



Étude des carbures de molybdène en deux dimensions en vue d'applications catalytiques

Mémoire

Carole-Anne Fortin

Maîtrise en chimie - avec mémoire
Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

Étude des carbures de molybdène en deux dimensions en vue d'applications catalytiques

Mémoire

Carole-Anne Fortin

Sous la direction de :

Peter H. McBreen, directeur de recherche

Résumé

L'utilisation de la biomasse comme source d'énergie renouvelable intéresse grandement les chercheurs depuis quelques années. Celle-ci est également très prometteuse pour l'industrie chimique qui peut transformer facilement les résidus de matière cellulosiques (riches en xyloses) en furfural. À partir de ce dernier, il est possible de synthétiser des produits utilisables dans divers domaines, tels les biocarburants, l'industrie chimique et les herbicides. Cependant, le coût élevé des catalyseurs de métaux nobles, essentiels pour obtenir ce type de produits, réduit l'intérêt pour l'utilisation de cette biomasse.

Les présents travaux portent sur la caractérisation d'une alternative moins coûteuse, soit les carbures de métaux de transition (TMCs), particulièrement les carbures de molybdène de forme α -Mo₂C bidimensionnels. Ceux-ci sont très intéressants, particulièrement pour leurs propriétés catalytiques, qui sont similaires à ceux des métaux nobles (Pt, Pd). À l'heure actuelle, très peu d'informations sur ceux-ci sont disponibles, dans la littérature, ce qui limite leur utilisation.

Le but principal de ce projet est d'étudier les propriétés de surface des α -Mo₂C en 2D sur un substrat de cuivre, en vue de leur utilisation en catalyse hétérogène. Par exemple, un catalyseur de α -Mo₂C peut être utilisé pour éliminer sélectivement l'oxygène ou pour faire des réactions d'hydrogénations, pour produire des composés d'intérêt de manière beaucoup plus respectueuse pour l'environnement et à faible coût. Diverses techniques de nettoyage sur les échantillons de α -Mo₂C/Cu ont été tentées. De plus, les résultats de l'adsorption de plusieurs réactifs, sur la surface de α -Mo₂C/Cu, sont présentés afin d'étudier l'interaction réactifs/surfaces. Des résultats avec, entre autres, le furfural sont présentés.

Abstract

In recent years, researchers have been very interested in the use of renewable energies, mainly those from biomass. This is very promising for the chemical industry, which in two easy steps can transform cellulosic material residues (rich in xylose) into furfural. From furfural, it is possible to synthesize products applicable in various fields, such as biofuels, chemical industry or herbicides. However, the high cost of noble metal catalysts essential, to obtain products of interest, reduces the use of this biomass.

In the present case, the work focusses on the characterization of a less expensive alternative, namely transition metal carbides (TMCs), particularly two-dimensional molybdenum carbides (α -Mo₂C). These are very promising because of their ability to combine both the properties of transition metals and those of ceramics. They also have catalytic properties similar to those of noble metals, such as platinum and palladium in heterogeneous catalysis. At present, very little information is available in the literature, which limits this alternative.

The main goal of this project is studying the surface properties of α -Mo₂C 2D crystallites on a copper substrate, with a view to their use in heterogeneous catalysis. For example, an α -Mo₂C catalyst can be used to selectively remove oxygen or to perform hydrogenation reactions, which is a greener and low-cost method, to produce compounds of interest. Various techniques for cleaning samples of α -Mo₂C/Cu were attempted. In addition, the results of several reactants adsorbed on α -Mo₂C/Cu are presented in order to probe the reactivity of the 2D samples. One particularly interesting molecule studied is furfural, a major product of biomass.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Table des figures	vii
Liste des abréviations.....	xi
Remerciement.....	xiii
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Théorie sur l'activité catalytique des carbures de molybdène	3
1.1. Activité catalytique des métaux de transition nobles de la famille VIII	3
1.2. Carbures de métaux de transition (TMCs)	5
1.2.1. Structure et caractérisation	6
1.3. Carbure de molybdène en deux dimensions	8
1.3.1. Synthèse.....	8
1.4. Objectif	13
Chapitre 2 : Matières résiduelles issues de la biomasse.....	14
2.1. Furfural	17
2.2. Produits à valeur ajoutée	18
2.2.1. Réaction d'hydrogénation de la biomasse.....	18
2.2.2. Réactions de désoxygénation et d'hydrodésoxygénation (HDO) de la biomasse	19
Chapitre 3 : Méthode expérimentale	21
3.1. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	21
3.1.1. Fonctionnement d'un spectromètre XPS	21
3.1.2. Méthodologie	27
3.1.3. Préparation d'un échantillon.....	28
3.2. Préparation du furfural	30
3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	30
Chapitre 4 : Techniques de nettoyage et caractérisation des carbures de molybdène	31
4.1. Traitement typique de surface	33
4.1.1. Chauffage sous vide.....	34
4.1.2. Nettoyage en utilisant l'oxygène	35
4.1.2.1. Faible concentration d'oxygène	35
4.1.2.2. Forte concentration d'oxygène	40

4.1.3. Décapage ionique	42
Chapitre 5 : Le furfural.....	45
5.1. Adsorption du furfural	45
5.2. Étude en fonction de la température.....	49
5.2.1. Chauffage de l'échantillon seul	49
5.2.2. Chauffage en présence de furfural	52
Chapitre 6 : Test d'adsorption sur les carbures de molybdène.....	59
6.1. Oxygène moléculaire (O ₂).....	59
6.2. Monoxyde de carbone (CO)	62
6.3. Cyclopentanone (CPO)	64
6.4. Trifluoroacétophenone (TFAP)	67
6.5. Benzaldéhyde	70
Conclusion et perspective	72
Références	74

Table des figures

Figure 1: Diagramme montrant les éléments en fonction de leur abondance relative en comparaison au silicium [14]	4
Figure 2: Schématisation du processus apportant les propriétés catalytiques similaires à ceux des TMCs	6
Figure 3: Schématisation de l' α - Mo_2C vue de côté (gauche) et de la vue de haut (droite) (Rouge : Mo ; Jaune : C)	7
Figure 4: Structure cristalline hexagonale compacte (hcp) de l' α - Mo_2C	8
Figure 5: Schéma du montage de déposition chimique en phase vapeur (CVD) à l'intérieur d'un four [29]	9
Figure 6: Schématisation des chemins menant à la formation de carbure de molybdène bidimensionnel à la surface du substrat de cuivre (a) et à la formation des carbures de molybdène sur le graphène (b) [29]	10
Figure 7: Image de microscopie optique en réflexion des différentes géométries des cristaux 2D du α - Mo_2C sur le Cu [10]	11
Figure 8: Image de microscopie optique des cristaux 2D- α - Mo_2C sur le Cu	12
Figure 9: a) Image de microscopie à force atomique d'un cristal de α - Mo_2C sur le cuivre b) Profil AFM d'un cristal de α - Mo_2C . [10]	13
Figure 10: Exemple d'étapes de synthèse pour obtenir le furfural en partant de la biomasse	15
Figure 11: Plusieurs exemples de la synthèse des produits à valeur ajoutée en partant du furfural	16
Figure 12: Schématisation d'un spectromètre XPS, où les principales composantes sont identifiées.	22
Figure 13 : Schématisation du processus de photo-ionisation	23
Figure 14 : Schématisation de la profondeur d'analyse pour un échantillon de cuivre ($E_{\text{cin}} : 557 \text{ eV} ; 2,5\lambda$) en fonction de l'angle par rapport à la normale	25
Figure 15: a) Représentation du polymère de cellulose b) Spectre XPS ($\text{C}1\text{s}$, $\theta = 0^\circ$, TP)) de la cellulose	26
Figure 16: Photo de l'instrument XPS	28
Figure 17: Image SEM d'un échantillon de α - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$	30

Figure 18: Échantillon typique du 2D-Mo ₂ C/Cu utilisé pour nos études. L'échantillon est soudé sur un porte-échantillon XPS d'acier inoxydable	32
Figure 19: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu tel que reçu de la part du groupe de recherche du Pr. Ren	33
Figure 20: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après un léger chauffage sous vide (< 373 K) dans la chambre du STM, puis transféré à l'ambient pour analyser en XPS.	35
Figure 21: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après le traitement sous un flux d'argon (>1 atm., 70 SCCM, 673K, 60 min, >1ppm O ₂ et > 3 ppm H ₂)	36
Figure 22: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après le traitement sous un flux d'argon (573K, 60 min, >1ppm O ₂ et > 3 ppm H ₂ , 70 SCCM)	37
Figure 23: Spectres Raman du α -Mo ₂ C a) avant et b) après le chauffage sous vide jusqu'à environ 373 K en sous vide.....	39
Figure 24: Spectres XPS général du α -Mo ₂ C/Cu a) avant traitement et b) après traitement (70 SCCM, 673K, 60 min, 2% O ₂ /Ar)	41
Figure 25: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après le décapage ionique (Ar ⁺ , 4 mA, 2 keV)	43
Figure 26: Spectre XPS (Mo3d, $\theta = 0^\circ$, TP) a) avant et b) après le décapage ionique	44
Figure 27: Spectres XPS du furfural adsorbé sur du α -Mo ₂ C/Cu à TP pris à un angle d'analyse de 75°. (a) spectre C(1s); (b) spectre O(1s)	46
Figure 28: Schématisation de trois configurations d'adsorption plausibles du furfural sur une surface de Mo ₂ C: (a) η_1 (CO), b) η_2 (C, O) et c) groupement alkylidène résultant de la chimisorption impliquant une désoxygénation sélective.....	47
Figure 29: Spectres XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$) du α -Mo ₂ C/Cu seul seule (avant l'adsorption du furfural) à température pièce (rouge) et à 773 K (bleu)	50
Figure 30: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$) du α -Mo ₂ C/Cu seul (avant l'adsorption du furfural) à 773 K.....	51
Figure 31: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$) du carbure de molybdène/Cu seul (avant l'adsorption du furfural) à température pièce (rouge) et à 773 K (bleu)	51

Figure 32: Spectres XPS (Mo3d, $\theta = 75^\circ$) du carbure de molybdène/Cu seul (avant l'adsorption du furfural) à température pièce (rouge) et à 773K (bleu)	52
Figure 33: Spectres XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$) du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu en fonction de la température	54
Figure 34: Spectres XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$), du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu à a) 297 K b) 373 K c) 573 K et d) 773 K	55
Figure 35: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu pris en fonction de la température	56
Figure 36: Spectres O1s du furfural/ α -Mo ₂ C/Cu à différentes températures : a) 297 K b) 373 K c) 473 K d) 573 K e) 673 K f) 773 K	57
Figure 37: Spectres XPS (Mo3d, $\theta = 75^\circ$) du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu en fonction de la température	58
Figure 38: Schématisation des structures du a) Cyclopentanone, b) Trifluoroacétophénone et c) Benzaldéhyde	59
Figure 39: Spectre XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après l'adsorption de l'O ₂ à 100L.....	61
Figure 40: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du O ₂ à 100L.....	62
Figure 41: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du CO à 100L.....	64
Figure 42: Réaction du cyclopentanone sur une surface de molybdène menant à la formation d'un groupement oxo-métal [51]	65
Figure 43: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après l'adsorption du CPO	66
Figure 44: Schématisation de la formation d'un oxo-métal avec le CPO	66
Figure 45 : Spectre XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après l'adsorption du CPO	67
Figure 46: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après l'adsorption du TFAP.....	68
Figure 47: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du TFAP	69

Figure 48: Spectre XPS (F1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après l'adsorption du TFAP	69
Figure 49: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu après l'adsorption du benzaldéhyde	71
Figure 50: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo ₂ C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du benzaldéhyde	71

Liste des abréviations

2D	Deux dimensions
2MF	2-Méthylfurane
2MTHF	2-Méthyltétrahydrofurane
Å	Ångström
AFM	Microscopie à force atomique
CPO	Cyclopentanone
CVD	Déposition chimique en phase vapeur
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
DOS	Densité d'état électronique
E_c	Énergie cinétique
E_L	Énergie de liaison
ESCA	Spectroscopie d'électrons pour analyse chimique
FET	Transistor à effet de champs
HCP	Hexagonal compact
HDO	Hydrodésoxygénation
HER	Réaction d'évolution de l'hydrogène
HREELS	Spectroscopie à perte d'électron haute résolution
K	Kelvin
keV	kilo électron-volt
L	Langmuir
mA	milliAmpère
MEB	Microscopie électronique à balayage
min	Minute
mm	Micromètre
ms	Milliseconde
MS-MS	Double spectromètre de masse
nm	Nanomètre
OER	Réactions d'oxydoréduction
ORR	Réactions de réduction d'oxygène
ppm	Partie par million
RAIRS	Spectroscopie à absorption réflexion en Infra-rouge
STM	Microscopie à effet tunnel
TFAP	Trifluoroacétophénone
THFA	Alcool tétrahydrofurfurylique
TMC	Carbure de métaux de transition
TMD	Métaux de transition dichalcogénide
TP	Température de la pièce
TP-XPS	Spectrométrie de photoélectrons à rayon X à température programmable
TPD	Désorption thermique programmable
UHV	Ultra haut vide
V	Volt
XPS	Spectrométrie de photoélectrons à rayons X
η	État
θ	Angle d'émission
λ	Libre parcours moyen

“A smooth sea never made a skilled sailor.”

— Franklin D. Roosevelt.

Remerciement

J'aimerais prendre le temps de remercier Peter, autant comme directeur de recherche, qu'en tant qu'humain. Merci pour ta patience tout au long de ma maîtrise. Tu m'as donné ma première chance en recherche, lorsque j'étais au BAC, et je te serai toujours reconnaissante de m'avoir donné la possibilité de travailler au sein de ton laboratoire. Un gros merci à J-C et Yi de m'avoir permis d'apprendre de vous et de m'avoir donné le goût de faire des études graduées lorsque j'ai eu la chance d'être votre stagiaire.

Alain, merci de m'avoir aidée et de m'avoir permis d'apprendre de ton expertise avec le XPS. Jamais je ne pourrai être une experte comme toi, même avec des années d'expérience. Tu as toujours été présent pour répondre à mes questions et partager ta passion du XPS avec moi.

J'aimerais aussi remercier les membres du laboratoire Ritcey, qui a été mon laboratoire d'adoption tout au long de ma maîtrise... Principalement MP, Ben et Ben de m'avoir motivé et pour toutes les discussions utiles ou non... et pour mon café matinal et journalier ! Quelle bonne source de motivation liquide.

My, R., Stick, les filles du BAC, le labo Larivière, de m'avoir écouté me plaindre (trop souvent) et de m'avoir supporté. Max, tu es probablement la seule personne qui va avoir lu mon mémoire par choix (et non par obligation) en ne connaissant rien à la chimie. Merci de toujours m'encourager dans mes plans de con, dont celui de partir pour les grands champs canadiens. Merci à ma famille et mes amis, qui ne comprennent absolument pas encore ce que j'ai fait de mes deux dernières années à l'exception de laver des petites couches et briser des échantillons.

Merci aux départements, aux techniciens en informatique (qui m'ont sauvé trop souvent la vie avec mon ordi) et aux autres membres du labo.

Introduction

En 2004, il a été possible d'isoler pour la première fois une monocouche de graphite pour former le premier matériau sous forme de monocouche: le graphène. [1] Depuis ce jour, les matériaux bidimensionnels, une nouvelle famille de composés, sont devenus un domaine d'intérêt majeur pour les chercheurs, autant en science qu'en ingénierie des matériaux. [2] De cette famille, on compte tous les matériaux ayant une épaisseur allant jusqu'à dix nanomètres. [3,4] Les recherches portant sur les matériaux bidimensionnels ont été grandissantes dans la dernière décennie. Leurs propriétés uniques et leur très grande surface spécifique font d'eux des matériaux exceptionnels dans diverses applications, que ce soit pour leurs propriétés optiques, thermiques, mécaniques ou, dans la plupart des cas, électroniques. [5-7] Les propriétés exceptionnelles de cette classe de composés peuvent être démontrées par le fait que seulement six ans après la découverte du graphène, ses découvreurs Andre Geim et Konstantin Novoselov se sont mérités le prix Nobel de physique, en 2010. Le graphène est très prometteur dans la fabrication d'une nouvelle génération de transistor (FET) ultrarapide. [8-9]

En plus du graphène, d'autres types de matériaux 2D ont été découverts et largement étudiés dans les dernières années, notamment le silicène, la famille des monocouches de métaux de transition dichalcogénide (TMDs), les phosphores noirs, les oxydes métalliques en deux dimensions, de même que la classe des MXènes. [4,10,11] Ces derniers sont composés de métaux de transition des premières familles (M), d'un groupement carbure ou nitrure (X), ainsi qu'un groupement fonctionnel, tel l'hydroxyle, le fluorure ou l'oxygène (ènes), qui est lié à la surface. [6] Les carbures de métaux de transition bidimensionnels en font également partie, mais peu d'études ont été effectuées sur ceux-ci. [10,11] Leur potentiel d'application et leurs propriétés font d'eux une classe de matériaux très prometteuse en raison de leur capacité à jumeler, à la fois, les propriétés des métaux de transition et ceux des céramiques traditionnelles. [12] Celle-ci peut avoir des

domaines d'applications beaucoup plus larges que seulement l'électronique. Dans le cas présent, l'intérêt principal est de vouloir étudier les limites de ces matériaux 2D afin d'en apprendre davantage sur les propriétés catalytiques soupçonnées de ce type de composés.

Chapitre 1 : Théorie sur l'activité catalytique des carbures de molybdène

1.1. Activité catalytique des métaux de transition nobles de la famille VIII

Les métaux de transitions sont souvent utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques. En effet, ceux-ci, dits nobles, sont des catalyseurs exceptionnels (Pt, Pd, Rh, Ir), principalement pour les réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation.

Par contre, les métaux nobles présentent le désavantage d'être extrêmement dispendieux en raison de leur faible abondance relative. La figure 1 présente l'abondance naturelle des éléments du tableau périodique en fonction de leur numéro atomique. À noter que les métaux nobles (en violet) se trouvent principalement dans la zone en jaune, soit les métaux les plus rares. Beaucoup de recherches sont en cours afin d'essayer de trouver des catalyseurs aussi efficaces, mais moins coûteux que les traditionnels métaux de transition nobles. La recherche portant sur le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes, avec des métaux abordables, n'a jamais été aussi populaire qu'aujourd'hui. [13]

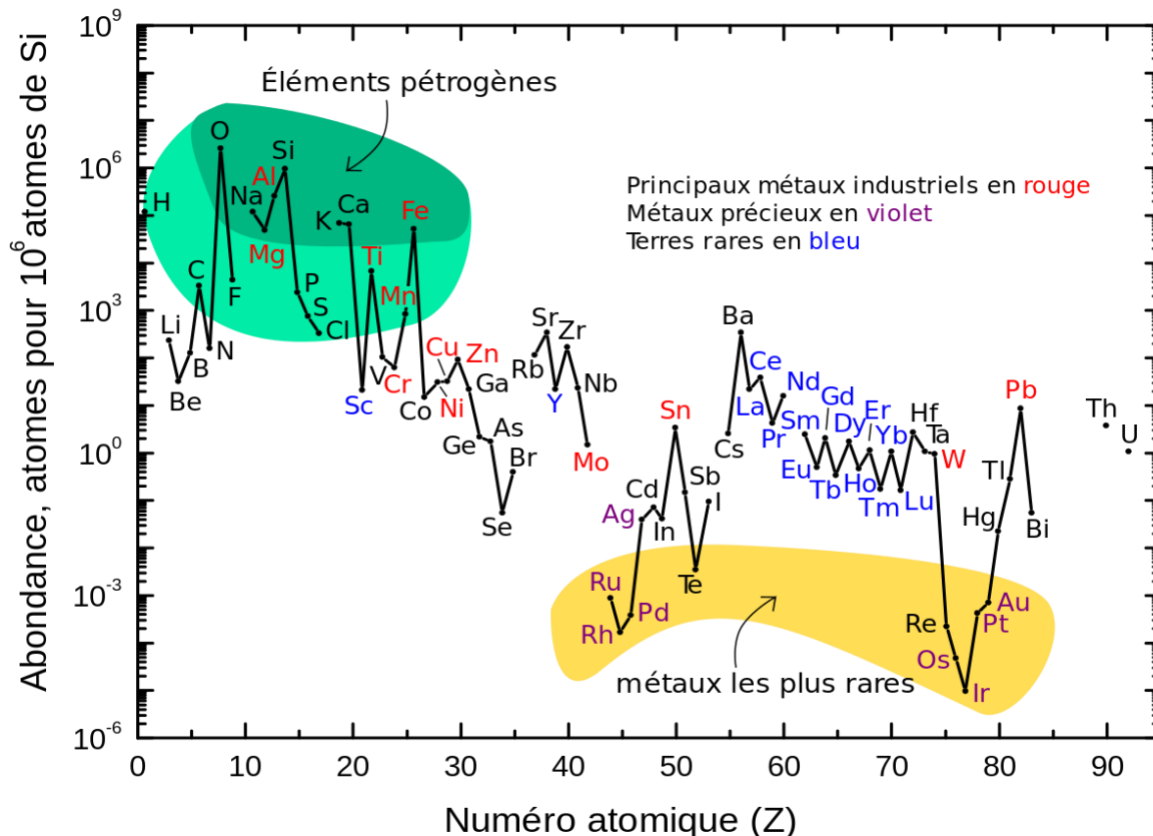


Figure 1: Diagramme montrant les éléments en fonction de leur abondance relative en comparaison au silicium [14]

L'une des principales sources d'hydrogène disponible est l'eau. Pour produire de l'hydrogène, le craquage de l'eau se veut une méthode efficace, autant en ce qui concerne les coûts énergétiques que ceux environnementaux. Pour ce faire, plusieurs méthodes existent. La principale est celle d'électrisation, utilisant des systèmes électrocatalytiques qui se veulent très efficaces. Par contre, celles-ci nécessitent normalement l'utilisation de métaux nobles comme le platine. Il est primordial de remplacer ce type de catalyseur par des matériaux bon marché et abondants pour pouvoir rentabiliser cette source d'énergie verte, afin qu'elle soit viable. Cela pourrait être le cas avec les carbures de molybdène. [15] Chen *et al.* ont effectué beaucoup d'études sur le potentiel des carbures de tungstène, ayant des propriétés très similaires aux carbures de molybdène, pour les réactions d'évolution de l'hydrogène (HER). [13,15-17] En effet, ceux-ci sont reconnus pour

avoir une bonne stabilité, même en milieu acide, en plus d'être suffisamment actifs pour être considérés comme des électro-catalyseurs.

