



**HAL**  
open science

## L'ACTUALITÉ CHIMIQUE N° 435

Arnaud Travert, Philippe Bazin, Françoise Maugé

► **To cite this version:**

Arnaud Travert, Philippe Bazin, Françoise Maugé. L'ACTUALITÉ CHIMIQUE N° 435. L'Actualité Chimique, 2018. hal-02345812

**HAL Id: hal-02345812**

**<https://hal.science/hal-02345812>**

Submitted on 8 Nov 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Fiche Catalyse 52

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)

# 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 produit 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. A cet égard, la technique de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR). Elle se révèle suffisamment sensible pour (i) détecter de petites quantités des sites (de l'ordre de quelques  $\mu\text{mol/g}$ ) et (ii) distinguer des sites similaires d'un point de vue structural ou chimique [1,2].

### Montage expérimental

Le dispositif typique utilisé pour ces mesures est illustré sur la Figure 1.

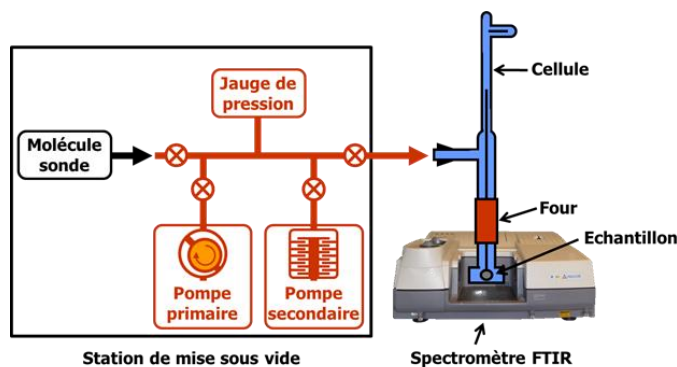


Figure 1 – Montage expérimental

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*). 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 ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) 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 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{OH})$  des groupements hydroxyles 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 O-H 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 OH) et de sa masse réduite  $\mu$  ( $\mu^{-1} = m_{\text{O}}^{-1} + m_{\text{H}}^{-1}$ ) :

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

Néanmoins, cette expression n'est valable que pour un vibreur isolé. Aussi, 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 ces fréquences sans lien évident avec la coordinence du groupement hydroxyle. Le développement des méthodes de modélisation moléculaire permet maintenant de proposer de nouvelles attributions de ces spectres  $\nu(\text{OH})$  [3].

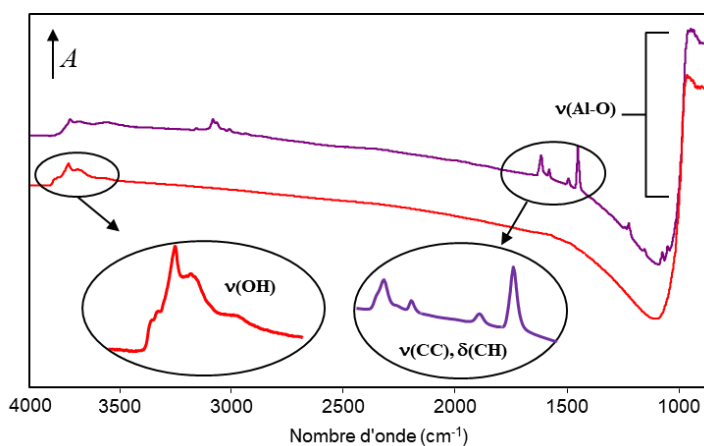


Figure 2 : Spectre d'une alumine après activation (rouge) puis adsorption de pyridine (bleu). Médaillons : zoom sur les bandes d'intérêt du catalyseur et de l'espèce adsorbée.

## Spectre IR des molécules adsorbées

Paradoxalement, c'est l'absence de bande d'absorption dû 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. Sur un catalyseur fraîchement préparé, elles peuvent par exemple 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, enfin, les espèces de surface sont délibérément introduites au cours de l'expérience dans le but de *révéler* et *titrer* les sites du catalyseur. Le choix de la molécule à adsorber, la *molécule sonde*, est dicté par la propriété chimique des sites que l'on souhaite sonder. 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. Les sites à caractère métallique, enfin, peuvent être révélés par l'emploi de monoxyde de carbone ou 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 par suite à une modification de ses fréquences de vibration. A titre d'exemple, la [Figure 2a](#) 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<sup>+</sup>) donne lieu à des bandes d'absorption spécifiques, permettant d'identifier la nature des sites de surface. Dans certains cas la fréquence est également révélatrice de la « force » du site d'adsorption. C'est le cas, par exemple, des bandes caractéristiques de la pyridine coordinée : un accroissement de l'acidité augmente le transfert d'électron de la sonde basique vers le site acide et modifie d'autant plus la fréquence de vibration caractéristique. D'autres spectres sont parfois beaucoup moins sensibles : une fois protonée, par exemple, l'espèce pyridinium PyH<sup>+</sup> est très peu sensible à son environnement. Sa détection permet donc de caractériser la présence de sites acides de Brønsted mais pas leur force.

