

Nouvelles tendances dans la catalyse: les phases MAX et les MXènes

Iuliana M. Chirica

*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
Iuliana.bogdan@infim.ro*

Anca G. Mirea

*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
Anca.coman@infim.ro*

Stefan Neatu

*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
Stefan.neatu@infim.ro*

Florentina Neatu

*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
Florentina.neatu@infim.ro*

Mihaela M. Trandafir

*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
Mihaela.trandafir@infim.ro*

Mihaela Florea

*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
Mihaela.florea@infim.ro*

Résumé — L'utilisation de catalyseurs permet d'obtenir des réactions chimiques plus rapides et plus efficaces sur le plan énergétique. Ainsi, en raison de toutes ces propriétés intéressantes, les phases MAX et les MXènes sont des matériaux désirables et intéressants pour la catalyse. Malgré les preuves qui les recommandent comme catalyseurs, leurs propriétés catalytiques n'ont été étudiées que récemment. Ces études représentent les premiers exemples où la phase MAX et les MXènes peuvent être utilisées comme catalyseur dans des réactions d'hydrogénation chimiosélectives et dépolymérisation du PET, respectivement. Il pourrait donc s'agir du point de départ de la conception d'une nouvelle génération de catalyseurs où les propriétés catalytiques des phases MAX et MXènes peuvent être exploitées, créant ainsi de nouvelles tendances en matière de catalyse.

Mots clés — catalyse, phase MAX, MXènes, chimiosélectivité, dépolymérisation

I. INTRODUCTION

En chimie, la catalyse consiste à modifier la vitesse d'une réaction en utilisant une substance (le catalyseur) qui n'est pas consommée par la réaction. Au cours d'une réaction chimique, les liaisons entre les atomes des molécules sont rompues, réarrangées et reconstruites, recombinaison des atomes en de nouvelles molécules. Les catalyseurs rendent ce processus plus efficace en abaissant l'énergie d'activation, c'est-à-dire la barrière énergétique qui doit être franchie pour qu'une réaction chimique se produise. Par conséquent, les catalyseurs permettent aux atomes de rompre et de former plus facilement des liaisons chimiques pour produire de nouvelles combinaisons et de nouvelles substances.

L'utilisation de catalyseurs permet d'obtenir des réactions chimiques plus rapides et plus efficaces sur le plan énergétique. Les catalyseurs possèdent également une propriété essentielle, la sélectivité, qui leur permet d'orienter une réaction de manière à augmenter la quantité de produit désiré et à réduire la quantité de sous-produits indésirables. Ils peuvent produire des matériaux entièrement nouveaux avec des utilisations potentielles entièrement nouvelles.

Les agences de recherche internationales soutiennent activement la recherche fondamentale sur les catalyseurs, spécialement sur la conception de nouveaux catalyseurs et sur l'utilisation de catalyseurs pour contrôler les transformations chimiques aux niveaux moléculaire et sub-moléculaire. Le groupe de Matériaux Catalytique et Catalyseur de l'Institut de Recherche de la Physique de

Matériaux a comme objectif principal de développer de nouveaux concepts de catalyse et de nouveaux catalyseurs pour aider l'industrie à produire des carburants et des produits chimiques à partir de matières premières fossiles et renouvelables de manière plus efficace et durable. Cette recherche permet également de créer des méthodes avancées de transformation des différentes molécules en nouveaux produits, avec une valeur ajoutée.

II. LES PHASES MAX ET MXENES

Les phases MAX ($M_{n+1}AX_n$) et leurs dérivés, les MXènes ($M_{n+1}X_nT_x$), (avec $n=1-4$, M - métal de transition, A - éléments de groupe 3 ou 4 principale, X - carbone ou azote et T_x - diverses déterminations de surface, telles que -O, -OH et -F) sont une classe de matériaux relativement nouvelle qui a été découverte au cours des deux dernières décennies [1–3]. Ils nous ont impressionnés par leur multitude de propriétés physiques et chimiques. Ces matériaux parviennent à réunir deux classes de matériaux complètement différentes (céramiques et métaux) en combinant des propriétés importantes de ces deux classes, telles qu'une conductivité thermique et électrique élevée, une résistance mécanique et une faible densité. En outre, les phases MAX possèdent également une résistance aux températures élevées ou à l'oxydation. Les propriétés rapportées dans la littérature pour cette nouvelle classe de matériaux, et notamment pour les systèmes à base titane qui sont actuellement les plus étudiés, sont aussi très intéressantes, dans les domaines du stockage de l'énergie,[4] de l'optoélectronique[5] ou encore comme matériaux pour la catalyse.[6]

