

Éliminer le polluant CO par oxydation douce

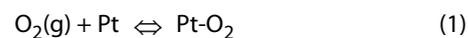
La crise du Covid-19 a remis à l'ordre du jour la qualité de l'air intérieur. En plus des risques biologiques, de nombreux composés inorganiques et organiques nocifs peuvent être présents dans des milieux confinés, dont les effets globaux sur la société sont majeurs. Un rapport de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) de 2014 [1] estimait les coûts en France de la pollution de l'air intérieur associés à la dégradation de la qualité de vie à environ 8,9 milliards d'euros par an, à la perte de productivité au travail à environ 1,5 milliard par an, et aux traitements médicaux à environ 360 millions par an.

Le monoxyde de carbone (CO) est un polluant commun de l'air intérieur ou d'habitat automobile et est associé à des intoxications accidentelles pouvant être fatales, touchant près de 3 000 personnes annuellement en France. Des expositions régulières à de faibles concentrations, sans être directement mortelles, peuvent également entraîner des pathologies graves.

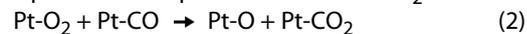
L'oxydation catalytique du CO en CO₂ par le dioxygène de l'air à température ambiante serait une méthode idéale pour éliminer ce polluant dans les milieux confinés ne nécessitant aucun apport énergétique. Des catalyseurs commerciaux « hopcalites » (à base d'oxydes de manganèse et de cuivre) sont utilisés dans des filtres de masques à gaz et pour la purification de l'air dans les sous-marins, mais ils sont désactivés par la vapeur d'eau [2].

De nombreuses études de catalyseurs hétérogènes à bases de métaux nobles (platine, palladium, rhodium) pour l'oxydation du CO ont été menées depuis les années 1970 pour mieux comprendre leur mode de fonctionnement, mais dans des conditions plus pertinentes à la dépollution automobile (catalyse trois-voies : conditions stœchiométriques, températures supérieures à 200 °C, par laquelle simultanément le CO et les hydrocarbures imbrûlés sont oxydés et les NO_x réduits). Une utilisation à température ambiante ajoute de nouveaux défis. Au niveau des mécanismes réactionnels, une partie des conclusions de ces travaux peut se ramener au principe de Sabatier [3] : l'adsorption des réactifs doit être suffisante pour favoriser l'interaction réactif-catalyseur, mais pas trop forte pour éviter un empoisonnement de la surface.

L'enthalpie d'adsorption ($\Delta_{\text{ads}}H^0$) du CO sur les nanoparticules de platine supporté sur alumine est très exothermique, de l'ordre de - 150 kJ mol⁻¹. Le taux de couverture des sites de Pt métalliques de surface par le CO est quasiment de 100 % à température ambiante, rendant donc difficile l'adsorption du co-réactif O₂. Ces phénomènes se traduisent cinétiquement sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ par un ordre de réaction apparent en CO négatif proche de - 1 (plus la pression partielle de CO est faible, plus la vitesse est grande) et un ordre de réaction en O₂ positif proche de + 1 (plus la pression partielle de O₂ est grande, plus la vitesse de réaction est grande). Une étude microcinétique détaillée et combinée avec des modélisations DFT [4] indique que l'étape cinétiquement limitante associerait une espèce O₂(ads) adsorbée associativement en quasi-équilibre avec O₂(g) sur un site Pt libre (eq. 1) qui réagirait directement avec un CO(ads) pour former le CO₂(ads) (eq. 2) :



