

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **28 octobre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur Yilong YAN**

Titre de la thèse : Propriétés d'hydrogénation catalytique de MXènes promus par des atomes isolés de métaux

Résumé



Les MXènes, matériaux bidimensionnels dérivés des phases MAX par élimination sélective de l'élément A (e.g. Al, Ga ou Si), présentent une large gamme de chimies et de potentielles applications catalytiques. Ces matériaux possèdent la formule chimique $M_{n+1}X_nT_x$, où M représente un métal de transition de début de série, X désigne C ou N, et T_x correspond aux groupements terminaux (e.g. -O, -OH, -F). Les catalyseurs à atomes isolés (SACs), composés d'atomes de métaux isolés sur des supports tels que les oxydes métalliques ou le carbone, présentent une efficacité atomique maximale et des propriétés électroniques remarquables par rapport aux nanocatalyseurs. Néanmoins, assurer leur stabilité reste un défi majeur. Les MXènes offrent une opportunité nouvelle d'ancrer des atomes métalliques et d'améliorer les performances catalytiques. Dans ce travail, nous avons étudié le potentiel des MXènes, en particulier les systèmes $Ti_3C_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$, comme catalyseurs à part entière ou comme supports pour la stabilisation des SACs utilisés dans des réactions d'hydrogénation. Nous avons notamment mis l'accent sur la délamination et le désempilement des MXènes pour des applications de catalyse en phase gazeuse. Diverses techniques de caractérisation, telles que STEM et XPS, ont été employées. Notre étude a commencé par une évaluation de la stabilité d'atomes isolés de Pt et de Pd sur le MXène $Ti_3C_2T_x$, en utilisant la méthodologie classique d'imprégnation humide avec des sels chlorés comme précurseurs. Tout d'abord, l'impact de la méthode de préparation du MXène (HF versus LiF-HCl) sur la structure/composition de surface et l'état de dispersion/oxydation des métaux est dévoilé. Ensuite, les performances catalytiques d'hydrogénation de ces matériaux sont présentées. Tandis que le MXène seul est inactif, les SACs

Pt/Ti₃C₂T_x, obtenus à faible teneur en métal, montrent une sélectivité en 2-butène exceptionnelle sans formation de butane, dans l'hydrogénation du butadiène, réaction ici considérée comme modèle. De plus, dans la réduction du CO₂ en CO par réaction de gaz à l'eau inverse à haute pression – un procédé d'intérêt pour la production d'énergie propre –, ces catalyseurs montrent jusqu'à 99 % de sélectivité et une activité par mole de Pt accrue par rapport à des catalyseurs de référence supportés sur oxydes. Pour améliorer davantage les performances, nous avons considéré le MXène Mo₂Ti₂C₃T_x, qui possède des propriétés d'hydrogénation intrinsèques. L'utilisation du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ a permis d'atteindre une charge en Pt plus élevée (jusqu'à 2,3 % en poids). Les SACs Pt/Mo₂Ti₂C₃T_x montrent une activité catalytique supérieure à celle du MXène nu pour l'hydrogénation du CO₂, produisant du CO et de plus petites quantités de méthane et de méthanol. Après imprégnation, les atomes isolés sont sous la forme Pt²⁺ et subissent une réduction lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique sous H₂, substituant des atomes Mo en surface ou comblant des lacunes en Mo – comme montré par EXAFS. L'ajout de platine augmente l'activité du MXène en facilitant la dissociation du dihydrogène, comment le suggèrent les calculs DFT, mais a peu d'effet sur la sélectivité du SAC. Pour étudier la stabilité thermique des catalyseurs et leur évolution en conditions de réaction, des techniques de caractérisation avancées, incluant XRD in situ, TG-DTA-MS, XAS operando, NAP-XPS et expériences isotopiques, ont été employées. Le MXène Mo₂Ti₂C₃T_x montre une haute stabilité thermique jusqu'à environ 600 °C sous flux d'argon ou d'hydrogène. À 400 °C sous H₂, une fraction des ions Mo^{IV} subissent une réduction en Mo^{III} en raison de la défonctionnalisation de la surface. À 600 °C, une stœchiométrie Mo₂Ti_{1.9}C_{2.6}O_{0.3}, déficitaire en carbone, est obtenue. La formation de structures stables par ancrage des atomes de platine dans les plans de surface riches en molybdène, se produit à des températures approchant 200 °C, et induit une stabilité élevée des SACs en conditions de réaction.

Mots-clés : Hydrogénation de CO₂, Catalyseur à atomes isolés, MXène