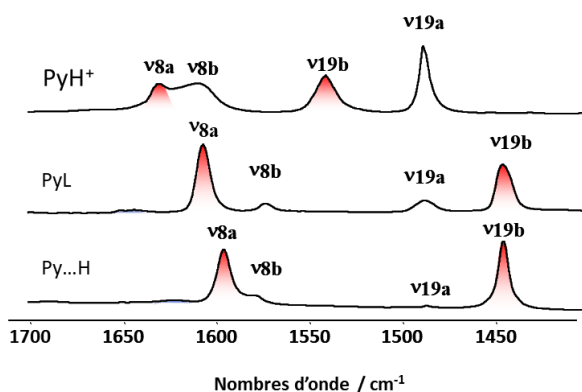


Figure 3 : Spectres caractéristiques de la pyridine adsorbée par liaison H (sur SiO<sub>2</sub>), coordination (sur ZrO<sub>2</sub>) et protonation (sur H-FAU) [4]

### 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  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption et  $n$  est 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 de calibration issues de la chimométrie [5].

#### Relations structure-activité

Une fois la nature et la concentration des sites de surface connus, pour une famille de catalyseurs donnée, on cherche souvent à établir des relations structure-activité en comparant leur activités catalytiques (idéalement la vitesse de la réaction) et le nombre de sites d'un type donné. L'obtention d'une relation linéaire entre la vitesse  $r$  et le nombre de sites est généralement considéré 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 du nombre de sites à la vitesse de réaction :

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

La Figure 4 en donne une illustration dans le cas de catalyseurs sulfures utilisés pour l'hydrotraitement de coupes pétrolières. La sonde utilisée ici, le monoxyde de carbone, permet de distinguer le support et deux grands types de sites actifs ( $MoS_2$  et  $CoMoS$ ). 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 « CoMo » 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.

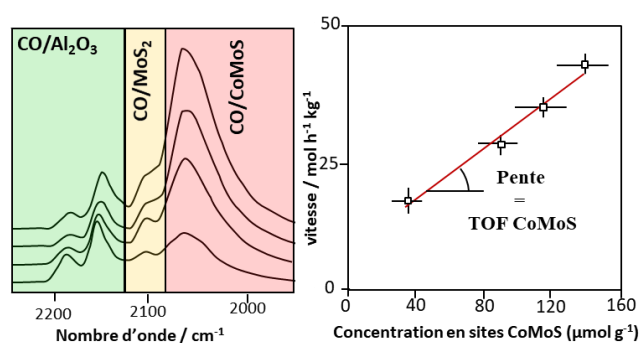


Figure 4: Spectres IR du CO adsorbé sur une série de catalyseurs CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés (partie gauche) et relation entre l'activité en hydrodésulfuration du thiophène et la concentration en sites CoMoS (partie droite).

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 dites « *operando* », mais ceci est une autre histoire...

#### Références

## Actualité Chimique 2018, vol 435, p 63-64

- [1] Vibrational Spectroscopy in the Study of Oxide (Excluding Zeolites) and Sulfide Catalysts. E. Payen, J. Grimblot, J.C. Lavalley, M. Daturi, F. Maugé in *Handbook of Vibrational Spectroscopy vol. 4* (2001), 3005-3041.
- [2] Probing zeolites by vibrational spectroscopies, S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert and F. Thibault-Starzyk, *Chem Soc. Rev.* 44 (2015) 7262-7341
- [3] Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces: A DFT Study, M.Digne, P.Sautet, P. Raybaud, P. Euzend, H.Toulhoat, *Journal of Catalysis* 211 (2002), 1-5
- [4] Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides, A. Travert, A. Vimont, A. Sahibed-Dine, M. Daturi, -C. Lavalley, *Applied Catalysis A: General* 307 (2006) 98–107
- [5] Speciation of adsorbates on surface of solids by infrared spectroscopy and chemometrics, F. Vilmin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, A. Travert, *Analytica Chimica Acta*, 891 (2015) 79-89
- [6] J. Chen, X. Wang, K.Li, J. Mi, E. Dominguez-Garcia, Y. Cao, L. Jiang, L. Oliviero, J. Li, F. Maugé, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 14172-14181