturi M., Maugé F., Vibrational spectroscopy in the study of oxide (excluding zeolites) and sulfide catalysts, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vol. 4, 2001, p. 3005.
- [2] Bordiga S., Lamberti C., Bonino F., Travert A., Thibault-Starzyk F., Probing zeolites by vibrational spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, p. 7262.
- [3] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Touhouat H., Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: a DFT study, *J. Catal.*, 2002, 211, p. 1.
- [4] Travert A., Vimont A., Sahibed-Dine A., Daturi M., Lavalley J.-C., Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 307, p. 98.
- [5] Vilmin F., Bazin P., Thibault-Starzyk F., Travert A., Speciation of adsorbates on surface of solids by infrared spectroscopy and chemometrics, *Anal. Chim. Acta*, 2015, 891, p. 79.
- [6] Chen J. et al., Role of citric acid in preparing highly active CoMo/ Al_2O_3 catalyst: from aqueous impregnation solution to active site formation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56, p. 14172.

Cette fiche a été réalisée par **Arnaud TRAVERT** (arnaud.travert@ensicaen.fr), **Philippe BAZIN** et **Françoise MAUGÉ**, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (Normandie Univ., ENSICAEN, UNICAEN, CNRS), Caen.

Les « Fiches catalyse » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr).