



Relations structure-activité de la zirconite dans l'activation du CO₂

Maxime RIVIERE,¹ Mathilde IACHELLA,¹ Rémi FAVRE,¹ Nathalie TANCHOUX¹ et Hugo PETITJEAN¹

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS-Univ Montpellier-ENSCM, Montpellier, France

L'activation du CO₂ est un défi scientifique qui, une fois surmonté, ouvrirait la voie à l'utilisation du CO₂ comme réactif en C₁ faiblement toxique. Dans ce projet fondamental, nous nous concentrons sur la compréhension de l'addition nucléophile (A_N) d'alcools sur le CO₂ à l'aide d'un catalyseur hétérogène. Dans la littérature, les intermédiaires de réaction ont été mis en évidence par spectroscopie IR [1,2], mais le mécanisme catalytique n'est toujours pas clairement établi. Même pour la réaction modèle de synthèse du carbonate de diméthyle (DMC) à partir du CO₂ et du méthanol (MeOH), la recherche de relations structure-activité est rendue difficile par la faible réactivité des catalyseurs et par leur complexité d'analyse *in-situ* (ex : cérines-zircones). Sur la base d'une précédente étude [3], nous proposons ici de contribuer à l'établissement d'une telle relation en étudiant un panel de catalyseurs de ZrO₂ pure possédant des réactivités de surface différentes.

Deux familles de ZrO₂ ont été synthétisées : par reflux en présence d'urée (-UR) et par synthèse hydrothermale en autoclave (-AU). L'influence du solvant de rinçage (H₂O et ROH) ainsi que de l'étape de séchage notamment par CO₂ supercritique a été étudiée et permis d'obtenir des ZrO₂ avec des porosités et des surfaces spécifiques variées. En effet, pour une méthode de synthèse permettant d'obtenir des zircons soit 100 % monoclinique, soit 100% quadratique après calcination à 600 et 700°C, le séchage par CO₂ supercritique conduit à augmenter le volume de pores total jusqu'à 0.42 cm³.g⁻¹ (Figure 1) sans modifier la cristallinité ni le ratio de sites acido-basiques. Les sites acido-basiques de surface ont d'abord été analysés et quantifiés par désorption thermo-programmée (TPD) de CO₂ et NH₃, montrant une proportion plus importante de sites basiques sur ZrO₂ monoclinique.

La réactivité des zircons synthétisés vis-à-vis du CO₂ et du méthanol a été caractérisée par spectroscopie infrarouge *in-situ*. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence d'espèces adsorbées différemment selon la phase cristalline. Les bandes IR caractéristiques de ces espèces ont été attribuées avec l'aide des fréquences IR calculées par modélisation DFT. Par ailleurs, le suivi de la désorption par chauffage sous vide a conduit à identifier les espèces les plus stables en surface de ZrO₂ monoclinique et quadratique. Enfin, la formation d'une espèce intermédiaire dans la synthèse de DMC a été observée suite à l'adsorption successive de CO₂ puis de MeOH (et vice-versa) sur ZrO₂. Les proportions différentes des espèces selon le mode d'adsorption et la nature du catalyseur seront discutées.

Catalyseurs	S _{BET} / m ² .g ⁻¹	V _{(pores)total} / cm ³ .g ⁻¹	DRX ^[1]		Total sites acides ^[2]		Total sites basiques ^[3]	
			monoclinique / %	quadratique / %	μmol.g ⁻¹	μmol.m ⁻²	μmol.g ⁻¹	μmol.m ⁻²
ZrO ₂ -AU-600 dryH ₂ O	70	0,23	100 (8,5)	0	245	3,50	196	2,80
ZrO ₂ -AU-600- 2-PrOH-sCO ₂	82	0,49	100 (8,3)	0	230	2,80	240	2,93
ZrO ₂ -UR-700 dryH ₂ O	89	0,05	0	100 (5,4)	281	3,16	150	1,63
ZrO ₂ -UR-700- 2PrOH-sCO ₂	162	0,42	0	100 (4,7)	475	2,90	169	1,10

m-ZrO₂ (JCPDS 37-1484) et *t*-ZrO₂ (JCPDS 80-0965), entre parenthèses les tailles moyennes des cristallites à partir de l'équation de Scherrer. ^[2] mesuré par NH₃-TPD. ^[3] mesuré par CO₂-TPD.

Figure 1. Influence de la méthode de synthèse des zircons sur les propriétés texturales, après calcination à 600 et 700°C. AU : synthèse hydrothermale en autoclave, UR : reflux-urée, dryH₂O : lavage H₂O et séchage à l'étuve avant calcination, 2-PrOH-sCO₂ : lavage 2-PrOH et séchage par sCO₂.

[1] K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Fujimoto, J. Catal. 192 (2000) 355-362.

[2] K. T. Jung, A.T. Bell, J. Catal. 204 (2001) 339-347.

[3] E. Wan, A. Travert, F. Quignard, D. Tichit, N. Tanchoux, H. Petitjean, ChemCatChem 9 (2017) 2358-2365.