1.2. Carbures de métaux de transition (TMCs)

En catalyse hétérogène, une option souvent proposée, pour remplacer les métaux nobles, est d'utiliser les carbures de métaux de transition (TMCs) des familles IV à VI. Ceux-ci présentent des activités catalytiques comparables, ou même supérieures à ceux des métaux nobles. [10,18] La formation de carbures avec un métal de transition des familles IV à VI, dont fait partie le molybdène, modifie la bande d de ce métal. Cela modifie alors sa structure électronique, et donc ses propriétés catalytiques, les rendant ainsi similaires à ceux des métaux nobles des familles VIII à X tels le platine et le palladium. D'ailleurs, ils sont beaucoup plus accessibles en raison de leurs plus grandes abondances naturelles et de leurs faibles coûts (figure 1). [19,20]

La présence de carbone dans la formation de TMCs augmente la distance métal-métal, ce qui entraîne alors la contraction des bandes d métalliques. La contraction de celles-ci augmenterait alors la densité d'états électroniques (DOS) [21, 22], près du niveau de Fermi, par rapport aux métaux de transition seuls, les rendant comparables à ceux des métaux nobles. [19,23] Cela est illustré à la figure 2. Les TMCs peuvent donc être utilisés dans plusieurs types de réactions catalytiques, en plus d'avoir potentiellement une bonne sélectivité. En effet, les TMCs peuvent alors agir comme catalyseur de prétraitement, favorisant la désazotation et la désulfuration. Pour les raffineries et le secteur automobile, cela est encore plus avantageux, car ils doivent répondre à des normes économiques et environnementales, dont la diminution de la quantité des rejets de soufre annuel. [24]

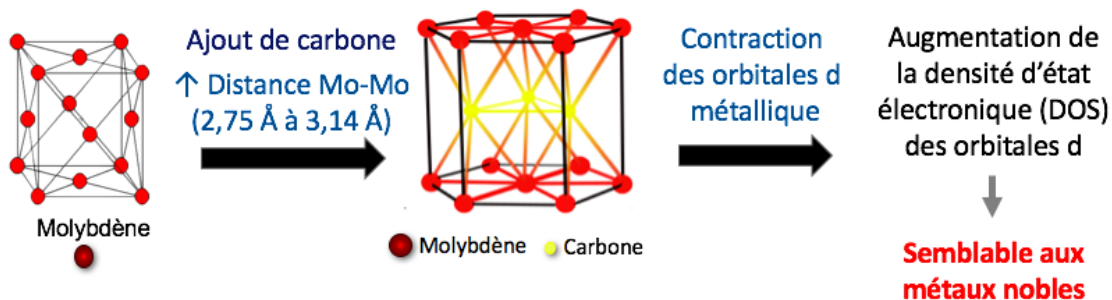


Figure 2: Schématisation du processus apportant les propriétés catalytiques similaires à ceux des TMCs

Les premières recherches portant sur ces carbures de métaux de transition datent du début des années 1960 par Trasatti, qui envisageait les propriétés catalytiques et l'intérêt des TMCs. [25] De plus, Levy et Boudart ont été les premiers à démontrer l'activité catalytique des carbures de tungstène pour divers types de réaction. [26]

1.2.1. Structure et caractérisation

Il existe trois structures stables, à conditions ambiantes, pour les carbures de molybdène, soit deux structures principales (alpha et bêta) pour le carbure de molybdène de type Mo_2C , et une pour le MoC (gamma). Maintes publications datant du début des années 2000 interchangent la nomenclature des deux structures cristallines du Mo_2C . [27] Pour éviter beaucoup de confusion, le *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS) a établi, en 2004, une convention pour nommer alpha, bêta et gamma, respectivement la forme hexagonale compacte (hcp) du Mo_2C , la forme orthorhombique du Mo_2C et celle hexagonale du MoC . [27] Par contre, beaucoup de chercheurs mélangent encore les deux appellations, il est donc important d'associer le bon nom avec la structure cristalline.

La forme la plus étudiée est la bêta- Mo_2C en raison de sa structure bien déterminée, où les atomes de molybdène sont empilés dans une structure hcp, mais avec une symétrie orthorhombique, dans laquelle les atomes de carbone occupent la moitié des sites octaédriques d'une manière ordonnée. [27,28] La forme MoC , pour sa part,

possède la même forme structurale que le NaCl, soit une structure cubique face centré

Dans le cas présent, la forme étudiée est la forme orthorombique du Mo₂C préparé par Ren *et al.*. Ce dernier la nomme alpha-Mo₂C. [12] Elle représente la forme contenant deux sous-réseaux infinis, empilés d'atomes de molybdène parallèles et formant des agencements hexagonaux uniformes, nommés hexagonal compact (hcp), dont un est légèrement décalé par rapport à l'autre. [12] Légèrement décalé dans les interstices des monocouches de molybdène, au centre de ceux-ci, se trouve une monocouche de carbones également hexagonale, ressemblant ainsi à une couche de graphène, comme le montre la figure 3, où les atomes de carbone remplissent la moitié du site interstitiel octaédrique au hasard. Leur forme de zigzag impose une contrainte de cisaillement entre les deux couches de molybdène, ce qui joue un rôle important dans les propriétés supraconductrices du carbure de molybdène. En effet, comme il est possible de voir à la figure 4, la structure possède à la fois des liens M-M, ainsi que des liens C-Mo. Les paramètres de mailles sont : $a=b=3,011 \text{ \AA}$ et $c=4,771 \text{ \AA}$. [28]

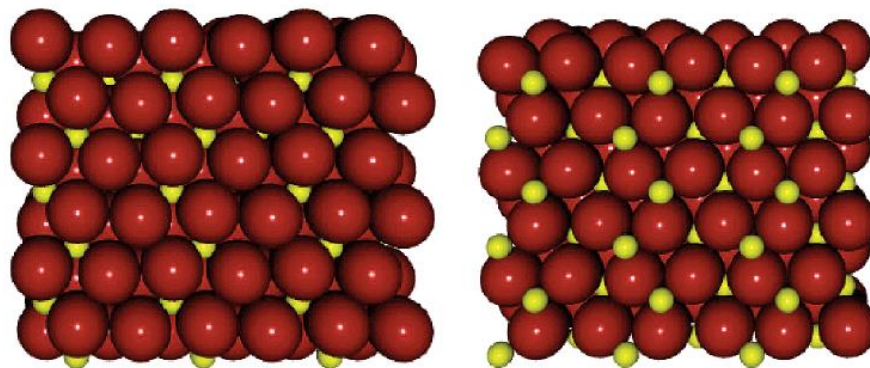


Figure 3: Schématisation de l' α -Mo₂C vue de côté (gauche) et de la vue de haut (droite) (Rouge : Mo ; Jaune : C)

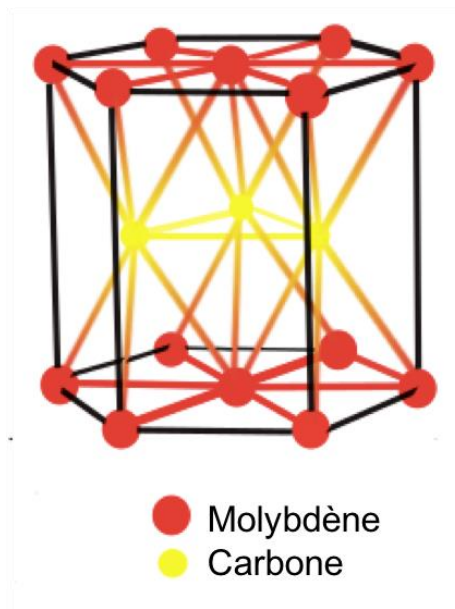


Figure 4: Structure cristalline hexagonale compacte (hcp) de l'alpha-Mo₂C

1.3. Carbure de molybdène en deux dimensions

1.3.1. Synthèse

Les carbures de molybdène, utilisés dans l'étude actuelle, ont été synthétisés dans le laboratoire national de science des matériaux (Institut de recherche sur le métal) de Shenyang, en Chine, par le groupe de recherche du Pr. Ren. Ren *et al.* sont les premiers à avoir rapporté une méthode de synthèse pour une couche, ultramince et très stable, de α -Mo₂C avec quelques nanomètres d'épaisseur (3-10 nm) et une aire de plus de 100 μm^2 par déposition chimique en phase de vapeur (CVD). [10] Cette technique utilise un précurseur gazeux afin de former des films minces. À l'intérieur d'un four sous vide, un substrat est exposé à un gaz réactionnel. Lorsque ce dernier atteint le substrat métallique, une réaction chimique ou de décomposition d'une molécule a lieu à la surface. Cela résulte alors en la formation de minces couches du produit désiré. Dans la majorité des cas, les sous-produits réactionnels sont également sous formes gazeuses, ce qui facilite leur évacuation grâce aux flux continue qui circule à l'intérieur du four. Des matériaux de très grande pureté sont

alors formés par les diverses techniques de CVD ce qui permet, par exemple, de produire des semi-conducteurs de haute performance.

Dans le cas de la synthèse de α - Mo_2C réalisé par Ren *et al.*, un substrat de cuivre métallique ($10\ \mu\text{m}$) est superposé sur un substrat de molybdène métallique ($100\ \mu\text{m}$), puis introduit dans le four sous vide. En chauffant à une température environnant les $1370\ \text{K}$, le cuivre subit un changement de phase, le faisant passer de solide vers liquide. Par contre, le molybdène demeure solide en raison de sa température de fusion supérieure. Un mélange de gaz est alors introduit dans le système, pendant environ 50 minutes, comme le montre le schéma de la figure 5. Ce mélange contient une source d'hydrocarbure : dans ce cas-ci, du méthane a été utilisé, à l'intérieur d'un gaz porteur ; l'hydrogène. D'autres mélanges de gaz comme l'éthylène/hydrogène peuvent également être employés. Pour obtenir un rapport optimal, un pourcentage massique de 4-8% d'atome de carbone, dans un mélange de gaz, est utilisé afin d'avoir suffisamment d'atomes de carbone pouvant adsorber à la surface liquide du cuivre.

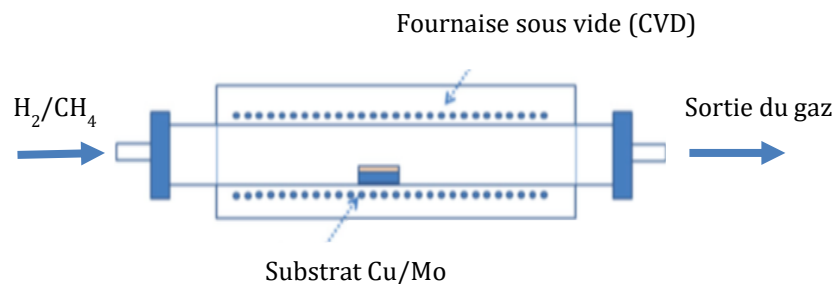


Figure 5: Schéma du montage de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à l'intérieur d'un four [29]

Les atomes de Mo, à l'interface Mo/Cu, peuvent alors diffuser à travers la totalité de la couche de cuivre pour venir former des réseaux cristallins avec les atomes de carbone adsorbés à la surface de cuivre, donnant naissance à des carbures de molybdène de structure cristalline orthorhombique. La figure 6 a) illustre bien cette situation. Une fois terminé, le système est rapidement refroidi, afin de limiter l'épaisseur des carbures produits. Si la source d'atomes de carbone est trop concentrée, à l'intérieur du gaz porteur, il est possible de former des carbures de

molybdène beaucoup plus épais, pouvant atteindre plus de 200 nm, et ainsi, sortir de la classe des matériaux en deux dimensions. De plus, une trop grande concentration en atomes de carbone entraîne la formation d'une couche de graphène sous les carbures (figure 6 b)). Effectivement, les atomes de carbone sont susceptibles de former une couche ordonnée de carbone dans leur forme sp^2 , qui correspond à une structure très stable, avant que le molybdène eût totalement le temps de migrer à travers la surface de cuivre. Au contraire, une concentration trop faible en carbone produira de petits îlots qui ne pourront pas s'assembler, les uns avec les autres, pour former des cristaux de plus grande taille. Ces derniers sont plus faciles à étudier.

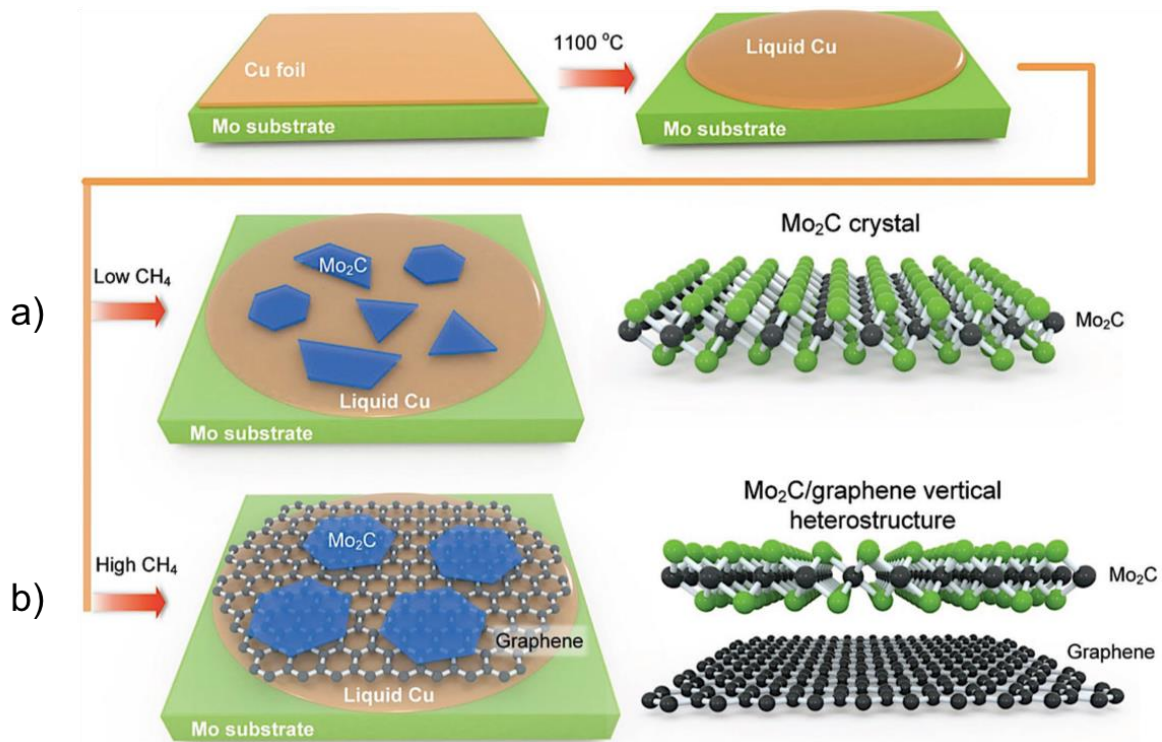


Figure 6: Schématisation des chemins menant à la formation de carbure de molybdène bidimensionnel à la surface du substrat de cuivre (a) et à la formation des carbures de molybdène sur le graphène (b) [29]

En se basant sur la méthode de Ren *et al.* (2015), Loh *et al.* (2016) a également réussi à synthétiser des cristaux ultra-mince de carbures de molybdène de très grande qualité par déposition chimique en phase vapeur à pression ambiante. Des

cristaux de Mo_2C , avec une épaisseur nanométrique, ont été obtenus en contrôlant l'épaisseur du substrat de cuivre, qui agit comme catalyseur. En utilisant des conditions très semblables à Ren et al. (CH_4/H_2 , 1370K, 50 minutes), mais en augmentant l'épaisseur du substrat de cuivre à la surface, passant de $10\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$, il est possible de faire des cristaux avec des épaisseurs de 5,5 nm. [30]

Ren et al. (2015) et Loh et al. (2016) ont démontré (figure 7), grâce à des images de microscopie optique en réflexion, que des cristaux de carbures de molybdène de plusieurs formes géométriques existent, telles triangulaires, rectangulaires, hexagonales, octogonales, nonagonales et dodégonales. En fonction du débit et de la concentration du précurseur riche en carbone, il est possible d'obtenir différente forme géométrique. [31] Par contre, peu importe la forme géométrique, la structure cristalline est la même, soit une structure hexagonale compacte. De plus, la forme la plus stable des carbures semble être celle hexagonale, qui résulte d'une exposition à grande concentration durant la synthèse. [10] Il serait intéressant de vérifier si les propriétés varient en fonction de la forme géométrique des réseaux cristallins de $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$.

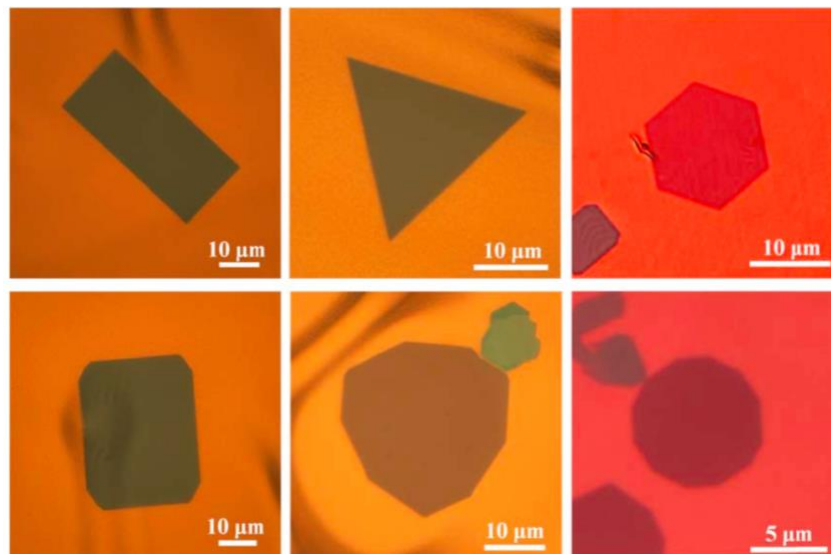


Figure 7: Image de microscopie optique en réflexion des différentes géométries des cristaux 2D du $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ sur le Cu [10]

La microscopie optique en réflexion permet d'obtenir des images avec des échantillons trop épais ou opaques, où la lumière n'est pas capable de traverser avec la microscopie optique traditionnelle. La figure 8 présente une image de microscopie optique en réflexion des échantillons α -Mo₂C/Cu 2D utilisés pour les études. Il est possible de confirmer, grâce à celle-ci, la présence non homogène des carbures à la surface du cuivre. De plus, comme il était possible de voir à la figure 7, diverses formes géométriques de carbures sont visibles. Cette information laisse place à des études très intéressantes, qui pourront être réalisées ultérieurement par STM afin de déterminer s'il y a des lieux plus propices à la catalyse (surface, bordures et/ou coin). Cela risque d'apporter de nouvelles informations fondamentales, et ainsi permettre d'optimiser ce composé et ce type de chimie.

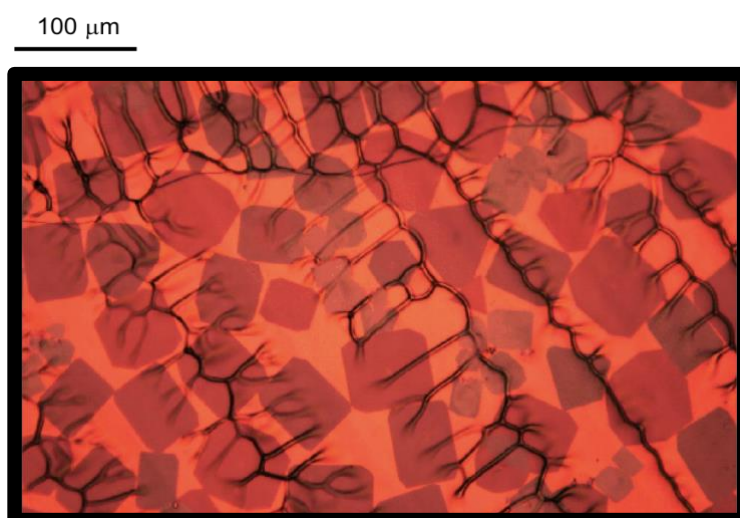


Figure 8: Image de microscopie optique des cristaux 2D- α -Mo₂C sur le Cu

Les mesures AFM apportées par *Ren et al. (2015)* montrent une forme cristalline homogène où la surface, les bordures ainsi que les coins sont facilement distinguables. De plus, comme le montre la figure 9, les carbures synthétisés, par *Ren et al.*, possèdent une épaisseur uniforme d'environ 10 nm, ce qui correspond à la gamme de taille des matériaux en deux dimensions.