quasi-équilibre : adsorption associative de O₂



étape cinétiquement limitante

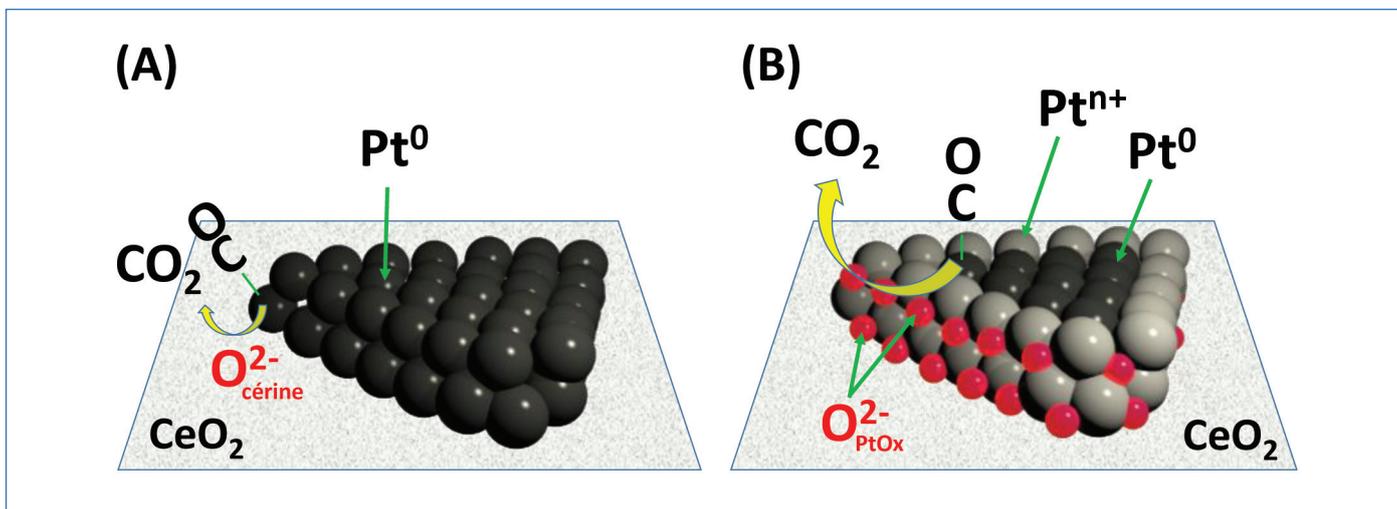
Dans ce modèle, on peut considérer que le CO(ads) assiste l'activation-dissociation du O₂. Ce modèle a été préféré à un autre modèle microcinétique [4] menant aux mêmes ordres de réaction, mais dans lequel l'adsorption associative du O₂(ads) sur un site de Pt libre serait suivie par sa dissociation en 2 O(ads) par réaction avec un deuxième site Pt libre voisin. Ce deuxième modèle est énergétiquement défavorable selon les calculs DFT et peu probable du fait de la faible concentration de sites Pt libres. En augmentant la température du catalyseur, le taux de couverture en CO(ads) diminue suffisamment pour faciliter grandement l'activation du O₂, et l'allumage (« light-off ») de la réaction d'oxydation se produit, typiquement vers 200 °C pour le Pt supporté sur alumine.

Les chercheurs en catalyse ont plus récemment développé des catalyseurs à base de métaux nobles tels que l'or et le platine supportés sur des oxydes partiellement réductibles, dits « supports redox », qui fonctionnent à température ambiante (voire même en dessous pour l'or) pour l'oxydation du CO et dont l'activité est de plus favorisée par la présence d'humidité. L'utilisation de catalyseurs soit à base d'or, soit à base d'un support redox pour le platine, permet de contourner le fort empoisonnement observé dans le cas du platine sur support traditionnel. Ces deux solutions se basent sur deux mécanismes différents.

L'adsorption du CO sur les terrasses (111) de larges particules d'or est négligeable à température ambiante. Seules les nanoparticules d'or dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre permettent une adsorption significative, grâce à une plus forte proportion de sites d'or de basse coordinance tels que les arêtes ou les coins. L'adsorption du CO sur ces sites d'or reste bien plus faible ($\Delta_{\text{ads}}H^0 > - 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) que celle sur ceux du platine, évitant ainsi l'empoisonnement de la surface du métal, même aux basses températures.

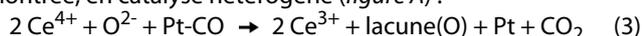
Le rôle de l'eau qui favorise la réaction d'oxydation du CO est complexe mais un des modèles les plus convaincants est celui proposé par Chandler pour l'or supporté sur TiO₂ [5] : l'eau agirait comme un cocatalyseur, qui s'adsorbe fortement sur le support à l'interface avec les nanoparticules d'or et facilite l'activation du O₂ pour former des espèces Au-OOH. Celles-ci réagiraient ensuite avec Au-CO pour former notamment l'intermédiaire de réaction Au-COOH « carboxy-hydroxyl ». Le rôle des traces d'eau résiduelle (de l'ordre du ppm) dans la réaction d'oxydation du CO a probablement été sous-estimé dans de nombreux autres travaux réalisés sur l'or ou d'autres métaux nobles. La stabilité des catalyseurs à base d'or en conditions ambiantes reste cependant encore problématique et limite leur application.

La force de l'adsorption du CO sur le platine peut être diminuée par la formation d'alliages tels que Pt-Sn, mais ceux-ci ne sont pas stables lors de la réaction, car l'étain se réoxyde facilement en SnO₂ en présence de dioxygène. La sélection d'un support redox



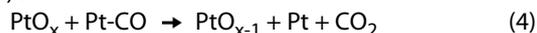
Représentation schématique des phases actives impliquées dans l'oxydation du CO à température ambiante sur Pt/CeO₂ : (A) Pt métallique portant le CO qui réagit avec un ion oxyde provenant du support et (B) provenant d'une phase oxydée de platine. Codes de couleur : Pt⁰ : noir ; Pt oxydé : gris ; O : rouge. Tous les sites de Pt⁰ sont recouverts par le CO à température ambiante, un seul CO étant représenté pour simplifier. L'étape de ré-oxydation par O₂ n'est pas représentée. La géométrie réelle des nanostructures des particules de Pt et Pt/Ptⁿ⁺ n'est pas connue.

pouvant participer directement au cycle catalytique tel que la cérine (CeO₂) permet de surmonter le fort empoisonnement du Pt à température ambiante. Le CO fortement adsorbé sur le platine réagit avec les ions oxydes de la cérine qui se réduit partiellement (éq. 3), illustrant de manière élégante une coopération entre métal et « support » [6-7], souvent suggérée, sinon démontrée, en catalyse hétérogène (figure A) :



Cinétiquement, ce mécanisme se traduit par un ordre de réaction apparent en CO positif proche de +0,3 et un ordre de réaction en O₂ positif proche de +0,5. Ces ordres sont bien différents de ceux observés pour le Pt supporté sur alumine, qui est un support non réductible, indiquant que la réaction n'est plus inhibée par le CO. Le Ce³⁺ produit est ensuite réoxydé par le dioxygène, selon un mécanisme catalytique classique dit de Mars-van Krevelen [8]. Ce modèle souligne que certains supports ont plus qu'un rôle de simple dispersant de phases métalliques et participent directement au cycle catalytique.

Nos récents travaux sur Pt/CeO₂ ont également démontré que pour une méthode de préparation et activation donnée, une fraction d'atomes de platine oxydés pouvait être présente et vicinale d'une phase métallique Pt⁰. De manière similaire à la réaction impliquant la cérine, nous avons proposé que la fraction de platine oxydée favorise l'activation/réaction de l'oxygène qui peut ensuite réagir avec le CO fortement adsorbé sur le Pt⁰ [9] (figure B) (éq. 4) :



Les ordres de réaction apparents du CO (+0,35) et O₂ (+0,19) sont fractionnaires et positifs, montrant que le mécanisme est proche de celui impliquant Pt et CeO₂. Les détails exacts des structures métal/oxyde impliquées et du mécanisme de réaction sont encore inconnus. Les proportions de platine réduit et oxydé étaient modifiées selon la composition du flux de réaction. Cet exemple montre la complexité des phénomènes catalytiques de surface, où structure et composition des phases actives sont

changeantes et nécessitent donc l'utilisation de méthodes de caractérisation *in situ* ou *operando* pour déterminer la vraie phase active [10].

En conclusion, la nature des phases actives Au et Pt (métal réduit ou/et oxydé, support réactif, cocatalyseur comme l'eau) et du mécanisme d'une réaction apparemment aussi simple que l'oxydation du CO en CO₂ reste toujours un défi pour les chercheurs travaillant avec des catalyseurs soi-disant « solides » dont les structures évoluent sous conditions réactionnelles, même à température ambiante. Ces recherches sont cependant d'intérêt car le Pt/CeO₂ semble plus actif et résistant à l'eau que le catalyseur commercial hopcalite [2] et pourraient donc fournir des catalyseurs viables pour des applications de types filtrations de masques à gaz ou épuration de milieux humides confinés sur lesquelles notre laboratoire travaille.

[1] ANSES, Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur, avril 2014, www.anses.fr/fr/system/files/AUT-Ra-CoutAirInterieurSHS2014.pdf

[2] P. Christopher *et al.*, Evaluation of platinum catalysts for naval submarine pollution control, *Appl. Catal. B: Env.*, **2017**, *203*, p. 533-540.

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Sabatier_principle

[4] M. Neurock, E. Iglesia *et al.*, Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 4498-517.

[5] B.D. Chandler *et al.*, The critical role of water at the gold-titania interface in catalytic CO oxidation, *Science*, **2014**, *345*, p. 1599-602.

[6] R. Kopelent, Catalytically active and spectator Ce³⁺ in ceria-supported metal catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 8728-31.

[7] M. Cargnello *et al.*, Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts, *Science*, **2013**, *341*, p. 771-773.

[8] D. Widmann, R.J. Behm, Dynamic surface composition in a Mars-van Krevelen type reaction: CO oxidation on Au/TiO₂, *J. Catal.*, **2018**, *357*, p. 263-273.

[9] F.C. Meunier *et al.*, Synergy between metallic and oxidized Pt sites unravelled during room temperature CO oxidation on Pt/ceria, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 3799-805.

[10] F.C. Meunier, Relevance of IR spectroscopy of adsorbed CO for the characterization of heterogeneous catalysts containing isolated atoms, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, p. 21810-823.

Cette fiche a été préparée par **Frédéric MEUNIER**, directeur de recherche, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, CNRS – Université de Lyon (fcm@ircelyon.univ-lyon1.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.