



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **20 octobre 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur PALENCIA RUIZ Santiago**

Titre de la thèse : « *Étude des polytypes 1T - (Co) MoS₂ pour l'hydrotreatment* »

Résumé



Malgré la forte réduction de la teneur en soufre dans les carburants fossiles au cours des dernières décennies, les réglementations environnementales sévères et les nouvelles sources de pétrole exigent toujours des catalyseurs d'hydrotraitement plus actifs et sélectifs. Pour y parvenir, une augmentation de l'activité catalytique intrinsèque des catalyseurs sulfures de métaux de transition comme MoS₂ est souhaitable. Outre la promotion du sulfure de MoS₂ par le nickel et le cobalt, d'autres voies sont possibles pour améliorer l'activité catalytique. Les cristaux de MoS₂ peuvent exister sous la forme de polytypes, avec des propriétés électroniques et optiques variables. Selon la coordination Mo-S et l'ordre d'empilement des feuillets, il est possible de trouver trois polytypes différents: 1T (tétragonal), 2H (hexagonal) et 3R (rhomboédrique). Dans les polytypes 2H et 3R, l'atome Mo présente une coordination trigonale-prismatique, tandis que pour le 1T-MoS₂, Mo se trouve dans une coordination octaédrique. De par ses propriétés métalliques, le polytype 1T est considéré comme l'un des substituts les plus prometteurs des métaux nobles en électro-catalyse. Le 1T-MoS₂ se distingue des polytypes semi-conducteurs 2H et 3R par ses sites actifs abondants situés non seulement sur les bords mais aussi sur les plans basaux comme cela a été montré dans la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène (HER). Cependant, les applications pratiques du 1T-MoS₂ sont grandement limitées par sa métastabilité. La transformation irréversible du 1T MoS₂ vers la phase thermodynamiquement stable 2H est induite par chauffage ou simplement par vieillissement. La plupart des études sur le polytype 1T se sont concentrées en électrochimie, à température ambiante, où des activités remarquables ont été signalées. Peu d'attention a été accordée aux applications de catalyse hétérogène en raison de sa métastabilité. La stabilisation du polytype 1T, le rôle du cobalt et d'autres espèces sur cette phase ainsi que les propriétés catalytiques étaient au centre de cette étude, afin d'évaluer en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrogénation (HDG), des sites métalliques avec des propriétés électroniques différentes, l'activité du plan basal pour la rupture C-S ou l'addition de H sur les liaisons insaturées ainsi que d'éventuelles nouvelles propriétés lors de l'intercalation ou de la promotion.

Dans ce travail, nous avons étudié trois type de préparations: la sulfuration-réduction du molybdate (MSR), la synthèse hydrothermale (Hyd) et solvothermale (Sol). La présence du polytype 1T-MoS₂ est obtenue grâce à l'intercalation d'espèces donneuses d'électrons telles que les métaux alcalins (MSR et Sol) et les ions

ammonium (Hyd). La présence des signatures du 1T-MoS₂ a été constatée par spectroscopies Raman et XPS ainsi que par XRD et TEM. Des propriétés électrochimiques intéressantes en HER ont été observées. En utilisant le potassium comme intercalant via la synthèse MSR, le polytype 1T-MoS₂ a été préservé en conditions d'HDS, ce qui est un résultat sans précédent. Cependant, le métal alcalin utilisé semble être situé dans la phase sulfure et a un effet d'empoisonnement pour l'activité catalytique en HDS. L'étude de l'effet du cobalt sur la phase 1T et / ou son intercalation entre les feuillets via la synthèse Sol n'a pas mis en évidence l'implication de la phase 1T dans l'activité HDS pour l'échantillon promu. Pour la réaction HDG, des températures relativement plus basses ont permis de mesurer la conversion d'oléfines.

En résumé, nous avons réussi à préparer différents solides présentant la phase 1T, avec une activité élevée en HER. De plus, nous avons réussi à préserver la phase 1T-MoS₂ dans les conditions opératoires de l'HDS. Cependant, aucune preuve d'implication de la phase 1T n'a pu être obtenue dans des réactions catalytiques hétérogènes d'hydrodésulfuration du thiophène (HDS) et d'hydrogénation du 1-pentène (HDG).

Mots clés: 1T-MoS₂ métallique, Hydrodésulfuration, Hydrogénation, réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène (HER).