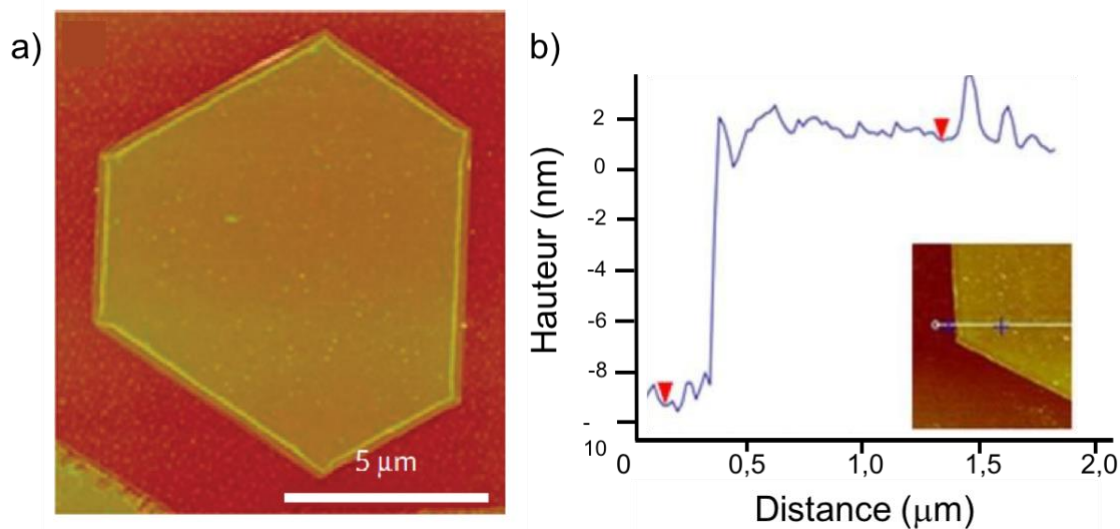


Figure 9: a) Image de microscopie à force atomique d'un cristal de α -Mo₂C sur le cuivre b) Profil AFM d'un cristal de α -Mo₂C. [10]

1.4. Objectif

Afin d'être capable d'étudier la réactivité de la surface des carbures de molybdène fournis par Ren *et al.*, il est nécessaire de trouver une méthode de nettoyage efficace et reproductible, sans pour autant modifier la nature de l'échantillon. Une fois la surface propre, elle pourra être caractérisée à l'aide de différents instruments, principalement par XPS.

Par la suite, il sera possible d'étudier le comportement à la surface lorsque divers types de composés chimiques seront adsorbés sur cette dernière. Divers oxygénates simples seront étudiés afin de comprendre la réactivité de la surface. De plus, une molécule d'intérêt actuellement, pour le traitement de la biomasse, le furfural, sera étudiée.

Ultimement, le but sera de faire des tests de chimisorption et d'étudier ses sites actifs à l'aide d'un STM. Cette technique permettrait l'étude des sites individuels aux surfaces, bordures et coins des cristaux 2D. Cela permettra d'apprendre de l'information fondamentale sur leurs propriétés catalytiques.

Chapitre 2 : Matières résiduelles issues de la biomasse

De nombreux problèmes environnementaux ont largement été mis de l'avant, dans les dernières années, ce qui a orienté beaucoup les recherches portant sur l'utilisation des ressources premières et renouvelables afin de leur donner une seconde vie. C'est avec une conscience plus respectueuse de l'environnement que certains résidus, issus de la biomasse, peuvent être transformés afin d'en faire des produits à valeur ajoutée dans divers domaines, que ce soit pour l'industrie des carburants ou celles des produits chimiques. De plus, cela permet également de diminuer la quantité de déchets se retrouvant dans les décharges municipales et ainsi, de régler de nombreux problèmes de gestion et d'entreposage de ces derniers, en plus d'encourager un type d'énergie beaucoup moins dommageable pour la planète. [32]

De manière générale, il est possible de définir la biomasse comme étant toutes matières organiques d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique pouvant être utilisables comme sources primaires d'énergie (combustion, méthanisation ou transformation chimique). Dans la plupart des cas, la biomasse peut être brûlée afin de produire de l'électricité. En plus de répondre aux objectifs de développements durable et potentiellement à une économie circulaire, le but ultime serait d'éventuellement substituer les énergies fossiles par la biomasse afin de réduire le bilan énergétique. Par contre, il est possible d'utiliser certains de ses composés comme réactifs afin d'en faire des produits applicables industriellement dans différents domaines. Trouver un moyen de récupérer ces déchets naturels, avec l'objectif d'en faire des produits d'usage, sans trop utiliser d'énergie et à faible coût, encouragerait davantage l'industrie à se tourner vers le recyclage de cette matière au lieu de les laisser s'accumuler dans les dépotoirs.

L'un des types de biomasses importants est la matière cellulosique; une classe importante servant comme source primaire d'énergie. Celle-ci englobe, entre autres, les résidus agroalimentaires, comme les noyaux de fruits, les écailles de coquillage

et les dérivés secondaires agricoles (maïs, son, avoine, blé), les résidus urbains, comme le bois de construction et de démolitions, la sciure de bois, des matières organiques recyclables, ainsi que les coupes de forêts. Il est possible de séparer, la matière cellulosique, en trois sous-classes : (1) la lignine, principale composante du bois; (2) la cellulose, une chaîne d'unités de glucose ramifiées en position β (1 \rightarrow 4); (3) l'hémicellulose. Chacun des produits préalablement énumérés comporte des pourcentages variés de ces sous-classes. Par exemple, le bois comporte un plus grand pourcentage de lignine par rapport à la cellulose ou à l'hémicellulose. Grâce à des étapes de prétraitement, il est possible de séparer facilement chacune des sous-catégories. La lignine et la cellulose peuvent être utilisées comme combustible afin de produire de l'énergie. Dans le cas de l'hémicellulose, sa riche concentration en xylanes permet de l'utiliser pour faire des produits intéressants dans différentes industries. Comme le montre la figure 10, il est possible de faire une réaction d'hydrolyse des xylanes, en condition acide, pour obtenir des monomères de xylooses, puis déshydrater ces derniers, également en condition acide afin d'obtenir un précurseur d'intérêt à de nombreux produits : le furfural. [33]

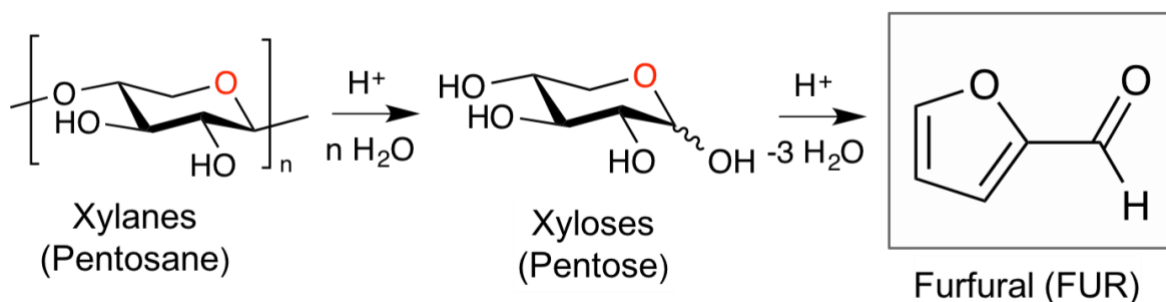


Figure 10: Exemple d'étapes de synthèse pour obtenir le furfural en partant de la biomasse

En plus d'éviter à cette biomasse de se retrouver dans les sites d'enfouissement, cette synthèse est relativement simple, à faible coût, autant économiquement qu'énergétiquement et donne un rendement acceptable de 10%, incluant les étapes de prétraitement, par rapport à la masse initiale de la matière végétale. D'autres

méthodes peuvent également mener à la formation du furfural à partir des xylanes, par exemple par réaction enzymatique. [34]

Par la suite, de nombreuses possibilités de produits, provenant soit directement du furfural ou d'un produit intermédiaire de réaction, existent. Il est possible de transformer le furfural, préalablement obtenu, pour obtenir des produits ayant des applications dans de multiples domaines, comme la figure 11 le montre. En plus des biocarburants qui sont un domaine de recherche en plein essor, des parfums et des essences peuvent être obtenus, tout comme des produits applicables à la production d'herbicides, découlant du furfural. Des produits chimiques furaniques commerciaux, qui ont des applications importantes dans l'industrie chimique, peuvent être produits directement à partir de furfural ou de nombreux produits commerciaux, actuellement dérivés du pétrole. [35] Ce ne sont que quelques exemples, de nombreuses possibilités existent.

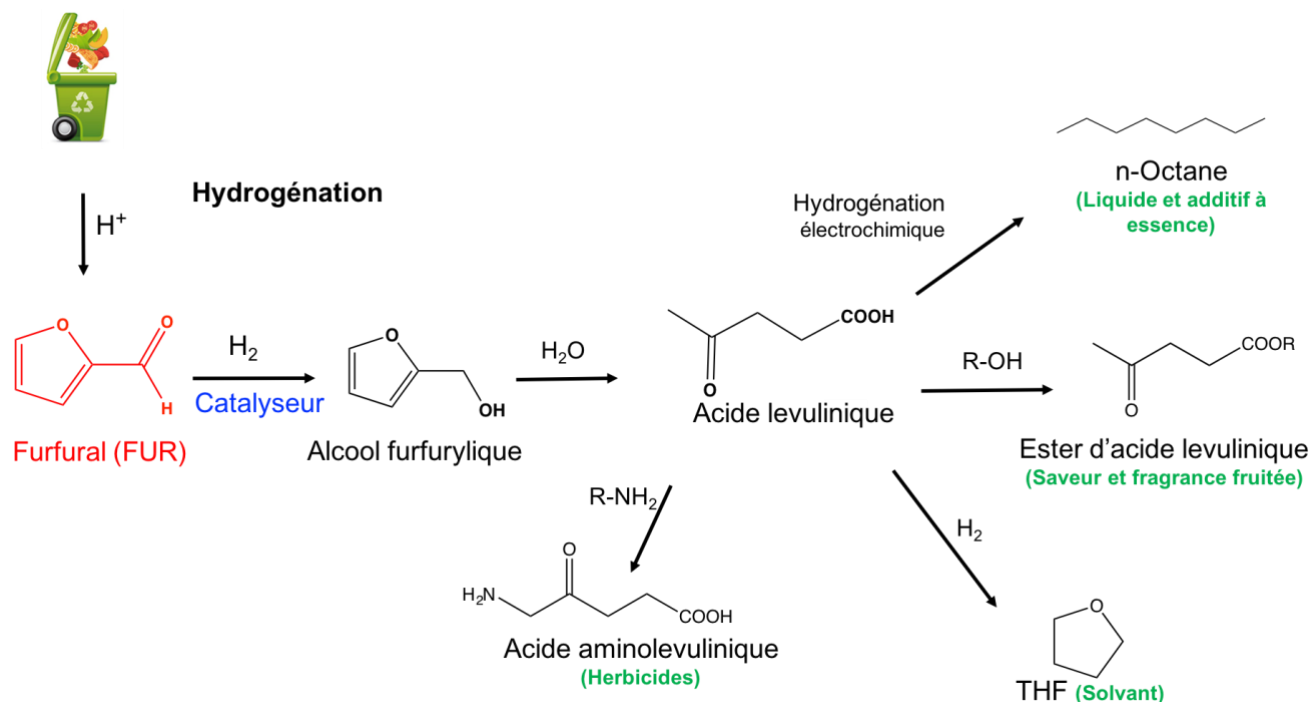


Figure 11: Plusieurs exemples de la synthèse des produits à valeur ajoutée en partant du furfural

Par contre, l'étape clé, pour obtenir des produits intéressants, et à faible coût, demeure la réaction d'hydrogénation pour passer du furfural à l'alcool furfurylique. Présentement, un catalyseur doit être utilisé afin de permettre à la réaction de se produire. Pour avoir des bons rendements, des métaux nobles sont normalement utilisés. Ces derniers, comme le Pt et le Pd, sont très dispendieux, ce qui n'est probablement pas la meilleure option pour traiter des déchets issus des réactions de la biomasse. Un défi majeur demeure de trouver des catalyseurs hautement efficaces et peu dispendieux, pour produire la réaction d'hydrogénation de ce type de composé dans des conditions douces et accessibles. De plus, il serait intéressant que ces catalyseurs soient capables de faire d'autres types de réactions pour ainsi être polyvalents. Ils pourraient, par exemple, éliminer efficacement et sélectivement les atomes d'oxygène des dérivées de résidus de la biomasse hautement oxygénés, pour obtenir d'autres types de produits.

2.1. Furfural

Le furfural, de formule chimique $C_5H_4O_2$, est un aldéhyde hétérocyclique constitué d'un groupement aldéhyde à la position 2 et d'un groupement furane. Il est représenté en rouge sur la figure 11. En 2012, plus de 800 000 tonnes de furfural ont été produits. En plus d'être utilisé comme intermédiaire, comme mentionné préalablement, il peut être utilisé directement comme solvant en raffinage pétrochimique pour séparer les diènes, le réactif utilisé dans la fabrication de caoutchouc des autres hydrocarbures, ou bien comme fragrance grâce à son odeur d'amande épicée. Ce composé, hautement réactif, peut réagir à diverses formes de stimuli. Il a tendance à polymériser à la lumière, à la chaleur et/ou sous l'oxygène. Par contre, il peut être purifié par une simple étape de distillation. [35]

La méthode la plus compétitive, économiquement, demeure de réutiliser les surplus et les résidus de biomasse pour former ce composé. Par contre, il est possible de produire du furfural à partir de matières premières fossiles, par l'oxydation catalytique du 1,3-diène. [33] Beaucoup d'efforts sont actuellement entrepris pour essayer de limiter les réactions indésirables lors de la synthèse du furfural ou lors

de réactions de dégradations des xyloses, ce qui pourrait permettre d'augmenter les rendements, tout en gardant les coûts bas. Ces recherches encouragent d'ailleurs beaucoup l'utilisation de ce composé comme précurseur pour d'autres types de réactions.

2.2. Produits à valeur ajoutée

2.2.1. Réaction d'hydrogénation de la biomasse

La réaction d'hydrogénation pour passer du furfural à l'alcool furfurylique est une étape clé pour l'utilisation industrielle. En effet, l'alcool furfurylique est le dérivé le plus important du furfural, représentant environ 65% de son utilisation. [36] Comme préalablement mentionné, ses domaines d'applications sont diversifiés. Par exemple, il peut être utilisé directement dans les fonderies ou comme solvant pour diminuer le coefficient de viscosité des résines époxy. L'alcool furfurylique est aussi utilisé dans la fabrication du polyester. D'autres produits chimiques pertinents peuvent être obtenus avec ce dernier comme précurseur, prenons l'exemple de l'acide lévulinique qui ne demande qu'une simple étape d'hydratation. À partir de ce dernier, il est possible d'obtenir différents types de produits.

Par contre, la présence d'un catalyseur de métaux nobles fait largement augmenter les coûts de production. Industriellement, un catalyseur de cuivre, un métal non noble, est normalement utilisé pour ainsi diminuer le coût du catalyseur en soi, mais présente le désavantage d'avoir des coûts d'exploitation très élevés. Ce dernier n'est pas causé par le catalyseur, mais plutôt par les conditions nécessaires à la catalyse tels la haute pression et le temps de réaction. En effet, cette réaction se produit en phase gazeuse. De plus, cette réaction catalytique, en partant du furfural, ne mène pas seulement à la synthèse de l'alcool furfurylique, d'autres produits sont également formés comme le 2-méthylfurane (2MF), l'alcool tétrahydrofurfurylique (THFA), 2-méthyltétrahydrofurane (2MTHF) et d'autres produits minoritaires. [37] Cela nécessite alors une étape de purification, souvent de distillation, pour isoler

l'alcool furfurylique. La sélectivité dépend principalement des conditions réactionnelles, ainsi que du catalyseur utilisé. L'utilisation de métaux nobles, comme catalyseurs, permet de diminuer les conditions réactionnelles, en plus d'éviter la formation de plusieurs produits, et donc l'étape de distillation supplémentaire.

L'utilisation de carbure de molybdène, qui vient mimer les propriétés catalytiques des métaux nobles, pourrait permettre d'adoucir les conditions réactionnelles et ainsi diminuer les coûts liés au chauffage et à l'exploitation. De plus, un meilleur rendement serait obtenu avec ces nouvelles conditions, évitant ainsi la formation de nombreuses espèces minoritaires, tout en étant beaucoup plus abordable que les catalyseurs de métaux nobles.

2.2.2. Réactions de désoxygénation et d'hydrodésoxygénation (HDO) de la biomasse

En partant du furfural, il serait également intéressant d'être capable de faire des réactions de désoxygénation et d'hydrodésoxygénation. La désoxygénation fait référence à l'élimination d'un atome d'oxygène passant par la formation de CO ou de CO₂. [37,38] Les réactions de HDO, quant à elles, réfèrent à l'élimination d'atome d'oxygène, souvent sous forme de molécule d'eau. C'est une voie relativement coûteuse, mais techniquement et économiquement faisable pour convertir l'huile dérivée de la biomasse et pour pouvoir l'utiliser dans diverses applications. [39]

En partant du furfural, il serait possible d'obtenir le 2-méthylfuran (2MF) en réalisant un clivage sélectif de la liaison C-O à l'extérieur du cycle et ainsi former une molécule d'eau. Le 2MF est un excellent additif à essence en raison de son fort taux d'octane et sa faible solubilité dans l'eau. [40] Sinon, un exemple de désoxygénation, en partant du furfural, serait l'obtention du furane et d'une molécule de CO.

La réaction d'hydrogénation, celle de désoxygénation, ainsi que celle d'hydrodésoxygénation ont besoin de la présence d'hydrogène et d'un catalyseur pour avoir lieu, ce qui rend le processus relativement difficile. Trois réactions sont possibles dans les mêmes conditions, soient la formation du 2MF, de furane et d'alcool furfurylique. Par conséquent, le défi majeur, dans la conversion du furfural en 2MF, est de cliver sélectivement l'atome d'oxygène du carbonyle sans réaction d'hydrogénation des oléfines successives. [41]

Généralement, la tendance observée est qu'en présence d'un catalyseur tels le Cu, Ni et Pt et de H₂, la réaction d'hydrogénation domine à basse température (< 473 K), pour ainsi former l'alcool furfurylique (90% avec un catalyseur de Cu). Lorsque la température est supérieure à 473 K, la réaction menant au 2MF est favorisée (50-60% à 573 K) [41,42]

Lee *et al.* ont montré qu'en présence d'un catalyseur de Mo₂C, il est possible d'obtenir le 2MF avec un rendement de 50-60% à 473 K, soit 100 K de moins qu'avec le Cu. [41] De plus, ils montrent que moins de 1% de furane est obtenu, ce qui prouve que le clivage de la liaison C-C n'a pas lieu, contrairement à lorsqu'il y a présence d'autres catalyseurs comme le cuivre. Cette étude indique que des sites de type métal sur Mo₂C sont impliqués dans HDO sélectif en raison du taux de production du 2MF par un nombre constant de centres d'adsorption de CO. [41]

D'autres études montrent également qu'un catalyseur de Mo₂C peut être sélectivement actif pour ce type de réactions, principalement avec les aldéhydes. Il a également été démontré qu'en raison de son mode d'adsorption, qui sera abordé plus tard dans le chapitre 5, l'hydrogénation du groupement furanique n'a pas été touchée, ce qui vient prouver la sélectivité du catalyseur. [43-45]

Chapitre 3 : Méthode expérimentale

Comme dans tous types d'études, il est nécessaire de caractériser, à l'aide de plusieurs méthodes, les matériaux afin de s'assurer de la validité des résultats. Il en est de même en science des surfaces, où plusieurs méthodes de spectroscopie sont nécessaires afin d'obtenir des informations pertinentes. Combinées aux différents modes d'imageries, ces informations peuvent mener à la compréhension de phénomènes qui était inexplicable auparavant. Dans le projet actuel, la méthode de caractérisation principale est la spectroscopie de photoélectrons à rayons X.

3.1. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

3.1.1. Fonctionnement d'un spectromètre XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, également appelée spectroscopie d'électrons pour analyse chimique (ESCA), est une méthode d'analyse élémentaire et chimique souvent utilisée en science des surfaces.

L'appareil fonctionne sur le principe de la photoémission. Lorsqu'un échantillon est irradié par une source de rayons X, des photoélectrons sont émis et leur énergie cinétique (E_c) est mesurée dans un analyseur électrostatique, puis ils sont détectés par un système de détecteurs Channeltron.

La source de rayons X est constituée d'une anode faite d'un matériau duquel la radiation va être produite. Souvent ce sont des anodes en aluminium ou en magnésium qui sont utilisées. Ils produisent respectivement des émissions $K\alpha$ avec des énergies de 1487 eV et 1254 eV et des largeurs de bandes de 0,85 et 0,7 eV. En irradiant l'anode à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie, il y a émission X.

L'émission X est constituée de raies principales $K(\alpha)1$ et $K(\alpha)2$, de raies secondaires, ainsi qu'un rayonnement de freinage. Les raies secondaires, tout comme le rayonnement de freinage, sont éliminées à l'aide du monochromateur. La figure 12 montre une schématisation des principaux constituants d'un XPS.

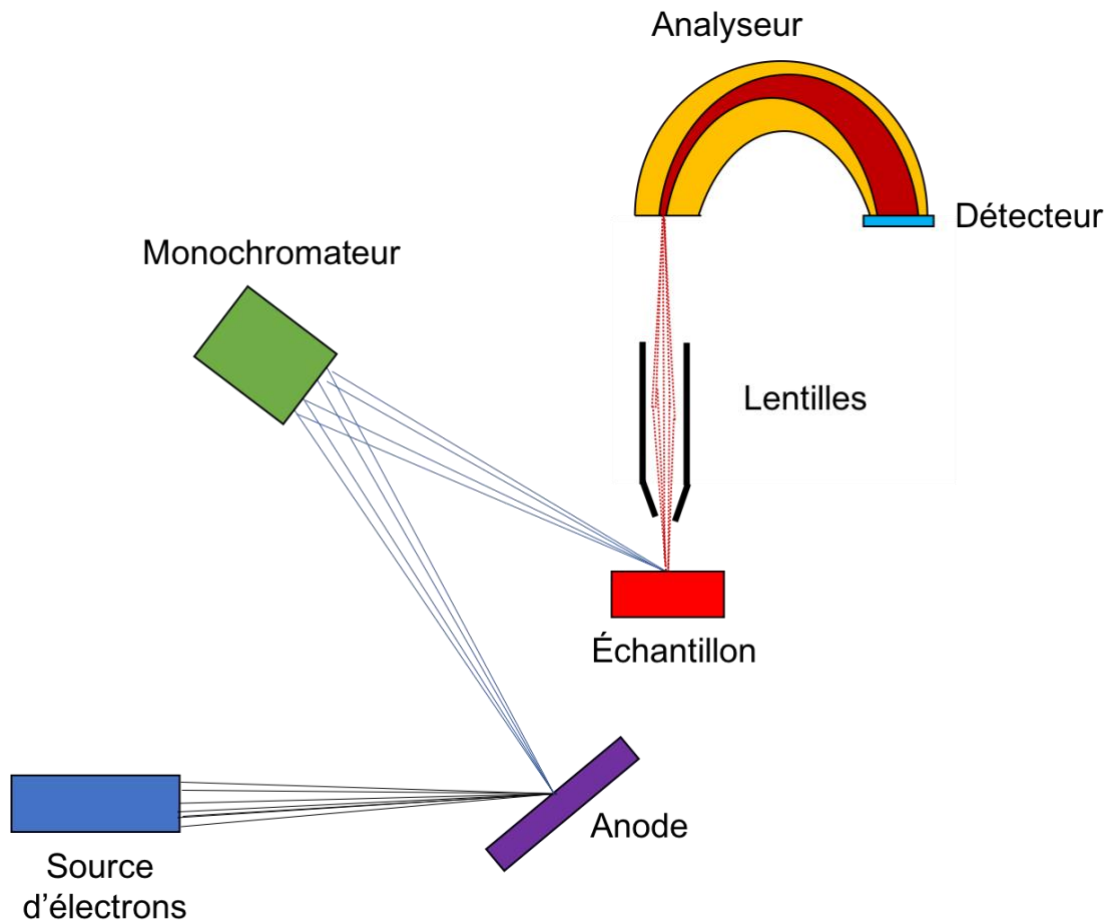


Figure 12: Schématisation d'un spectromètre XPS, où les principales composantes sont identifiées.

En utilisant la relation de Planck-Einstein (équation 1), il est alors possible de déterminer l'énergie de liaison (E_L), puisque l'énergie cinétique (E_C) est mesurée par l'expérience et $h\nu$ est connu. L'énergie de liaison correspond à l'énergie nécessaire pour ioniser les électrons de cœur.

$$E_L = h\nu - E_C \quad (\text{Équation 1})$$

Lorsqu'un électron est éjecté, il peut également avoir de la relaxation énergétique due au transfert d'un autre électron d'un niveau supérieur qui vient combler le trou laissé par l'électron éjecté. (Figure 13). L'énergie libérée par cette relaxation peut permettre l'émission d'un troisième électron plus éloigné du cœur. Cet électron est appelé électron Auger et peut également apparaître sur un spectre XPS.

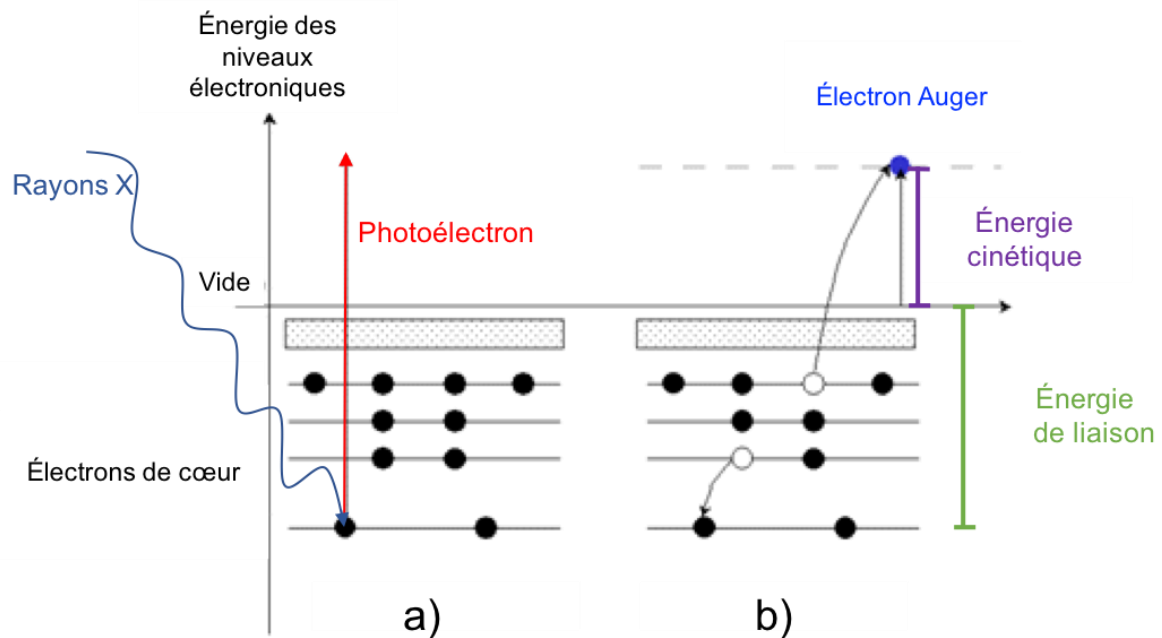


Figure 13 : Schématisation du processus de photo-ionisation

Il est connu que 95% du signal, en XPS, correspond à une profondeur d'analyse équivalente à environ trois fois le libre parcours moyen (entre $2,5$ et 3λ). Le libre parcours moyen peut être défini par la distance moyenne parcourue par une particule se déplaçant entre deux impacts successifs (collisions) modifiant sa direction, son énergie ou d'autres propriétés. La courbe universelle permet de connaître le libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron caractéristique de l'élément à analyser. En se plaçant au point le plus bas de la courbe universelle, il est possible d'obtenir le plus petit parcours moyen, et ainsi la plus petite profondeur d'analyse. Cela permet de cibler plus spécifiquement la surface du matériau à analyser. Les XPS conventionnels, donc qui ne sont pas dans

des installations de type synchrotron, possèdent généralement des anodes de magnésium ($h\nu=1254$ eV) ou d'aluminium ($h\nu=1487$ eV).

Par exemple, le C(1s) a une énergie de liaison de 285 eV. En prenant une anode de magnésium (1254 eV), le C(1s) a une énergie cinétique (E_c) de 969 eV. Sur la courbe universelle, en considérant une profondeur d'analyse de $2,5\lambda$, cela correspond à un λ de 1,5 nm et donc une profondeur d'analyse de 3,8 nm. Par contre, si une anode d'aluminium (1487 eV) est utilisée, le C(1s) aura une énergie cinétique (E_c) de 1202 eV. Cela correspondrait alors à un λ de 1,7 nm ainsi qu'une profondeur d'analyse de 4,3 nm.

Cette technique permet une très grande sensibilité des premières couches à la surface. De plus, des informations à caractère chimique, comme les éléments présents et le type de liaison dans l'espèce analysée peuvent être obtenus.

Il est également possible de contrôler la profondeur d'analyse en variant l'angle de détection de la photoémission. Plus l'angle d'émission (θ) est grand par rapport à la normale, plus la profondeur d'analyse est faible, car les électrons captés par l'analyseur ont à voyager horizontalement à l'intérieur d'une plus grande distance, comme le montre la figure 14. Seulement les photoélectrons provenant des couches les plus en surface ont une probabilité appréciable de s'échapper sans perdre d'énergie. Donc en augmentant l'angle d'analyse, la sensibilité, à la surface, est augmentée ($d = \lambda \cos \theta$). Cela peut être utile pour étudier l'oxydation d'un matériau ou pour regarder, comme dans notre cas, l'adsorption de différentes espèces sur un matériau mince. Le XPS permet principalement de faire l'analyse élémentaire de la composition de la surface, mais il est aussi possible d'obtenir des résultats quantitatifs.

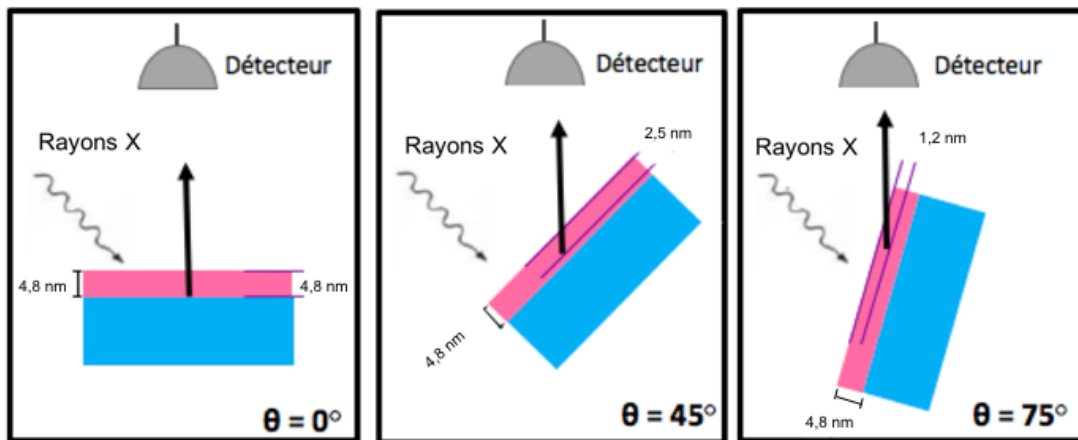


Figure 14 : Schématisation de la profondeur d'analyse pour un échantillon de cuivre ($E_{\text{cin}} : 557 \text{ eV} ; 2,5\lambda$) en fonction de l'angle par rapport à la normale

Il est important de réaliser ce type d'expérience dans un système avec un bon vide pour éviter que les électrons soient diffusés par les molécules présentes dans le système au cours de leur trajet jusqu'au détecteur. De plus, un bon vide évite la contamination d'espèces sur la surface de l'échantillon, ce qui peut modifier les signaux détectés.

En fonction de la nature de l'atome et de son environnement chimique, une énergie de liaison propre à elle est obtenue. Il est possible d'identifier l'atome impliqué, ainsi que sa nature chimique, principalement le degré d'oxydation et la nature des atomes voisins, par le déplacement chimique obtenu sur le spectre XPS. Par exemple, la figure 15 montre le spectre C(1s) du polymère de cellulose. Cette molécule permet de bien montrer que l'environnement chimique a un rôle à jouer dans le déplacement et l'intensité relative des pics.

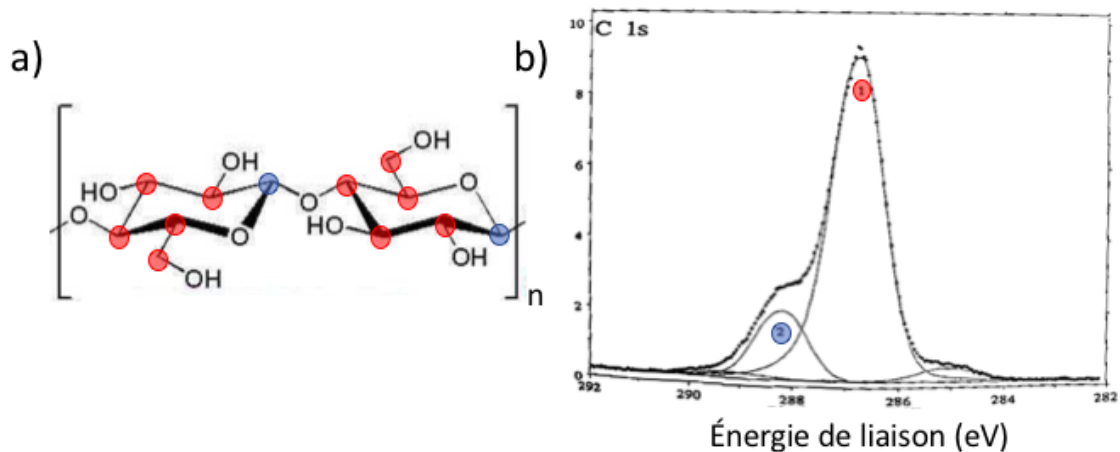


Figure 15: a) Représentation du polymère de cellulose b) Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) de la cellulose

D'un côté, le déplacement chimique dépend de l'environnement chimique, et donc des voisins des éléments à analyser. Il y a 6 carbones sur la molécule de glucose, l'unité qui se répète dans le polymère de cellulose.

Le pic 1 (rouge) a une énergie de liaison à 286,7 eV. Cette énergie correspond aux carbones qui possèdent une molécule d'oxygène comme voisin (C-C-OH ou C-O). Sur la molécule, il y a également un carbone ayant 2 oxygènes comme voisin (O-C-O). Celui-ci correspond au pic 2 et à une énergie de liaison à 288,0 eV(bleu).

Pour ce qui est de l'aire relative, celle-ci est proportionnelle au nombre d'éléments que porte la molécule. Comme dit précédemment, l'unité de la cellulose comprend 6 carbones. Cinq des six ont seulement 1 atome d'oxygène comme voisin. L'air de ce pic sera alors de 5/6, soit 83%. L'autre carbone de la molécule est lié à 2 oxygènes. Son aire est alors de 1/6, soit 17%.

Il existe une faible probabilité que le processus de photo-émission conduise à la formation d'un ion dans un état excité. Ce photoélectron a donc une énergie cinétique plus faible que le photoélectron principal, ce qui correspond à une perte d'énergie cinétique et donc une énergie de liaison plus élevée. Cela correspond au

satellite π - π^* , qui est visible à ~ 290 eV, dans le cas du graphite ou de la liaison C=C. Ce type d'évènement arrive lorsqu'il y a résonance sur la molécule (alternance entre liaisons π et liaisons σ).

Plusieurs banques de données existent pour aider à l'analyse de spectres. Tous les atomes sont détectables grâce à cette méthode, sauf l'hydrogène, car il ne possède qu'un seul électron.

3.1.2. Méthodologie

Le spectroscope utilisé pour le présent projet est de marque Kratos Analytical de modèle Axis-Ultra (2003). La zone d'analyse du faisceau est de 300×700 μm . Pour ces expériences, la source monochromatique de l'appareil est une source de radiation d'Al K-alpha (1486,6 eV). Le logiciel *LabView* est utilisé pour contrôler l'appareil et prendre les spectres directement à partir de ce dernier.

La plus basse pression obtenue dans la chambre d'analyse est de 2×10^{-9} Torr et le détecteur est muni de 8 canaux, avec un temps d'acquisition de 0,233 ms par canal.

Chacun des spectres est pris à des angles d'analyses (Fig. 13) de 0 et 75° . Un spectre de carbure de molybdène propre est toujours réalisé avant de faire une expérience afin de s'assurer qu'il n'y a pas de contamination adsorbée sur ce dernier. Le nombre de balayages est respectivement de 10 pour le C(1s), 2 pour le Mo(3d), 10 pour l'O(1s), 5 pour le Cu(2p) et 2 pour les spectres généraux. L'interprétation des spectres se fait à l'aide du logiciel *CasaXPS*.

Différentes méthodes de nettoyage ont été tentées pour nettoyer les surfaces de carbure de molybdène. Celles-ci sont expliquées en détail dans le chapitre 4. Pour le décapage ionique, un canon ionique à balayage (avec pompage différentiel) de marque Thermo VG Scientific et de modèle EX05 a été utilisé. Le gaz utilisé est l'argon. La pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr, ce qui correspond à une pression

résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ $5-7 \times 10^{-8}$ Torr. La figure 16 montre les différentes sections de l'appareil.

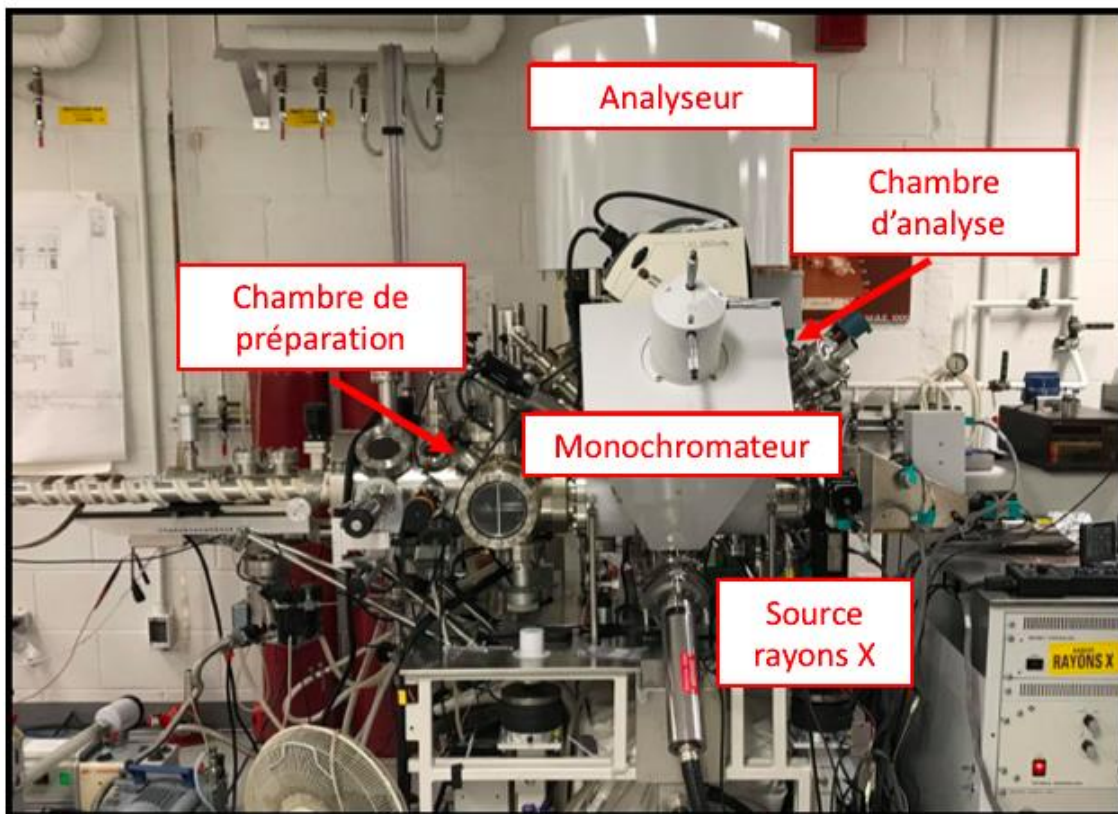


Figure 16: Photo de l'instrument XPS

3.1.3. Préparation d'un échantillon

Si le produit à adsorber est sous forme liquide, il est nécessaire de faire quelques traitements préalables afin d'éviter toute forme de contamination. Après avoir connecté un vial comportant le produit sur le système UHV à l'aide de visse, ce dernier est refroidi à l'aide d'azote liquide (-196°C). Cela permet au produit de passer de la phase liquide à la phase solide. Ensuite, il est possible de pomper les différents gaz pouvant se retrouver dans le vial comportant le produit. Quelques minutes plus tard, le système va revenir à température pièce et un second refroidissement va alors être effectué. Généralement, il faut 3 à 4 traitements 'freeze-pump-thaw' avant

que pression demeure constante avant et après le refroidissement, ce qui correspond au moment où il n'y a plus de molécules sous forme gazeuse dans le vial sous vide rempli de produit. Une pression de l'ordre 10^{-9} Torr dans la chambre de préparation est nécessaire afin de faire un dosage contrôlé. Normalement, ce vide permet de s'assurer que la chambre de préparation est propre afin de confirmer qu'aucune contamination ne vienne affecter les résultats des études.

Par la suite, l'échantillon, qui était alors décapé (voir section 4.1.3) dans la chambre d'analyse, peut être transféré à la chambre de préparation, le vide descendra alors à 10^{-8} Torr et il est possible d'introduire le contenant les molécules à adsorber. Une fois l'adsorption réalisée, l'échantillon est envoyé dans la chambre d'analyse, où un vide de 10^{-9} Torr est obtenu.

Un dosage de 100L a généralement été effectué. Comme l'équation 2 le montre, un Langmuir est une unité d'exposition ou de dosage. Il représente la pression à l'intérieur du système multipliée par la durée de l'exposition.

$$1L = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \times 1 \text{ sec} \quad (\text{Équation 2})$$

Dans ce cas, pour atteindre les 100L, une pression de 1×10^{-6} Torr a été fixée durant 100 secondes. Un dosage de 100L correspond à un dosage en excès de la quantité nécessaire pour produire une pleine monocouche. Par contre, comme les adsorptions ont été réalisées à température pièce, l'adsorption en monocouche est favorisée plutôt que la condensation des multicouches. Dans ces conditions, l'affinité entre les molécules étudiées et la surface est suffisante pour que la molécule forme une liaison assez forte avec le métal. Par contre, la liaison entre deux molécules de la même espèce ne sera pas suffisante pour que ceux-ci forment des multicouches par condensation.

3.2. Préparation du furfural

Du furfural 99% a été acheté de la compagnie Sigma, puis a été distillé afin d'éliminer l'eau présente dans le produit. Il est important de distiller sous vide et à l'abri de la lumière, car il a tendance à polymériser rapidement. De plus, ce produit n'est pas très stable avec le temps et change de couleur rapidement, passant d'incolore, puis jaunâtre, jusqu'à devenir rouge-noir.

3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Une image de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de α -Mo₂C/Cu reçue par le groupe du Pr. Ren a permis de déterminer que les carbures n'étaient pas uniformément répartis sur la surface de cuivre (fig. 17). En effet, certaines zones sont plus riches en carbures que d'autres, tandis que d'autres sont très faibles. La répartition non homogène des carbures sur la surface vient de la méthode de synthèse. L'adsorption du carbone à la surface agit comme site de nucléation à la surface de l'échantillon pour faire grandir les réseaux de carbures de molybdène. [30]

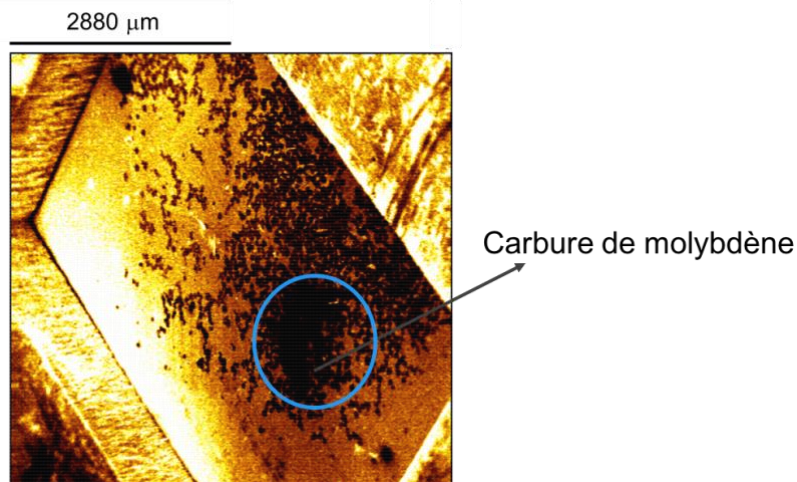


Figure 17: Image SEM d'un échantillon de α -Mo₂C/Cu

Chapitre 4 : Techniques de nettoyage et caractérisation des carbures de molybdène

Pour étudier la réactivité intrinsèque des 2D-Mo₂C, il est primordial que la surface de ceux-ci soit extrêmement propre. Par contre, comme les échantillons ont été exposés aux conditions ambiantes, ceux-ci ont été contaminés par l'air ambiant, et donc par une source de carbone et d'oxygène provenant de l'environnement. Les composés aliphatiques sont les principales sources de carbone de l'environnement. Ceux-ci ont une chaleur d'adsorption $\sim 0,05-0,1$ eV par $-(CH_2)$. [47] Généralement, ces chaînes d'hydrocarbures aliphatiques ont un coefficient de collage élevé sur des surfaces métalliques. Une trop grande quantité d'atomes de carbone de contamination peut rendre la surface inerte, en plus de rendre difficile l'interprétation des résultats. Il est donc nécessaire de trouver un moyen efficace et reproductible pour éliminer ce type de contamination à la surface de l'échantillon.

La figure 18 montre une photographie de l'échantillon. Il est possible d'apercevoir une zone de couleur orangée, qui représente le cuivre, ainsi que des zones grisâtres, qui sont en fait des îlots de carbures de molybdène. Même s'ils ne sont pas visibles, il y a des cristaux de carbures isolés sur la grande majorité de la surface. Ren *et al.* l'ont prouvé à l'aide du microscope optique et par microscope électronique en transmission, qui ont permis d'identifier les petits îlots isolés de carbure de molybdène sur un substrat de cuivre. [10,17]

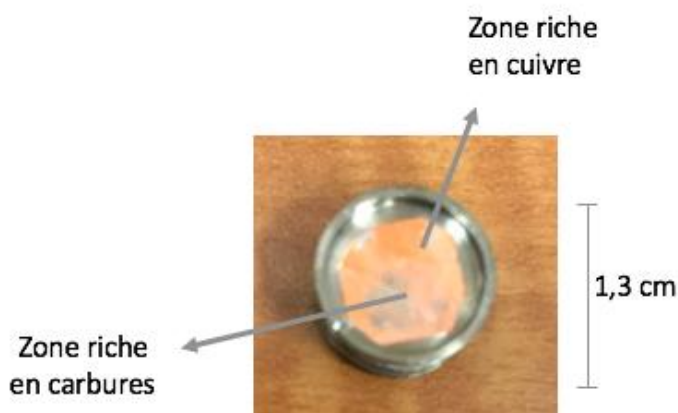


Figure 18: Échantillon typique du 2D-Mo₂C/Cu utilisé pour nos études. L'échantillon est soudé sur un porte-échantillon XPS d'acier inoxydable

Sur ces échantillons, certaines zones sont plus riches en carbures que d'autres. En effet, il est possible de remarquer, sur la figure 19, la présence du pic caractéristique du carbure de molybdène à 283,2 eV (vert) sur le spectre C(1s) pris à un angle de 0°, avant tout traitement de l'échantillon. Cette valeur sert comme valeur de référence. La forme β du Mo₂C est caractérisée par une énergie de liaison de C(1s) de 282,8 eV. L'ajout de carbone en excès sur la surface de β -Mo₂C (préparé par une exposition à 600 K à une petite dose de propène) conduit à l'apparition d'un pic en C(1s) à une énergie de liaison de 283,2 eV. [48,49]

De plus, une grande quantité d'hydrocarbures de contamination se retrouve également sur l'échantillon, identifiable à l'aide du pic de C-C sp³ (rose), caractéristique, à 284,8-285,0 eV. Papp *et al.* ont rapporté que le benzène adsorbé sur le carbure de molybdène produit un signal à 284,0 eV et que le cyclohexane donne, quant à lui, un pic unique à 284,8 eV sur une monocouche de carbure de molybdène. [50] Les résultats de *Siaj et al.* vont également dans le même sens : le groupement CH₂ du cyclopentylidène, sur la surface de β -Mo₂C, a un signal à 284,7 eV. [51] Une faible quantité de molécules ayant des liaisons doubles avec des atomes d'oxygène (cétone, ester) sont également présentes, donnant naissance au pic à 288,7 eV (rouge) sur le spectre.

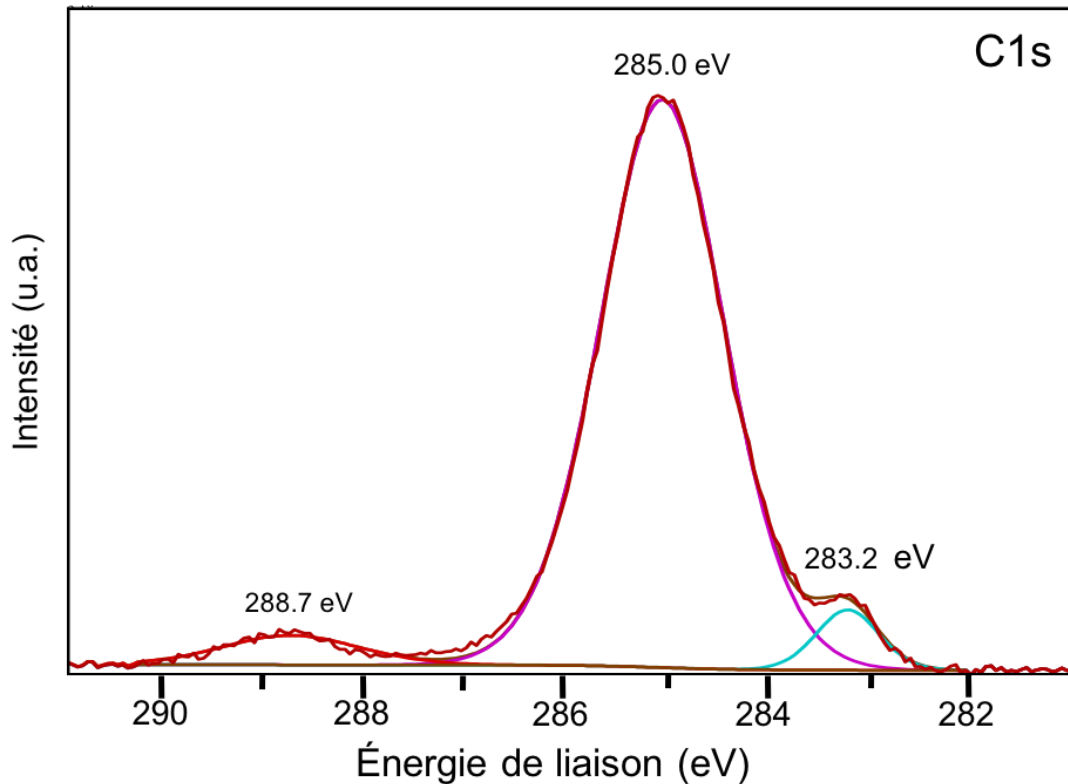


Figure 19: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu tel que reçu de la part du groupe de recherche du Pr. Ren

4.1. Traitement typique de surface

Il existe plusieurs méthodes, en science des surfaces, pour retirer la contamination d'un échantillon. Idéalement, le nettoyage devra éliminer la contamination sans changer la composition des carbures. L'une des méthodes les plus utilisées est de faire un chauffage sous vide si la surface est relativement inerte, par exemple avec l'or et le graphène. Lorsque la surface n'est pas inerte, le chauffage provoque une décomposition des molécules en fragments moléculaires. Il est connu que les premiers métaux de transition sont hautement réactifs vis-à-vis des hydrocarbures insaturés, conduisant à la scission indésirable des liaisons C-C accompagnée de la décomposition des molécules. [52,53]

Une deuxième méthode consiste à faire un traitement avec l'oxygène (O₂) ou l'hydrogène (H₂) à haute température pour éliminer une partie du carbone par formation de molécules simples comme le CO, le CO₂ ou le méthane. Une autre technique utilisée pour retirer la contamination est de procéder à un décapage ionique. Ces trois différentes méthodes ont été testées sur les échantillons. Les sous-sections suivantes rapportent les différents résultats observés.

4.1.1. Chauffage sous vide

Un chauffage de l'échantillon sous-vide pourrait, en principe, nettoyer la surface par la désorption des impuretés et celles-ci pourraient être retirées du système à l'aide des différentes pompes. Cette méthode a été réalisée dans la chambre d'un STM à une température inférieure à 373 K. Par la suite, l'échantillon a été transféré sous vide dans la chambre d'analyse pour être analysé par XPS. Il est donc attendu de voir un signal faible correspondant aux hydrocarbures de contamination sur le spectre XPS du C(1s).

Par contre, lors du simple chauffage sous vide, les composés carbonés de contamination présents initialement sur l'échantillon de Mo₂C/Cu ont été transformés de manière à produire une couche de graphite (284,4 eV) qui n'était pas présente initialement. Diverses études montrent que l'énergie de liaison C(1s) de carbones sp², comme c'est le cas pour le graphite, est à 284,4-284,5 eV. [54,55] Cela est présenté à la figure 20. Par contre, l'intensité relative du pic associé au carbure de molybdène (283,2 eV) est supérieure après le chauffage. Ce chauffage a donc permis de retirer une fraction du carbone de contamination, leur présence diminuait l'intensité du pic de carbure.

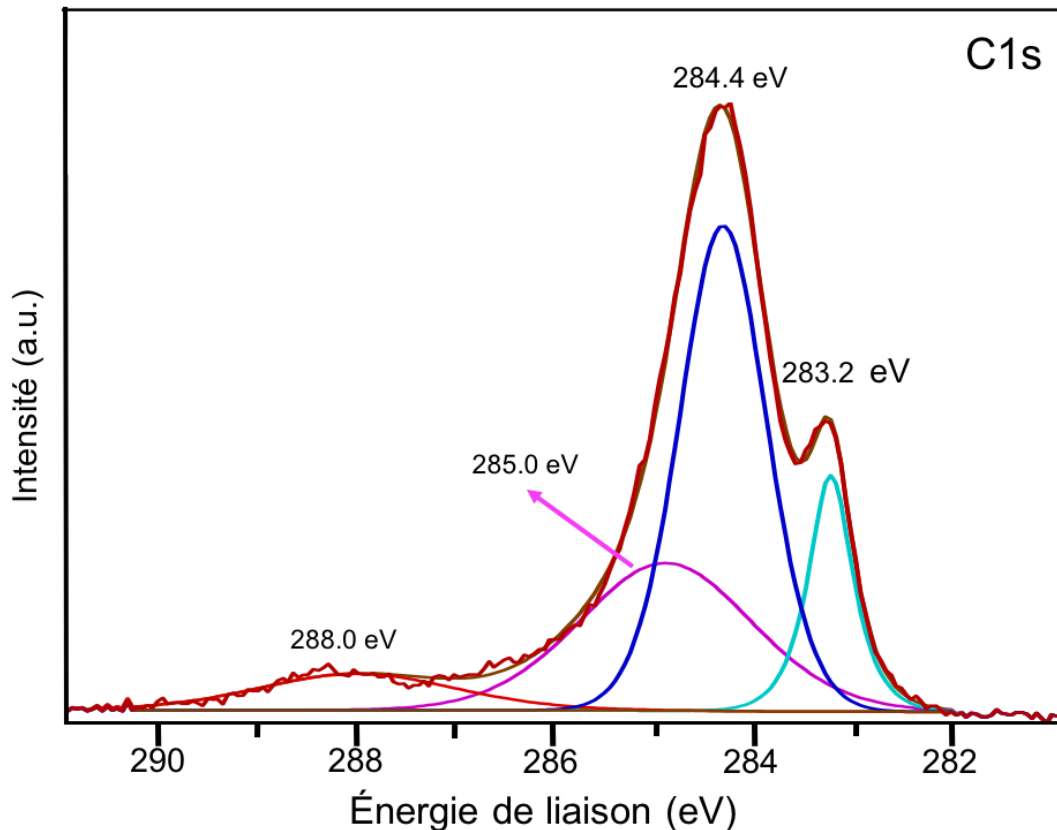


Figure 20: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après un léger chauffage sous vide (< 373 K) dans la chambre du STM, puis transféré à l'ambient pour analyser en XPS.

4.1.2. Nettoyage en utilisant l'oxygène

4.1.2.1. Faible concentration d'oxygène

Des essais ont été tentés en faisant un chauffage à très faible pression en oxygène. Cette méthode a été réalisée en chauffant (673 K, 60 min) sous flux d'argon (99,999%), ce qui correspond à rajouter une faible quantité d'oxygène (< 1 ppm) et d'hydrogène (< 3 ppm). Comme les contaminants sont principalement composés de chaînes aliphatiques, soit du carbone et de l'hydrogène, ces molécules peuvent se briser pour former de l'hydrogène moléculaire, de la vapeur d'eau ou d'autres types de gaz volatil comme le CO ou le CO₂, qui peuvent facilement être retirés du système, encore une fois, grâce aux différentes pompes.

Comme c'était le cas lors du léger chauffage sous vide, cette méthode a également mené à l'apparition du pic du carbone graphitique. En effet, une fois le traitement réalisé, il est possible d'observer, sur la figure 21, la présence d'un nouveau pic à 284,4 eV, soit un pic associé au carbone graphitique. Il est possible également d'observer que la grande majorité des atomes de carbone de contamination C-C sp³ ont été retirés du système. Le pic à 285,0 eV ayant diminué en intensité. De plus, le pic associé au carbure de molybdène a grandement augmenté en intensité, ce qui signifie qu'il est davantage présent à la surface, et donc qu'il y a moins de contamination qu'initialement.

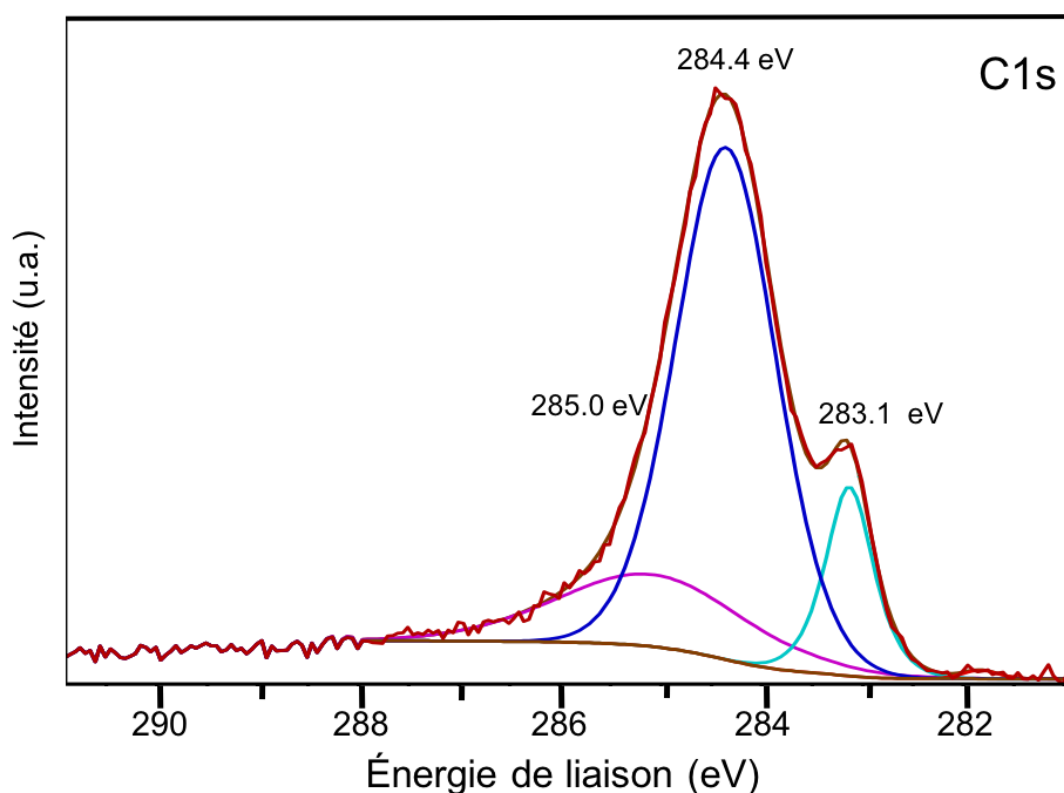


Figure 21: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après le traitement sous un flux d'argon (>1 atm., 70 SCCM, 673K, 60 min, >1ppm O₂ et > 3 ppm H₂)

Il est possible de confirmer que la couche de carbone graphitique recouvre les carbures. En effet, le spectre pris à un angle d'analyse de $\theta=75^\circ$ (figure 22) ne montre aucun pic associé au carbure de molybdène. En augmentant l'angle

d'analyse par rapport à la normale, cela permet de cibler moins en profondeur, et donc plus en surface.

En se basant sur la courbe universelle, les libres parcours moyens (λ) pour les photoélectrons du C(1s), du Cu(2p) et du Mo(3d) sont respectivement 1,5, 1,5 et 1,9 nm. En supposant que tout le signal de photoélectron observé provient d'une région de surface égale à 3λ à un angle de 0° et $0,8\lambda$ à un angle de 75° , la profondeur d'analyse est de 6 nm à 0° et 1,5 nm à 75° . Comme seulement les premières couches sont sondées par l'expérience, seulement ceux associés au carbone graphitique sont visibles sur le spectre C(1s) à 75° , comparativement aux spectres à 0° où les deux espèces étaient visibles. Donc, jouer sur l'angle permet de jouer sur la profondeur d'analyse. Comme les échantillons 2D ont des épaisseurs inférieures à 6 nm, le signal du Cu sous les carbures est masqué. Par contre, il faut garder à l'esprit que les échantillons ne sont pas homogènes et présentent des régions de cuivre non recouvertes ainsi que des couches 2D- α -Mo₂C d'épaisseurs variées.

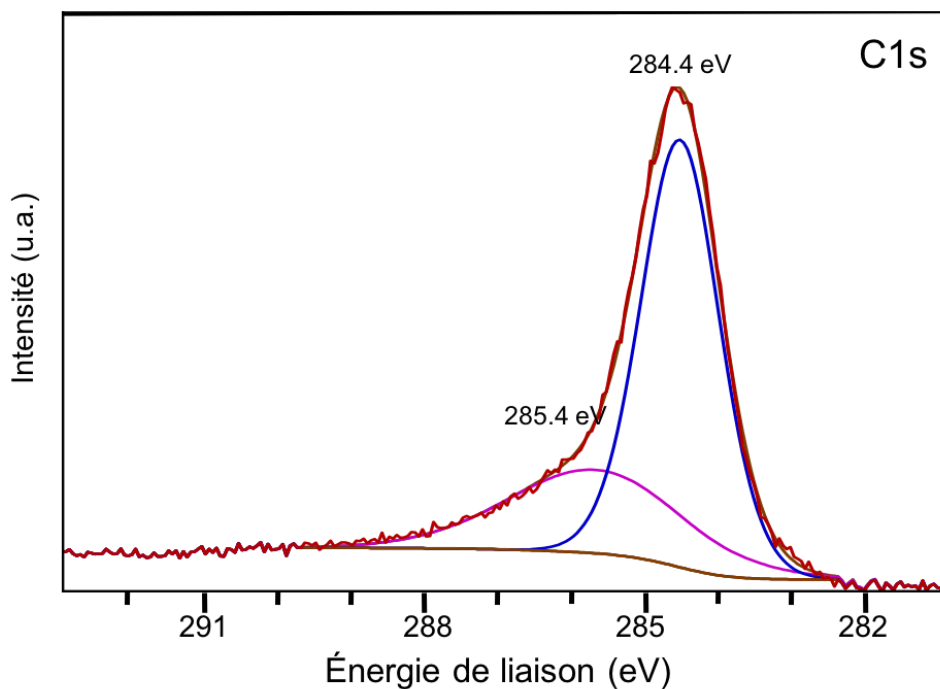


Figure 22: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après le traitement sous un flux d'argon (573K, 60 min, >1ppm O₂ et > 3 ppm H₂, 70 SCCM)

La spectroscopie Raman a pu également confirmer la présence de carbone graphitique sur les échantillons. En effet, il est possible d'apercevoir de petits pics larges vers 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} , qui sont des pics caractéristiques du carbone graphitique après un léger chauffage. [56,57] La figure 23 montre les spectres Raman obtenus (a) avant et (b) après le chauffage. Ce dernier correspondait à un léger chauffage à moins de 373 K tout en diminuant la pression. Notons que les pics à 143 cm^{-1} et 168 cm^{-1} représentent la déformation du lien Mo-O-Mo et que le pic à 656 cm^{-1} , celui de l'élongation Mo-O-Mo, comme répertoriés dans la littérature. [57] Les principales fréquences obtenues en spectroscopie Raman sont répertoriées dans le Tableau 1.

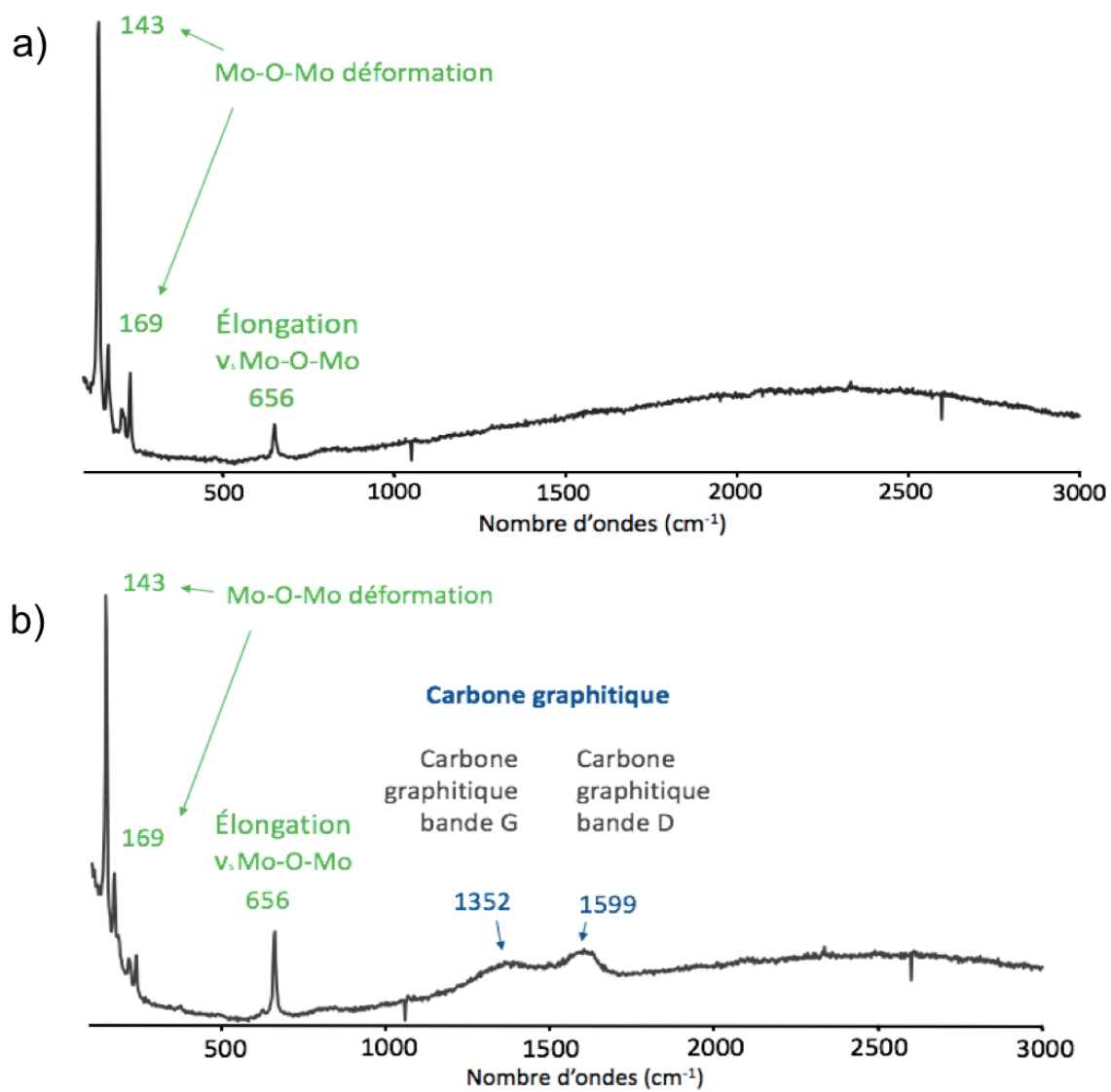


Figure 23: Spectres Raman du α -Mo₂C a) avant et b) après le chauffage sous vide jusqu'à environ 373 K en sous vide.

Tableau 1 : Principales fréquences Raman obtenus sur les échantillons de carbure de molybdène

	Valeur expérimentale (cm^{-1})	Valeur de la littérature (cm^{-1})
Déformation Mo-O-Mo	143	158 [57]
	169	196 [57]
Élongation ν_{as} Mo-O-Mo	Léger pic	817 [57]
Élongation ν_{s} Mo-O-Mo	656	665 [57]
Élongation Mo_2C	656	650 [30]
Carbone graphitique bande D	1352	1350 [58]
Carbone graphitique bande G	1599	1580 [58]

Il est donc possible de confirmer que cette méthode de nettoyage est inefficace, car une couche de carbone graphitique a été formée sur les échantillons.

4.1.2.2. Forte concentration d'oxygène

Un traitement a également été tenté pour accélérer le nettoyage et ainsi, éviter la formation de la couche de graphite sur les échantillons. Pour ce faire, un traitement a été réalisé avec un mélange de 2% O_2 dans de l'argon (Praxair). Lors de ce traitement, l'échantillon a été chauffé graduellement jusqu'à atteindre 573 K (10 K/min), stabilisé durant 30 minutes puis gardé à cette température pendant 30 minute supplémentaire, pour finalement être refroidi lentement.

Les spectres XPS généraux avant et après le traitement sont présentés à la figure 24. Sur le spectre (a), il est possible de confirmer la présence de carbures de molybdène avant le traitement grâce au pic indiqué par les flèches bleues. De plus, le cuivre, sous les carbures, possède un degré d'oxydation 0 (cuivre métallique). Une faible quantité d'atomes d'oxygène, appartenant aux molécules carbonées de contamination, est présente sur l'échantillon. Après le traitement, le spectre (b) montre qu'il n'y a plus de Mo_2C . Une analyse quantitative permet également de

constater qu'il reste moins de 1% Mo (% atomique) à la surface, comparativement aux 20% initiaux. De plus, il ne restait plus de carbone des 32% présent avant le traitement. Le cuivre est passé du degré d'oxydation 0 à +2, ce qui représente l'oxyde de cuivre (II) (CuO). Les pics principaux en $\text{Cu}(3p)_{3/2}$ et $\text{Cu}(3p)_{1/2}$ sont les mêmes pour le Cu (II) et Cu(0). Par contre, des pics satellites sont identifiables à ~ 942 et 961 eV, ce qui confirme la présence d'oxyde de cuivre (II). [59]

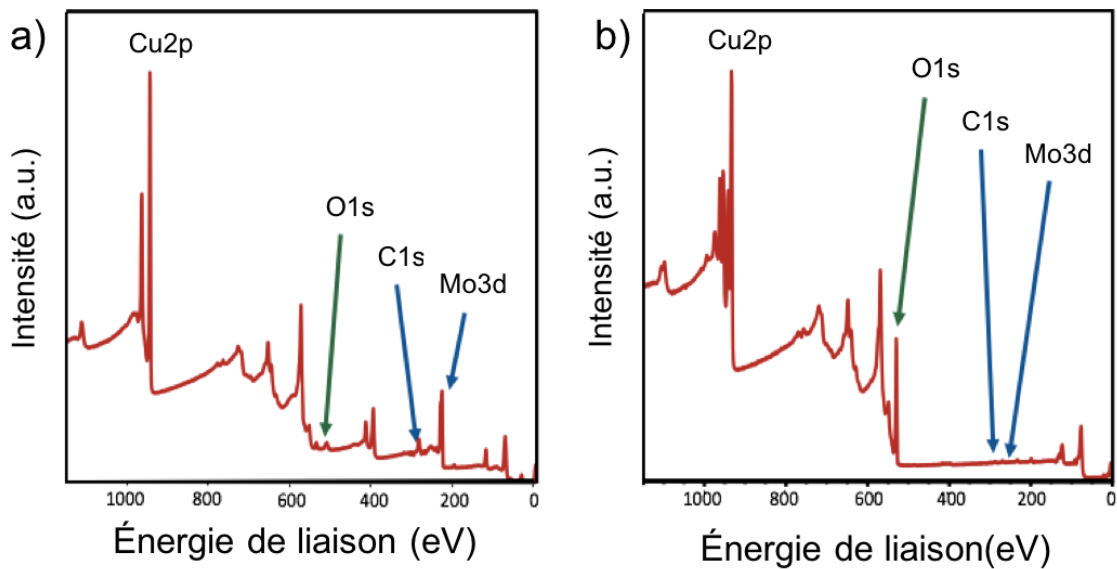


Figure 24: Spectres XPS général du $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$ a) avant traitement et b) après traitement (70 SCCM, 673K, 60 min, 2% O_2/Ar)

De plus, une réaction d'hydrogénation avec du H_2 (673 K, 90 min) a été faite pour s'assurer que les carbures n'avaient pas pénétré dans la couche de cuivre, qui elle, s'était oxydée. L'hydrogénation a permis de réduire l'oxyde de cuivre en Cu métallique. Encore une fois, le faible pourcentage de molybdène (moins de 2%) vient confirmer la perte des carbures de molybdène initialement présent avant le traitement. Aucune explication pour cette observation n'a été trouvée.

Comme le but futur sera d'analyser les échantillons à l'aide d'un microscope à effet tunnel, un léger chauffage risque de provoquer le passage, sous forme liquide, des premières couches de cuivre à la surface qui, en refroidissant, forme des vallées de

cuivre. En effet, avec le STM, une rugosité dans la surface réduit énormément la qualité des images pouvant être prises à l'aide de cette technique. Les méthodes de nettoyage utilisées ne sont donc pas efficaces dans le cadre de ce projet. Il est alors primordial de trouver une autre technique de nettoyage, qui serait viable à tout type d'analyse.

4.1.3. Décapage ionique

Le décapage ionique est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les premières couches à la surface d'un échantillon. Cela peut être très utile pour explorer la composition des couches internes d'une surface ou pour éliminer une contamination solide, très stable, sur la surface désirée. Cette méthode utilise un canon à ions pour décaper la surface désirée. Le nettoyage par décapage varie en fonction de plusieurs facteurs : l'intensité du courant, la durée, la nature de l'échantillon, l'aire de la zone érodée, ainsi que l'angle d'incidence des ions. Pour être capable de projeter des particules chargées sur une surface, il faut les ioniser, puis accélérer les ions formés. Pour se faire, un courant est passé à travers un filament de W pour induire la thermo-émission. Les électrons émis sont soumis à un potentiel électrique afin d'extraire des électrons du filament. Ces derniers entrent alors en collision avec l'argon, ce qui permettra la formation d'ions. Ceux-ci sont alors accélérés et focalisés afin qu'ils puissent balayer la surface souhaitée.

Il est possible de faire varier l'angle d'incidence des ions en inclinant l'échantillon, et non en variant l'angle du canon. De plus, quand l'échantillon est perpendiculaire au canon, la vitesse de décapage est très rapide et la rugosité de surface augmente. À l'inverse, à incidence rasante, la vitesse et la rugosité diminuent.

Dans le cas des échantillons de carbures de molybdène reçus du Pr. Ren, les conditions de décapage utilisées sont : un courant de 4 mA et une différence de potentiel de 2 keV, en utilisant l'argon comme gaz. La figure 25 présente le spectre XPS d'un échantillon de carbures de molybdène après le décapage.

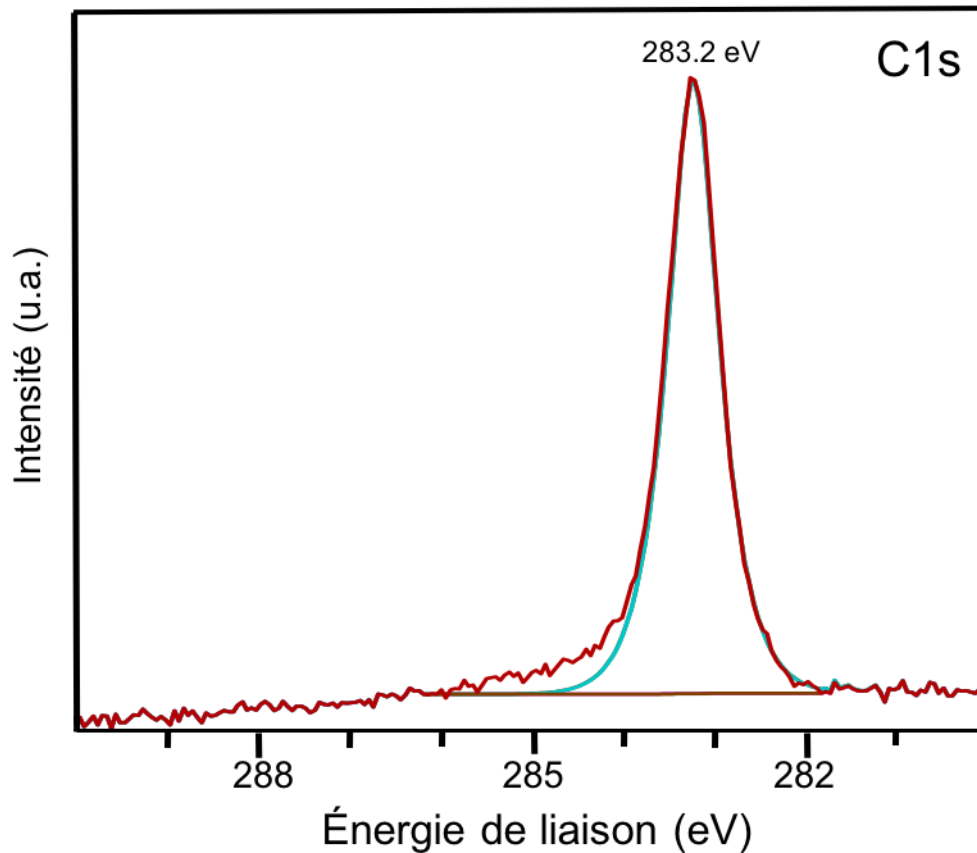


Figure 25: Spectre XPS (C1s, $\theta = 0^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après le décapage ionique (Ar⁺, 4 mA, 2 keV)

Il est possible de remarquer une réduction significative de la contamination, par rapport à la figure 19. En effet, seulement le pic de carbures de molybdène est présent à 283,2 eV. Il est possible de voir un léger renflement vers 284,5 eV, qui peut signifier qu'une faible quantité de carbone graphitique ou de carbone de contamination est encore présente. Par contre, la majorité des contaminants ont été retirés. Des spectres similaires sont obtenus autant pour éliminer le carbone de contamination, pour retirer la couche de graphite ou pour nettoyer l'échantillon entre deux expériences pour le rendre propre à nouveau.

De plus, le décapage a permis de réduire la couche d'oxyde qui était initialement présente sur les échantillons, comme le montre le spectre du Mo(3d) avant (figure 26a) et après le décapage (figure 26 b).

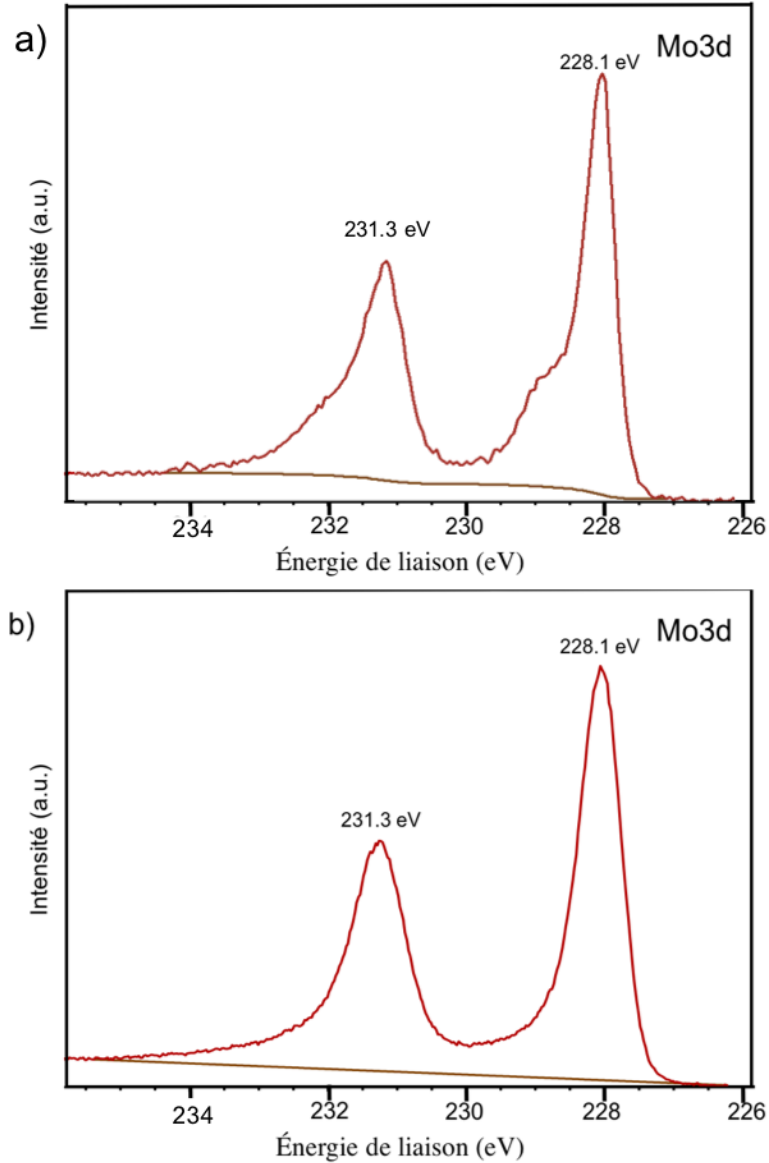


Figure 26: Spectre XPS (Mo3d, $\theta = 0^\circ$, TP) a) avant et b) après le décapage ionique

Par contre, comme cette méthode est destructrice, elle comporte le désavantage de pouvoir abîmer l'échantillon. En effet, en détruisant les couches les plus à la surface, un décapage trop intense et/ou trop long peut venir retirer la totalité de l'échantillon, et ce, de manière non réversible.

Chapitre 5 : Le furfural

Lorsque la surface bidimensionnelle de α -Mo₂C est propre, il est possible d'étudier l'interaction entre diverses molécules et la surface. Dans ce chapitre, l'adsorption du furfural, un produit facile à obtenir en partant des résidus de la biomasse, a été réalisée sur le α -Mo₂C/Cu. Cela permet de comprendre ses modes d'adsorption. Cela peut permettre d'obtenir des informations précieuses, qui peuvent encourager la récupération de ce produit résiduel de la biomasse.

5.1. Adsorption du furfural

Les résultats présentés lors de cette section font l'objet d'un article soumis au Canadian Journal of Chemical Engineering le 6 février 2018. L'article a été accepté le 13 avril 2018 et publié 19 juin 2018

Avant de procéder à l'adsorption du furfural, l'échantillon de carbure de molybdène a été décapé à l'aide d'un canon à ions (Section 4.1.3.). Une fois l'échantillon propre, l'adsorption (100 L) et l'acquisition des spectres a alors été réalisée à température pièce.

La figure 27 présente les spectres XPS du furfural sur une surface de 2D- α -Mo₂C/Cu. En plus du pic caractéristique du carbure de molybdène à 283,1 eV, le spectre XPS en C(1s) (figure 43 a) présente deux pics avec des aires presque équivalentes à 285,8 eV et 284,5 eV. Ils peuvent être associés aux atomes de carbone sur le groupement furane du furfural. En effet, les deux atomes de carbone voisins de l'oxygène, élément plus électronégatif, auront une énergie de liaison plus élevée (285,8 eV) que ceux, en position bêta par rapport à l'oxygène (284,5 eV). Ces valeurs correspondent à celles retrouvées dans la littérature pour l'adsorption du furane sur une surface de Si(111). [60] La déconvolution du spectre suggère aussi la présence d'un pic additionnel à 283,5 eV, qui provient probablement de la décomposition d'une fraction du furfural adsorbé. Pour le spectre de O(1s) (figure

27 b), un pic à 533,8 eV est attribué à l'atome d'oxygène appartenant au groupement furane.

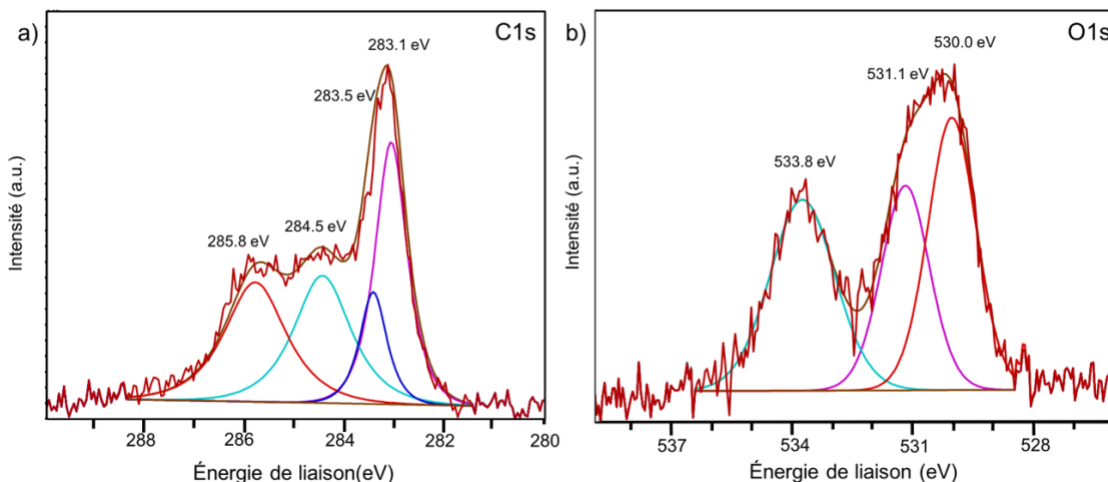


Figure 27: Spectres XPS du furfural adsorbé sur du α -Mo₂C/Cu à TP pris à un angle d'analyse de 75°. (a) spectre C(1s); (b) spectre O(1s)

Certaines études déjà publiées peuvent aider à mieux comprendre les spectres XPS obtenus. D'abord, Chen *et al.* ont étudié l'adsorption du furfural sur une surface de Cu(111). [61] D'autres études ont été réalisées sur des monocristaux de Mo(110) [62] et de Mo(100) [44] portant une mince couche de carbure préparée par la décomposition de l'éthylène. De plus, Vohs *et al.* ont récemment réalisé des études de spectroscopie de perte d'énergie électronique (HREELS) et de désorption thermique (TPD) pour le système Mo₂C / Mo (100). [44] Chen *et al.* ont également rapporté des résultats en HREELS et TPD, en plus de ceux utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité sur des surfaces de Mo₂C/Mo (110), ainsi que sur le Cu(111). L'avantage du HREELS est d'apporter des informations vibrationnelles afin d'identifier les espèces en surface, ainsi que leurs configurations d'adsorption. À température pièce, les spectres HREELS du furfural sur du carbure de molybdène montre un état de chimisorption η_2 (C,O). [44,45,62] Ce mode d'adsorption est visualisable sur la figure 28(b).

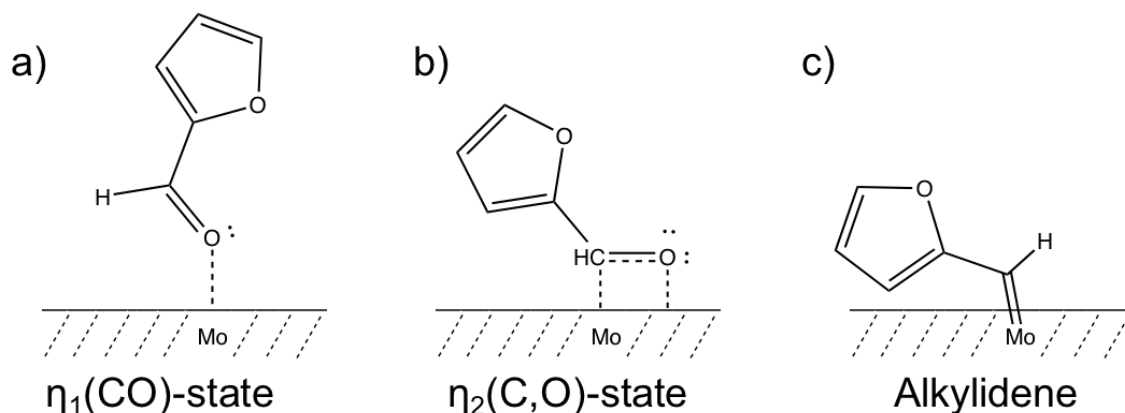


Figure 28: Schématisation de trois configurations d'adsorption plausibles du furfural sur une surface de Mo_2C : (a) $\eta_1(\text{CO})$, b) $\eta_2(\text{C, O})$ et c) groupement alkylidène résultant de la chimisorption impliquant une désoxygénation sélective

Lors de la formation d'une liaison di-sigma (figure 28b), les atomes du carbonyle se lient avec les atomes de molybdène à la surface (soit un Mo ou deux Mo). La double liaison $\text{C}=\text{O}$ devient alors une liaison simple $\text{C}-\text{O}$. Cette activation du groupement carbonyle a également été révélée par les calculs DFT pour le furfural sur la surface de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ (110). De plus, il est prédit que la longueur de la liaison simple serait de 1,35 Å comparativement à 1,23 Å, sous forme gazeuse. L'état $\eta_2(\text{C,O})$ est vu comme un intermédiaire pour la désoxygénation [44,45,62], comme l'ont également découvert *Siaj et al.* avec le cyclopentanone [51] et le cyclobutanone [63] sur le $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

Le pic à 531,1 eV, sur la figure 28 b, peut ainsi être attribuable à l'atome d'oxygène du carbonyle dans la configuration $\eta_2(\text{C,O})$. Cela concorde avec les données XPS O(1s) pour la liaison di-sigma pour le cyclopentanone sur le $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ où un pic à 530,9 eV a été observé. [51]

Cette interprétation est supportée par les calculs DFT de Chen *et al.* [44,45,62], qui prédisent que l'énergie d'adsorption du furfural est beaucoup plus élevée sur le Mo_2C que sur le Cu (111) ; 3,54 eV contre 0,22 eV. De plus, les calculs prédisent que la liaison $\text{C}-\text{O}$ allonge de 1,23 Å à 1,24 Å sur le Cu (111). Une telle activation faible est cohérente avec la rétention de la double liaison carbonyle dans une

configuration de chimisorption η_1 (CO), comme illustrée sur la figure 28 a. Les données XPS de la figure 27 ne montrent aucun pic pouvant présumer un état η_1 (CO), le mode de liaison attendu du furfural sur Cu (111). Par exemple, l'état η_1 (CO) du cyclopentanone sur β -Mo₂C montre une énergie de liaison C(1s) de 288,1eV et aucun pic correspondant n'est visible sur le spectre en C(1s) du furfural sur le α -Mo₂C bidimensionnel. [51] Cela indique qu'il n'y a pas de furfural adsorbé directement sur le cuivre, car des interactions η_1 (CO) auraient été favorisées. Ainsi, il est possible d'éliminer ce mode d'adsorption sur la surface de carbure de molybdène.

La déconvolution du spectre O(1s) sur la figure 27 b montre trois pics (533,8, 531,1 et 530,0 eV) avec des intensités intégrées dans le rapport 1,0: 0,85: 1,09. Comme discuté précédemment, les deux premiers pics sont compatibles avec un état η_2 (C,O) (Figure 28(b)) et le troisième pic est caractéristique de l'oxygène atomique chimisorbé. Cependant, un alkylidène formé par désoxygénation laisserait également l'anneau furane intact (Figure 28 c) et ainsi donnerait des pics O(1s) à ~ 533,8 eV (anneau de furane) et ~ 530,0 eV (oxygène atomique adsorbé), ainsi que des pics C(1s) à 285,8 et 284,5 eV. L'intensité à ~ 530,0 eV pourrait également provenir d'une décomposition importante impliquant l'ouverture du cycle et le dépôt de fragments d'hydrocarbures, d'atomes d'hydrogène et d'oxygène sur la surface. *Vohs et al.* ont rapporté des preuves d'une telle décomposition. [44] Ils ont trouvé par des expériences TPD que le 2-méthylfurane, (C₄H₃O)CH₃, est formé à partir de furfural sur Mo₂C / Mo (100) et désorbe dans la gamme de 250-400 K. De même, *Chen et al.* ont observé la formation de 2-méthylfurane au-dessus de la température ambiante sur Mo₂C/Mo(110). [45] La formation de 2-méthylfurane nécessite la formation de deux liaisons C-H, indiquant qu'en plus de la désoxygénation sélective, une dissociation plus poussée se produit pour fournir, sous vide, les atomes d'hydrogène requis. [44] Le rapport atomique C:O donné par le signal C(1s) combiné (figure 27 a) à 285,8 :284,5 eV au signal combiné O(1s) (figure 27(b)) est ~ 2,5: 1 compatible avec l'ensemble des atomes de carbone du furfural à la surface. Par conséquent, la désorption du 2-méthylfurane est exclue comme étant un processus

important dans le présent système. En résumé, l'attribution provisoire du signal XPS réfère à un mélange d'états $\eta_2(\text{C},\text{O})$ (figure 28 b), d'un alkylidène de surface (figure 28 c) et de fragments d'hydrocarbures résultant d'une décomposition plus extensive, comme indiqué précédemment pour les cétones cycliques sur du $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ par Oudghiri-Hassani *et al.* [48] Des études XPS à haute résolution et des expériences de spectroscopie infrarouge à absorbance de réflectance sont nécessaires pour décrire le système complexe furfural/2D- $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$ avec plus de détails moléculaires.

5.2. Étude en fonction de la température

En modifiant la température, il est possible de surmonter diverses barrières d'activation, que ce soit pour la désorption, le bris de liaisons ou pour la formation de nouvelles espèces. Des études ont été réalisées pour sonder le furfural sur le $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$ à différentes températures.

5.2.1. Chauffage de l'échantillon seul

Afin de comprendre l'effet du chauffage sur l'échantillon propre, ce dernier a été chauffé simplement sous vide jusqu'à 773 K. Il est possible de voir, à la figure 29, l'apparition d'un nouveau pic après le chauffage dans le spectre du C(1s)(pic en bleu). La figure 30 confirme que le nouveau pic correspond au pic du graphite à 284,5 eV. Cela vient prouver sa formation sur la surface de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$. Une hypothèse plausible est que les atomes de carbone provenant des carbures migrent à la surface de ceux-ci lors de l'augmentation de la température. Il se produit alors le même résultat que lorsqu'il y a chauffage, que lors des tentatives d'éliminations de la contamination à la surface. Suite au décapage (avant le chauffage), le système est à une pression de 10^{-9} Torr, ce qui correspond à un bon vide. Par contre, il faut environ 45 minutes entre le moment du décapage, et celui où le système est stabilisé à 773 K. Normalement, lorsque les échantillons sont laissés trop longtemps sous vide, un pic de carbone aliphatique sp^3 à 284,8-285,0 eV apparaît. La contamination

donnant le pic à 284,5 eV est attribuée aux espèces résiduelles dans le système d'analyse XPS.

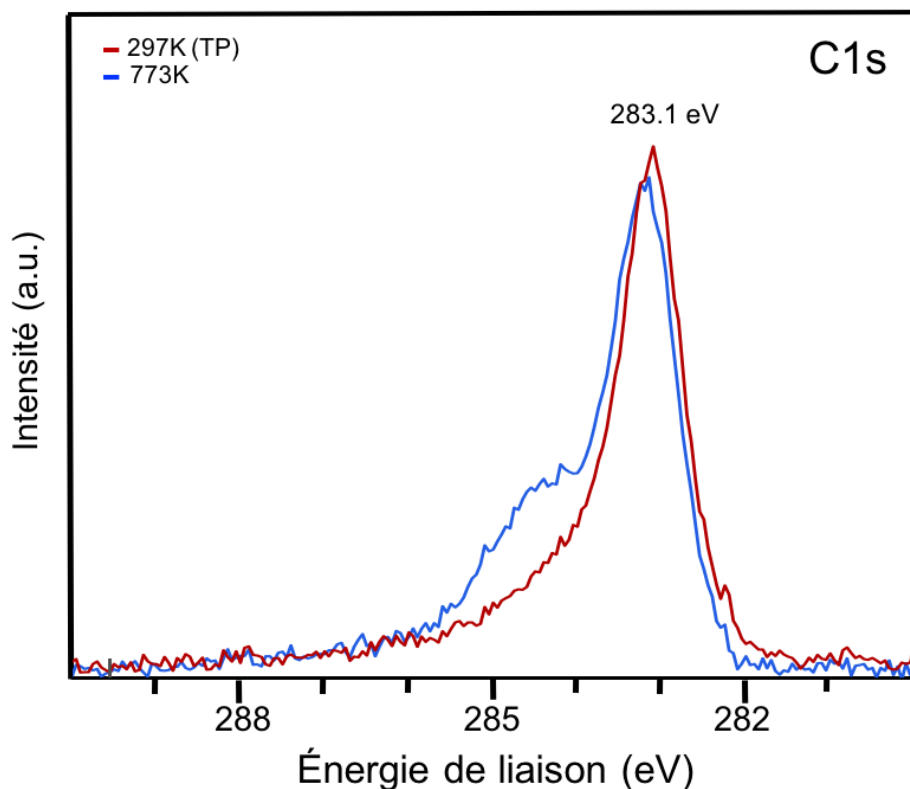


Figure 29: Spectres XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$) du α -Mo₂C/Cu seul seule (avant l'adsorption du furfural) à température pièce (rouge) et à 773 K (bleu)

Sur le spectre général, la quantité d'atome d'oxygène à 773 K, comparativement à celle à température pièce, est passée de 6% à 3%. Cette diminution est visible sur le spectre O(1s) de la figure 31. À 530,0 eV se trouve le pic correspondant à la liaison Mo-O. Par contre, aucune modification majeure n'a été observée sur le spectre du Mo(3d) (figure 32).

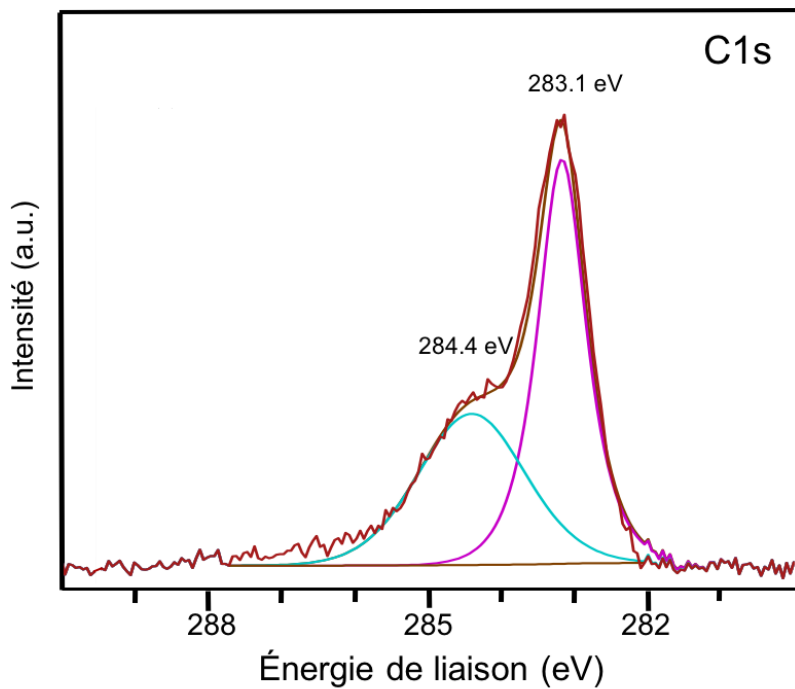


Figure 30: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$) du α -Mo₂C/Cu seul (avant l'adsorption du furfural) à 773 K

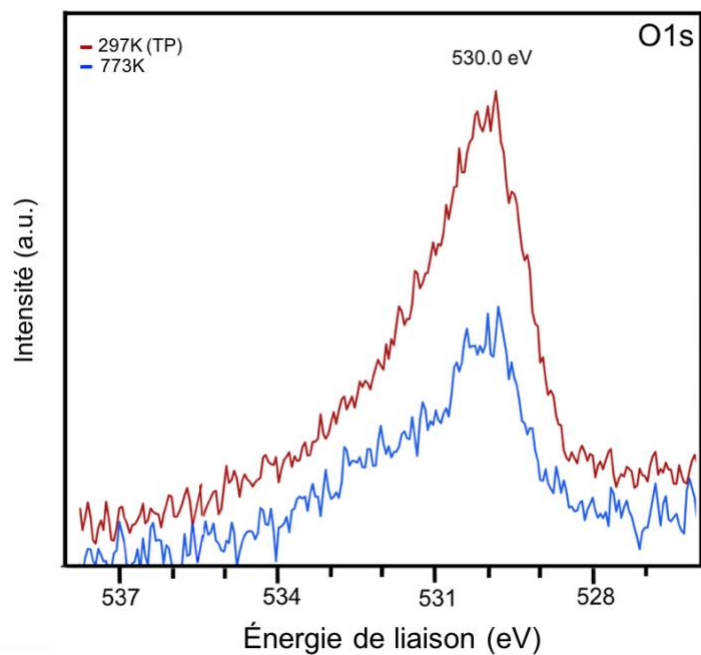


Figure 31: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$) du carbure de molybdène/Cu seul (avant l'adsorption du furfural) à température pièce (rouge) et à 773 K (bleu)

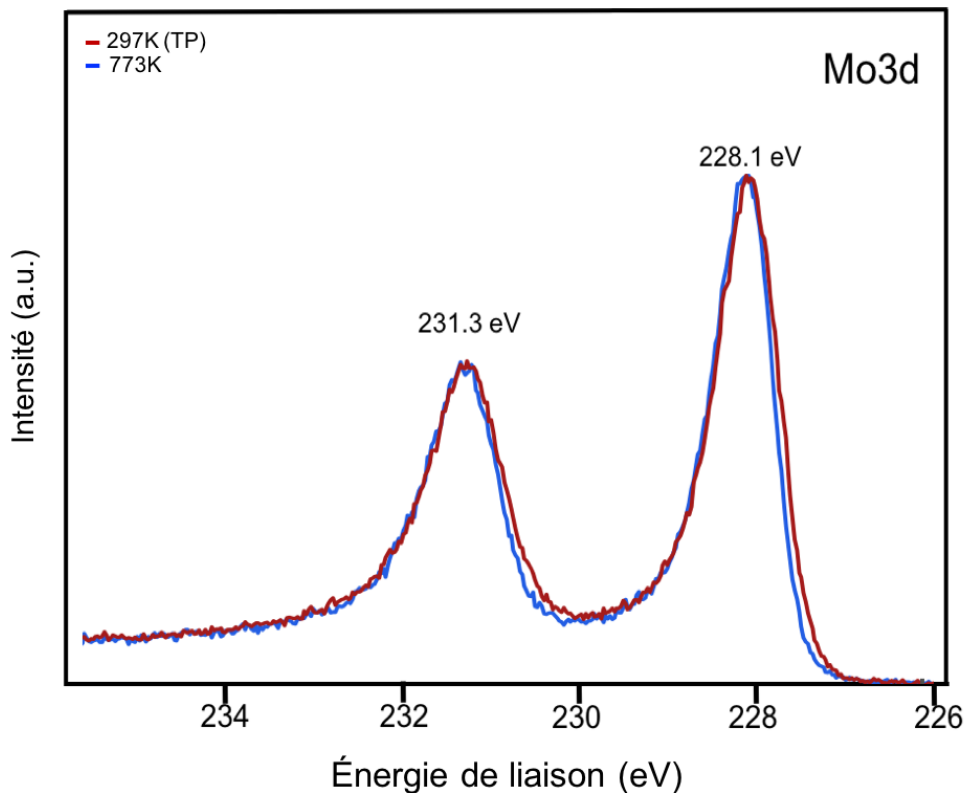


Figure 32: Spectres XPS (Mo3d, $\theta = 75^\circ$) du carbure de molybdène/Cu seul (avant l'adsorption du furfural) à température pièce (rouge) et à 773K (bleu)

5.2.2. Chauffage en présence de furfural

Suite à l'adsorption du furfural (100 L) à température pièce, la température a été augmentée graduellement, passant de température pièce à 773 K. Des spectres à température pièce (297 K), 373 K, 473 K, 573 K, 673 K et 773 K ont été pris. À chacune de ses températures, il y a eu une période de stabilisation d'environ 15 minutes avant de prendre les spectres. De plus, la température oscillait à environ ± 5 K de la valeur mentionnée. Il est à noter que chacun des spectres XPS a été fait à 75° . Les spectres C(1s), aux six températures, sont juxtaposés dans la figure 33. Il est possible de voir que le spectre en rouge est équivalent à celui de la figure 27 a. De plus, en augmentant la température, il est possible de constater la disparition

graduelle du pic à 285,6 eV (associé à l'atome d'oxygène sur l'anneau furanique). Les spectres pris à (a) 297 K, (b) 373 K, (c) 573 K et (d) 773 K sont présentés séparément dans la figure 34 pour une meilleure clarté. Le spectre à 773 K semble montrer la présence d'une couche de graphite à 284,4 eV, comme cela avait également été le cas lors de tentatives de nettoyage présentées au chapitre 4.