Une grande partie des propriétés des MXènes est influencée par la nature chimique et la localisation des groupements de surface, T_x . La présence de terminaisons oxygénées préserve la conductivité élevée même dans les milieux polaires. Ainsi, en raison de toutes ces propriétés intéressantes, les phases MAX et les MXènes sont des matériaux souhaitables et intéressants pour la catalyse, mais malgré les preuves qui les recommandent comme catalyseurs, leurs propriétés catalytiques n'ont été étudiées que récemment[7] et, heureusement, l'intérêt augmente de façon exponentielle (voir Fig. 1) et devrait croître considérablement à l'avenir.

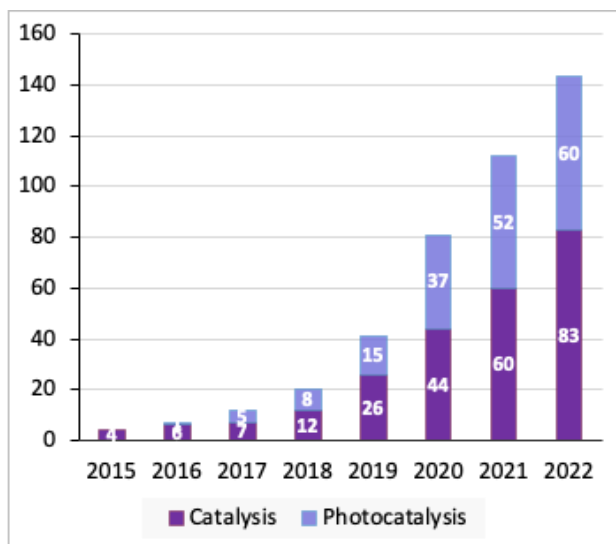


Fig. 1. Publication de MAX phase et des MXènes dans la catalyse et la photocatalyse (les données sont de <http://www.webofknowledge.com>)

Dans cette étude, nous présentons deux processus catalytiques dans lesquels on utilise les phases MAX et MXènes comme catalyseurs : i) une réaction d'hydrogénation chimiosélective et ii) une réaction de dépolymérisation.

Ainsi, une nouvelle génération de catalyseurs, phase MAX, en général, et des nanoparticules (NPs) de Pd supportées par Ti_3SiC_2 , en particulier, pour l'hydrogénation chimiosélective, dans certains cas à 100 %, du 4-nitrostyrène (4-NS) en 4-aminostyrène (4-AS) avec une fréquence de turn-over (TOF) aussi élevée que $4,7 \times 10^3 h^{-1}$, ce qui représente une augmentation d'environ 100 fois par rapport au catalyseur le plus sélectif rapporté à ce jour dans la littérature.[8]

Également, nous avons conduit la recherche pour trouver des catalyseurs hétérogènes, stables et peu coûteux qui donnent des rendements élevés en acide téréphthalique (TPA) par l'hydrolyse du polyéthylène téréphthalate (PET) et fonctionnent à des températures relatives basses.

III REACTION DE HYDROGENATION CHIMIOSELECTIVE

La réduction par l'hydrogène, H_2 , d'un seul groupe fonctionnel lorsque plusieurs fonctionnalités sont présentes dans une molécule n'est pas triviale car les forces motrices thermodynamiques peuvent devenir comparables. Une façon de résoudre ce problème a été d'utiliser des catalyseurs solides capables d'orienter sélectivement les réactions souhaitées. Un catalyseur chimiosélectif doit distinguer et interagir préférentiellement avec un groupe fonctionnel, tout en évitant la transformation des autres. Il n'existe que peu de systèmes catalytiques généralement applicables pour la réduction sélective d'un groupe nitro en présence de groupes $C=C$, $C=O$, or $C=N$. Le Pd est un métal très efficace pour l'hydrogénation des composés organiques, mais il est souvent peu sélectif.

