

## Phase Sensitive Detected XAS to study real industrial oxidation catalysts

Thèse cotutelle Université de Lille (Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UCCS) et Synchrotron SOLEIL (ligne de lumière ROCK)

Ecole Doctorale Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement (104)

**Contexte.** La caractérisation des catalyseurs hétérogènes par Spectroscopie d'Absorption X (XAS) est particulièrement adaptée pour l'étude des catalyseurs hétérogènes supportés puisqu'elle permet de déterminer la spéciation de l'atome absorbeur dans l'échantillon analysé en donnant l'accès à des paramètres structuraux : distance, nature et nombre de plus proches voisins. Néanmoins étant donné la faible section efficace d'interaction entre les rayons X et la matière, le XAS n'est pas connue pour être une technique de surface mais plutôt de volume. Ainsi la caractérisation *in situ/operando* de catalyseurs qui se présentent sous la forme de matériaux massiques, e.g. les catalyseurs hétérogènes d'oxydation partielle, par XAS est très limitée. En effet, le signal enregistré va correspondre à un signal global des espèces exposées à la surface du catalyseur, qui est le lieu de la réaction catalytique, et des espèces se trouvant dans le volume du matériau (supposé spectateur au cours de la réaction catalytique). Pour surmonter cette difficulté, nous nous proposons dans le cadre de cette thèse d'utiliser le montage développé récemment sur la ligne de lumière ROCK. Il s'agit d'un ensemble de vanes rapides permettant l'utilisation de la spectroscopie XAS en mode « modulation d'excitation ». La spectroscopie sous modulation d'excitation consiste à soumettre l'échantillon à une perturbation périodique et à enregistrer la réponse du système suite à cette excitation. Cette perturbation périodique va influencer le profil de concentration des espèces actives qu'on désire sonder (ici espèces actives exposées à la surface du catalyseur). Après un certain nombre d'excitations périodiques les espèces actives vont atteindre un régime permanent dans lequel leur concentration va osciller à la même fréquence que celle de l'excitation périodique mais avec un retard de phase. L'amplitude et le déphasage de la réponse du système dépendent à fois de la fréquence de l'excitation et des espèces actives présentes au sein de l'échantillon (*i.e.* les espèces qui sont sensibles à l'excitation). Un traitement mathématique permet de tracer les spectres non pas en fonction du temps, mais de la phase (démodulation ou phase sensitive detection : PSD) ce qui permet de s'affranchir du signal des espèces spectatrices et de ne conserver que la contribution des espèces actives (*i.e.* sensibles à l'excitation périodique).

**Méthodologie.** Nous proposons au cours de cette thèse d'étudier la corrélation entre structure et réactivité/sélectivité du catalyseur massique  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  industriel. Ce dernier est utilisé dans l'oxydation partielle du méthanol (production de formaldéhyde ou de diméthoxyméthane selon les conditions) et dans les réactions de Guerbet (formation de l'acroléine à partir d'un mélange de méthanol et d'éthanol). D'ores et déjà des expériences préliminaires ont montré que si les spectres d'absorption pour le catalyseur  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ne présentent pas de variations notables pendant les pulses, l'analyse démodulée présente des variations significatives.

La première année de la thèse va se dérouler au Synchrotron SOLEIL (ligne de lumière ROCK) et sera dédié à l'enregistrement des données aux seuils K du Fer et du Molybdène de la phase massique  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Différentes perturbations périodiques seront envisagés dans le cas de cette étude : i) un changement rapide d'atmosphère réactive (pulses d' $\text{O}_2$  et d'atmosphère saturée en méthanol ( $\text{He}/\text{CH}_3\text{OH}$ ), ii) pulses d' $\text{O}_2$  et d'atmosphère saturée en mélange réactionnel méthanol/ $\text{O}_2$  ( $\text{O}_2/\text{He}/\text{CH}_3\text{OH}$ ), iii) pulses d' $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ ). En parallèle de la spectroscopie d'absorption X les

données de spectroscopie de masse ainsi que la chromatographie en phase gazeuse seront enregistrés. Cette année aura également pour objective de familiariser le doctorant avec la spectroscopie XAS et « l'analyse classique » des spectres XAS. Au cours de cette première année, l'étudiant sera amené à faire une étude bibliographique des différentes approches utilisés dans différentes spectroscopies pour l'interprétation des spectres en mode modulation de l'excitation.

Les deux années suivantes de la thèse vont se dérouler à l'UCCS et auront pour objective principal d'aller au-delà d'une interprétation qualitative de spectres démodulés : i) détermination du nombre d'espèces présentes au cours de la séquence de perturbation et ii) isolation des spectres purs de ces espèces.

Cette première partie doit pouvoir se faire avec outils chimiométriques existants (analyse en composante principale, analyse multivariée) moyennant quelques adaptations. Il s'agira et développer une méthode d'analyse de ces spectres ainsi isolés (méthode assez proche d'une analyse EXAFS standard si les spectres purs ont été isolés de manière efficace). Une autre approche consisterait à généraliser la méthode présentée par Nachtegall et al. (J. Catal. 2013 vol. 305, p. 92) qui consiste à effectuer un affinement EXAFS sur des différences de spectres. L'applicabilité de cette méthode au cas où on serait en présence de plus de deux composantes reste cependant à démontrer.

Pour faciliter l'interprétation des modifications observées, l'étudiant va coupler ce travail de traitement de données par des calculs DFT. Ces calculs nous permettront de déterminer la nature des sites de surfaces avant et après réduction. Le calcul des spectres XANES et EXAFS des sites obtenus permettra de déterminer dans quelles régions spectrales des modifications sont attendues au cours des différentes phases de l'excitation périodique.

## **PERSONNES À CONTACTER PAR LE CANDIDAT**

Université de Lille- UCCS : Sylvain Cristol (Directeur de thèse), Asma Tougerti (Encadrante de thèse)

Email : [sylvain.cristol@univ-lille1.fr](mailto:sylvain.cristol@univ-lille1.fr)

[asma.tougerti@univ-lille1.fr](mailto:asma.tougerti@univ-lille1.fr)

Synchrotron SOLEIL : Camille La fontaine (Encadrant de thèse)

Email : [camille.lafontaine@synchrotron-soleil.fr](mailto:camille.lafontaine@synchrotron-soleil.fr)