A notre connaissance, aucune réaction d'hydrogénation n'a été rapportée jusqu'à présent où une phase MAX a été utilisée comme catalyseur ou support. Ici, nous explorons l'utilisation de phases MAX sélectionnées comme supports pour des nanoparticules de Pd, NPs, à des concentrations

extrêmement faibles, pour l'hydrogénation chimiosélective d'un composé nitro fonctionnalisé, le 4-NS. Le produit en question, le 4-AS, est une molécule plate-forme importante dans la synthèse organique pour une variété de produits agrochimiques et pharmaceutiques.[9]

Quelle que soit la composition MAX utilisée, nous avons réussi à hydrogéner le 4-NS, avec une sélectivité de 100 %, en un produit d'intérêt, à savoir le 4-AS.[8] Les faibles conversions peuvent s'expliquer, du moins en partie, par le fait que les phases MAX ont un faible taux de dissociation du H_2 , comme le montrent les expériences H_2 -TPD qui ont montré que non seulement de très faibles quantités de H_2 étaient adsorbées sur les surfaces des phases MAX, mais qu'elles se désorbaient également à des températures inférieures à 100 °C.

Le défi suivant consistait à trouver la quantité optimale de Pd nécessaire, tout en maintenant une sélectivité pour le 4-AS proche de 100 %. À cet effet, les très faibles charges de Pd suivantes ont été testées : 0,05 et 0,0005 % en poids. Les résultats catalytiques sont résumés dans le tableau 1. L'ajout de 0,05 ou 0,0005 % en poids de Pd au Ti_3SiC_2 par imprégnation a permis d'augmenter la conversion à 100 %, mais le procédé n'était plus sélectif.

Tableau 1. L'activité catalytique

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)			TOF (h^{-1})
		4-AS	4-EN	4-EA	
0.05 wt % Pd/ Ti_3SiC_2	100	0	47	53	1.4×10^2
0.0005 wt % Pd/ Ti_3SiC_2	100	0	68	32	1.1×10^3
0.0005 wt % Pd/ Ti_3SiC_2 DP	100	25	0	75	4.7×10^3
Pd/ Ti_3SiC_2 mix2	59	73	19	8	4.7×10^3
Pd/ Ti_3SiC_2 mix3	100	58	0	42	2.8×10^3

DP- déposition précipitation

Afin de préserver la sélectivité préférentielle obtenue sur Ti_3SiC_2 et de mieux contrôler la quantité de Pd, une troisième stratégie a été employée, à savoir le mélange mécanique de poudres de Ti_3SiC_2 avec celles qui étaient imprégnées de Pd (c'est-à-dire le catalyseur Pd/ Ti_3SiC_2). Un schéma de la technique de mélange mécanique est présenté dans le Figure 2 et décrit dans la section expérimentale.



Fig. 2 Schéma de la préparation mécanique des mélanges et de ses avantages

Notre stratégie pour mieux contrôler la dispersion du Pd, en utilisant un mélange mécanique, a conduit à une sélectivité de 73% (tableau 1) pour une quantité ultra-faible de Pd (130 ppm). Dans ce contexte, nous ne pouvons pas exclure la génération d'un "catalyseur à atome unique" qui pourrait à son tour, activer H_2 de manière hétérolytique, ce qui s'est avéré très efficace pour les hydrogénations

chimiosélectives [10]. En outre, Perez et al. en utilisant des calculs DFT démontrent que les atomes de Pd dispersés de manière atomique conduisent à une activité et une sélectivité élevées en raison d'une activation facile de l'hydrogène et de l'adsorption du réactif sur ces types de sites [11].

IV REACTION DE DEPOLYMERISATION

L'une des matières plastiques les plus utilisées sur le marché mondial reste le polyéthylène téréphtalate (PET), dont le taux de recyclage doit donc être amélioré. Le recyclage mécanique du PET est limité par le fait que seul le PET propre est recyclé et que le polymère obtenu est de qualité thermique, optique et mécanique inférieure [12]. Le recyclage chimique en monomères reste une alternative avantageuse aux autres méthodes, car les produits de faible poids moléculaire non seulement réintègrent le processus de polymérisation du PET, mais peuvent également être convertis en d'autres composés à valeur chimique ajoutée, qui peuvent être utilisés comme produits ou combustibles [13]. Jusqu'à récemment, la grande majorité des processus de recyclage chimique étaient principalement axés sur la pyrolyse et la solvolysse, et il existe un certain nombre d'études sur ce sujet [12]. En raison de la pression législative, les processus de recyclage catalytique ont évolué extrêmement rapidement ces dernières années [13]. Ainsi, l'hydrogénolyse, l'aminolyse, l'hydrosylation et la photocatalyse ont gagné beaucoup de terrain pour recycler les matières plastiques.

Toutefois, le recyclage chimique du PET pose certains problèmes qui doivent être résolus; ces problèmes sont liés aux sous-produits indésirables, à l'utilisation de grandes quantités de solvants, aux coûts élevés de séparation et de purification des mélanges de produits de réaction, à la consommation d'énergie (nécessité d'utiliser des températures élevées) et, dans le cas des processus catalytiques homogènes, à la séparation du catalyseur du mélange réactionnel [14].

Cette étude vise à développer un catalyseur hétérogène acide qui produit du TPA à la suite d'une réaction de dépolymérisation du PET. Parmi les matériaux récemment découverts, les MXènes, une nouvelle famille de carbures-nitrures métalliques bidimensionnels (2D), avec des structures semblables à celles du graphène, ont attiré notre attention. Une approche potentiellement utile pour contrôler l'activité catalytique des MXènes consiste à manipuler leur chimie de surface. Par conséquent, pour relever ce défi, nous avons développé dans cette étude des catalyseurs acides solides en modifiant la surface du MXène avec une partie acide pour obtenir un MXène modifié par -SO₃H capable de dépolymériser le PET par hydrolyse. Pour l'ajout de groupes sulfoniques à la surface du Ti₃C₂T_x, on a eu recours à la sulfonation avec un sel d'aryldiazonium obtenu à partir de l'acide sulfanilique. La déposition du groupe acide sulfonique a été mise en évidence par des différentes techniques de caractérisation, comme le TEM, XPS Raman et DRIFT.

L'activité catalytique des matériaux Ti₃C₂T_x-SO₃H-x a été évaluée dans l'hydrolyse du PET en étudiant les principaux facteurs d'influence (tableau 2), tels que le temps de réaction (4-24 h), la température de réaction (120-180 °C) et la pression de réaction (0,1-1 MPa), ainsi que la

stabilité des catalyseurs. L'abaissement de la température de réaction est un objectif important pour l'industrie, étant donné que l'hydrolyse du PET est une réaction endothermique.

Comme prévu, la sulfonation du MXène a considérablement augmenté le taux de la dépolymérisation du PET (tableau 2).

Les résultats présentés dans le tableau 1 permettent de conclure que les conditions optimales de réaction sont les suivantes : durée de 24 h à 180 °C et 0,06 g de catalyseur.

Tableau 2. Influence des paramètres de réaction sur Ti₃C₂T_x-SO₃H (0,02 g, 0,1 g de PET et 10 ml d'eau).

Polymer	Catalyst	Temp (°C)	Yield (%)
PET (bottle)	Ti ₃ C ₂ T _x	180	0
PET (bottle)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-1	180	56
PET (bottle)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-3	180	66
PET (bottle)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-5	180	72
PET (bottle)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-5	170	44
PET (bottle)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-5	160	0
PET (green)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-3	180	37
PET (shirt)	Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H-3	180	31

La diminution de la température de dépolymérisation du PET est une étape importante dans le processus de transfert de l'industrialisation. Une température plus basse peut se traduire par une pression plus basse, c'est pourquoi nous avons vérifié l'effet de la température sur la dépolymérisation du PET en utilisant comme catalyseur Ti₃C₂T_x-SO₃H-5. L'abaissement de la température à 20 °C a donné un catalyseur inactif, tandis que l'application de la température à 170 °C a donné des résultats significatifs (44 % de rendement TPA) sur la dépolymérisation du PET (tableau 2). Il s'agit d'un résultat important si l'on tient compte du fait que les groupes d'acide sulfonique peuvent être augmentés davantage, ce qui améliore le rendement en conséquence.

V CONCLUSIONS

En conclusion, nous montrons ici que les phases MAX sont sélectives dans la conversion du 4-NS en 4-AS, mais que les conversions sont faibles. En utilisant de très faibles quantités de Pd, nous avons pu maintenir une sélectivité très élevée et augmenter simultanément la conversion grâce à l'activation hétérolytique de H₂ et/ou à la génération de catalyseurs actifs à un seul atome. Avec une charge optimale de Pd très bien dispersé de 130 ppm, nous avons obtenu une conversion de 100% avec une sélectivité de 93% du 4-NS en 4-AS ; des charges de Pd plus élevées entraînent une perte de sélectivité. Également, les matériaux développés à base de MXènes se caractérisent par une acidité et une efficacité élevée en tant que catalyseurs pour la dépolymérisation du PET.

Ces études représentent les premiers exemples où la phase MAX sélectionnée et les MXènes peuvent être utilisés comme catalyseur dans des réactions d'hydrogénation chimiosélectives et de dépolymérisation du PET, respectivement. Il pourrait donc s'agir du point de

départ de la conception d'une nouvelle génération de catalyseurs où les propriétés catalytiques des phases MAX et MXènes peuvent être exploitées, créant ainsi de nouvelles tendances en matière de catalyse.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Ministère de la Recherche, de l'Innovation et de la Numérisation, CNCS - UEFISCDI pour leur soutien financier à travers le projet no. PN-III-P4-ID-ERC-2021-0007 et le Programme NUCLEU 2023-2026 (contrat PC3-PN23080303).

REFERENCES

- [1.] M. W. Barsoum, "The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1, pp. 201–281, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6).
- [2.] M. Naguib *et al.*, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [3.] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. Wiley-VCH Verlag, 2013.
- [4.] M. Naguib *et al.*, "Synthesis of a new nanocrystalline titanium aluminum fluoride phase by reaction of Ti₂AlC with hydrofluoric acid," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 8, pp. 1493–1499, 2011, doi: [10.1039/C1RA00390A](https://doi.org/10.1039/C1RA00390A).
- [5.] J. Halim *et al.*, "Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 2374–2381, Apr. 2014, doi: [10.1021/cm500641a](https://doi.org/10.1021/cm500641a).
- [6.] X. Xie, S. Chen, W. Ding, Y. Nie, and Z. Wei, "An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional Ti₃C₂X₂ (X = OH, F) nanosheets for oxygen reduction reaction," *Chem. Commun.*, vol. 49, p. 10112, 2013.
- [7.] W. H. K. Ng *et al.*, "The Ti₃AlC₂ MAX Phase as an Efficient Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of n-Butane," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 6, pp. 1485–1490, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201702196>.
- [8.] M. M. Trandafir *et al.*, "Highly Efficient Ultralow Pd Loading Supported on MAX Phases for Chemoselective Hydrogenation," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 10, pp. 5899–5908, Apr. 2020, doi: [10.1021/acscatal.0c00082](https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00082).
- [9.] H.-U. Blaser, "A Golden Boost to an Old Reaction," *Science (80-.)*, vol. 313, no. 5785, pp. 312–313, Jul. 2006, doi: [10.1126/science.1131574](https://doi.org/10.1126/science.1131574).
- [10.] L. Zhang, M. Zhou, A. Wang, and T. Zhang, "Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 683–733, Jan. 2020, doi: [10.1021/acs.chemrev.9b00230](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00230).
- [11.] G. Vilé *et al.*, "A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 54, p. 11265, 2015.
- [12.] I. Vollmer *et al.*, "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 36, pp. 15402–15423, 2020.
- [13.] X. Chen, Y. Wang, and L. Zhang, "Recent Progress in the Chemical Upcycling of Plastic Wastes," *ChemSusChem*, vol. 14, no. 19, pp. 4137–4151, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.202100868>.
- [14.] E. Barnard, J. J. Rubio Arias, and W. Thielemans, "Chemolytic depolymerisation of PET: a review," *Green Chem.*, vol. 23, no. 11, pp. 3765–3789, 2021, doi: [10.1039/D1GC00887K](https://doi.org/10.1039/D1GC00887K).