Il serait intéressant de faire chauffer le furfural dans un système TDP pour être capable d'identifier le bris de la molécule grâce au spectromètre de masse. Des études montrent qu'en chauffant, le carbure pourrait convertir le furfural en produits comme du furane, du 2MF ou de l'alcool furfurylique. [41,44,45] Par contre, cela n'est possible qu'en présence de H₂. Il est difficile de déterminer si c'est ce qu'il s'est produit dans le cas présent. En effet, le furane est un liquide extrêmement volatil (T_{ébullition} : 302 K). Aux températures étudiées, les chances sont très faibles que les interactions avec la surface soient assez fortes pour qu'il reste adsorbé. Par contre, des fragments peuvent être demeurés adsorbés sur la surface.

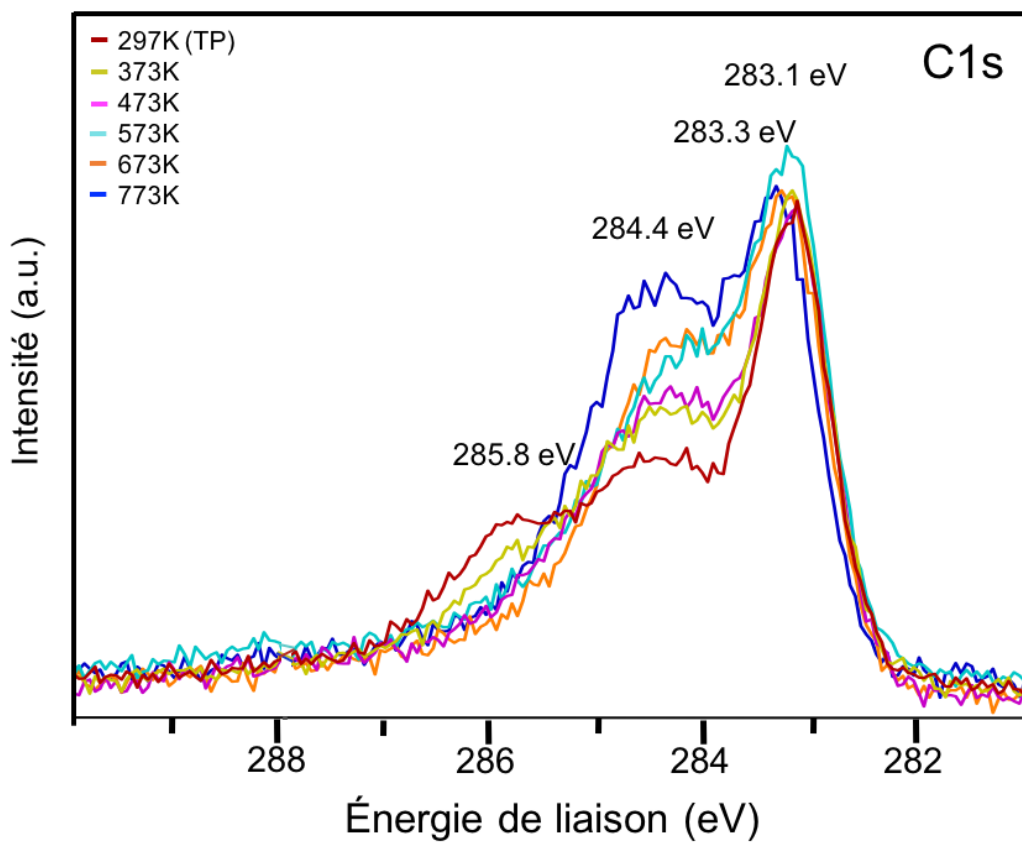


Figure 33: Spectres XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$) du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu en fonction de la température

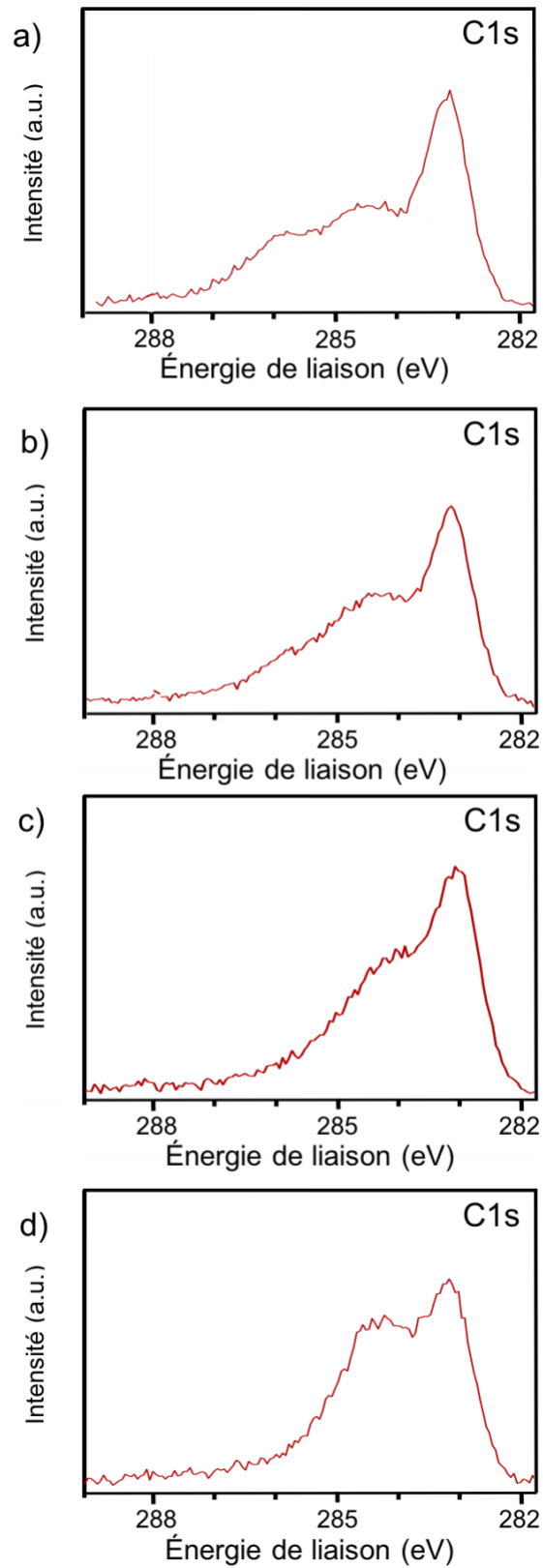


Figure 34: Spectres XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$), du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu à a) 297 K b) 373 K c) 573 K et d) 773 K

Des spectres O(1s), pris en fonction de la température, sont présentés dans les figures 35 et 36. Ces données montrent la disparition du pic O(1s) à 533,8 eV, ce qui montre également la désorption ou bris du groupement furane. À partir de 473 K, ce pic est de très faible intensité et disparaît totalement à 573 K. À partir de cette température, il est possible de voir l'augmentation du signal en O(1s) associé à l'oxygène chimisorbée sur la surface de molybdène à 530,0 eV.

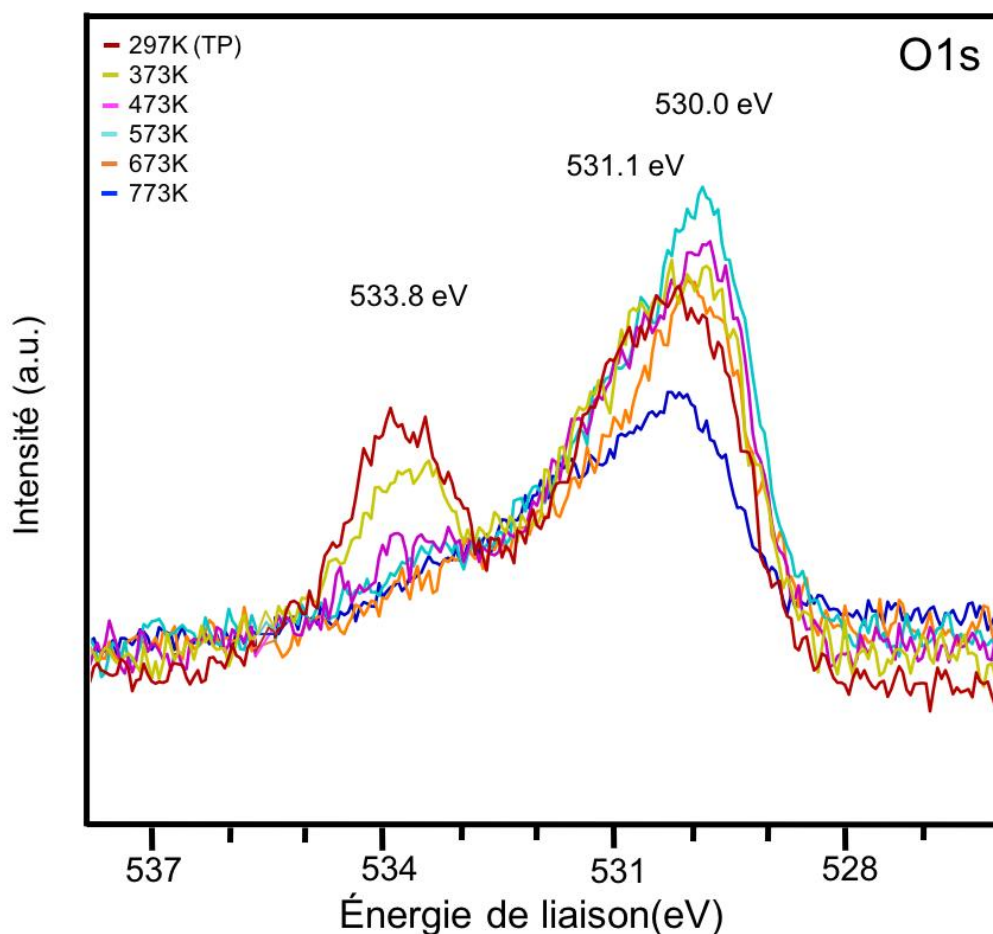


Figure 35: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu pris en fonction de la température

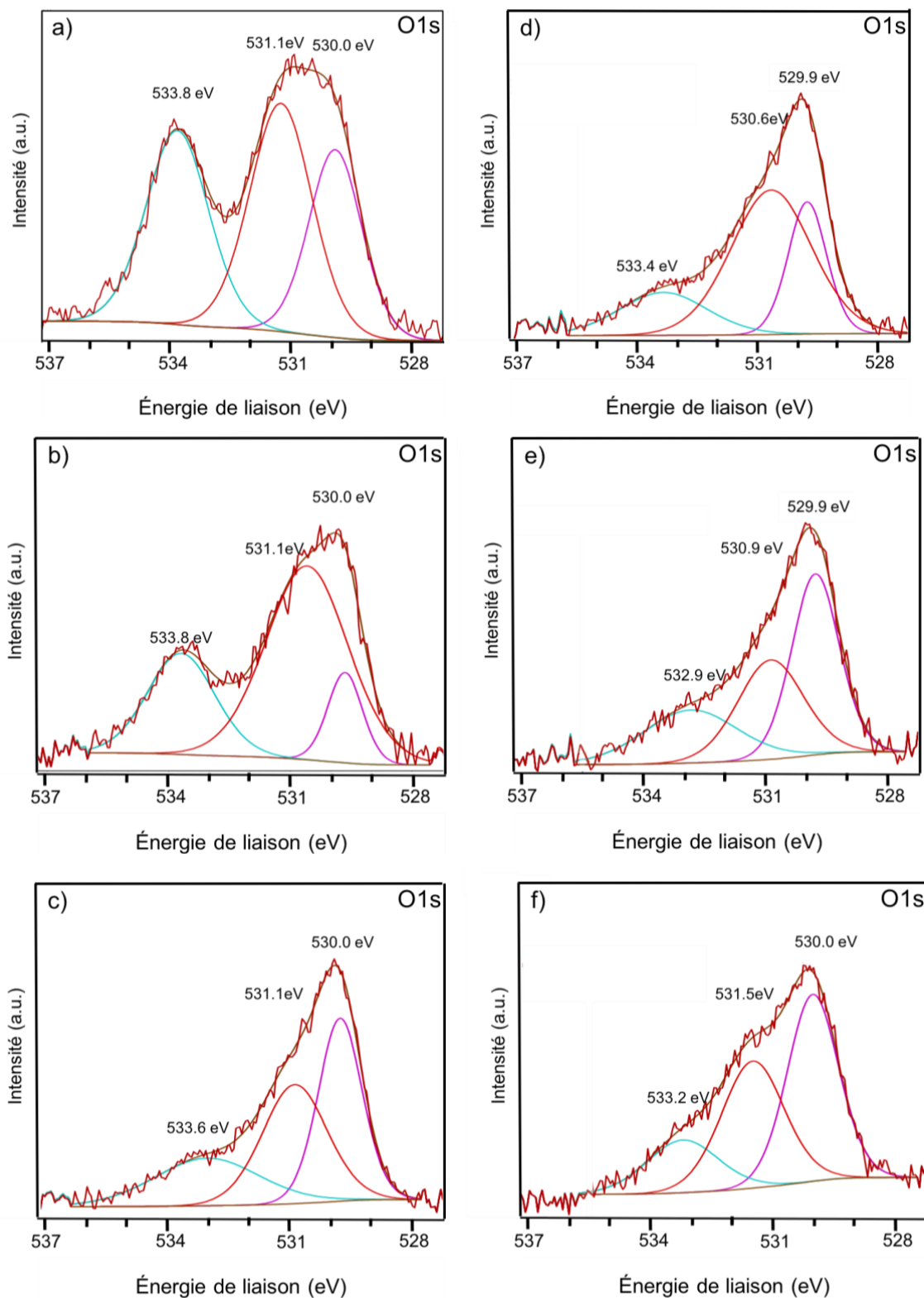


Figure 36: Spectres O1s du furfural/α-Mo₂C/Cu à différentes températures :
a) 297 K b) 373 K c) 473 K d) 573 K e) 673 K f) 773 K

Dans le cas du spectre du Mo(3d) (figure 37), aucune modification significative n'a été observée lors du chauffage de l'échantillon. Il faut tout de même mentionner que la couche de molybdène est beaucoup plus épaisse que celle de furfural adsorbé sur la surface. De plus, le signal en Mo(3d) semble diminuer légèrement avec l'augmentation de la température. Cela est probablement explicable par le fait qu'en augmentant la température, il semble y avoir formation d'une couche de graphite à la surface. Contrairement au furfural qui forme une seule couche non uniforme à la surface, le graphite est très stable, et plusieurs couches peuvent s'empiler à haute température, ce qui diminue la profondeur d'analyse dans la couche de molybdène.

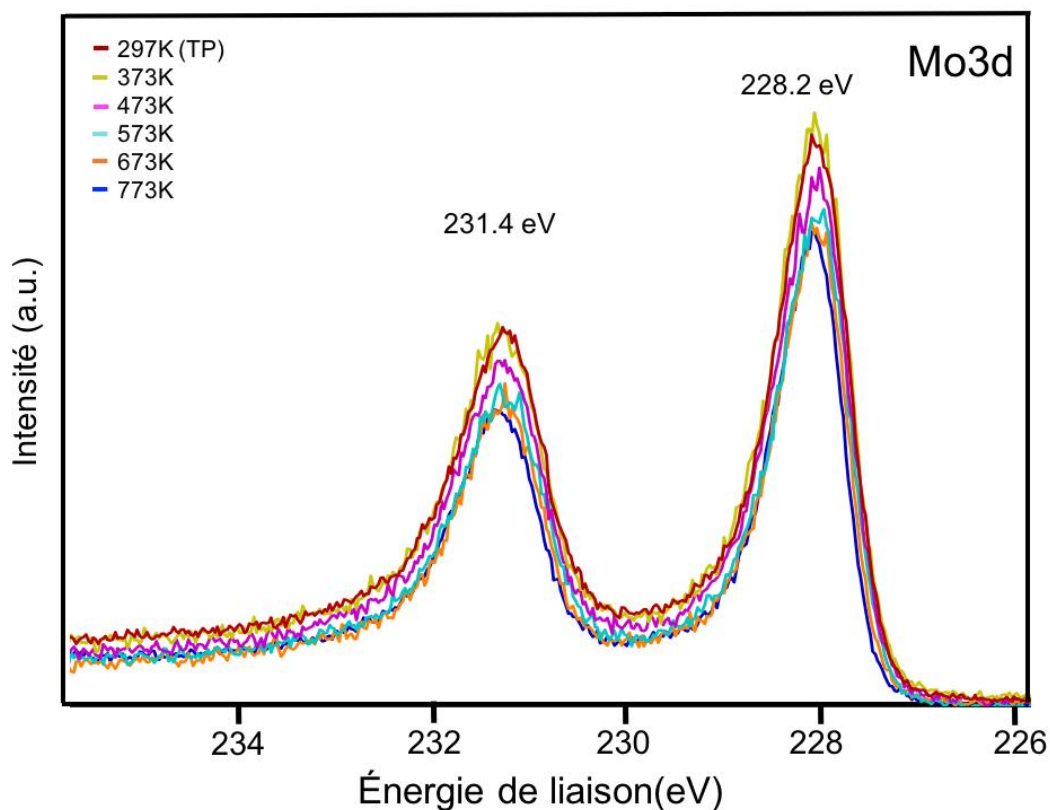


Figure 37: Spectres XPS (Mo3d, $\theta = 75^\circ$) du furfural adsorbé sur le carbure de molybdène/Cu en fonction de la température

Chapitre 6 : Test d'adsorption sur les carbures de molybdène

Afin de valider adéquatement l'interprétation des résultats d'adsorption du furfural sur la surface de carbures de molybdène, des tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant d'autres types d'oxygénates. Des oxygénates très simples, pour lesquels il y a des données dans la littérature, ont été utilisés. De plus, cela aide à comprendre la réactivité de la surface des échantillons 2D-Mo₂C/Cu face à ces molécules. D'abord, des résultats pour la chimisorption de l'oxygène moléculaire et du monoxyde de carbone seront présentés dans cette section. Par la suite, l'adsorption a été réalisée avec les trois produits illustrés à la figure 38. Tous les renseignements obtenus seront pertinents pour essayer de comprendre les interactions que peut avoir le α -Mo₂C avec les résidus de la biomasse, afin d'en faire des produits à valeur ajoutée.

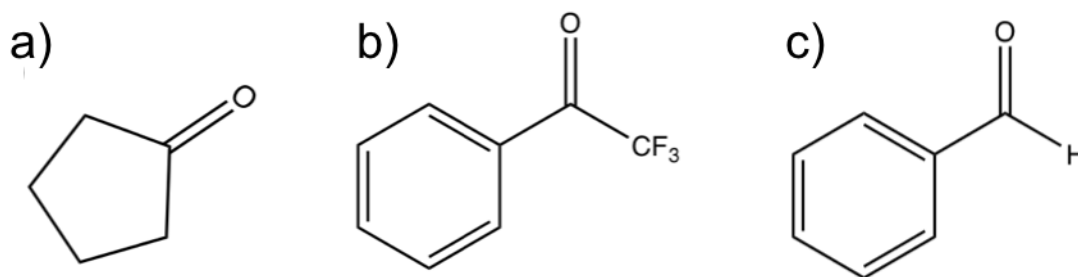


Figure 38: Schématisation des structures du a) Cyclopentanone, b) Trifluoroacétophénone et c) Benzaldéhyde

6.1. Oxygène moléculaire (O₂)

Il est intéressant de regarder le comportement de l'oxygène moléculaire sur la surface de carbure. Liu *et al.* ont étudié son comportement par DFT sur des surfaces de Mo₂C (110) et de Mo₂C (201). [68] Ils en concluent que l'O₂, un oxydant très puissant, subit un recouvrement complet en oxygène sur les deux types de surface de Mo₂C à différentes pressions et températures. Wang *et al.* sont arrivés aux

mêmes conclusions sur une gamme de température entre 100 et 700 K, également par DFT. [67] Pour des molécules comme l'eau ou le dioxyde de carbone, qui sont beaucoup moins oxydantes, il n'y a qu'une oxydation partielle de la surface de carbures de molybdène. La comparaison est possible avec la molécule de furfural, qui n'est pas un très bon oxydant. [66]

De plus, Edamoto *et al.* ont fait des études par synchrotrons-XPS de l'adsorption d'oxygène sur une surface de Mo₂C (0001) à différents recouvrements et différentes températures. [68] Sur leur échantillon, une couche de carbone est à la surface (surface terminée en C). Ils ont montré qu'à des températures dans la gamme de 150-300 K, l'oxygène s'adsorbe de manière dissociative. Les atomes d'oxygène adsorbés interagissent alors avec les atomes de Mo et de C pour former une couche oxycarbure. À partir de 800 K, les liaisons C-O sont rompues et les atomes d'oxygène adsorbés ne sont liés qu'aux atomes de Mo. Óvári *et al.* ont également réalisé des expériences sur une surface de Mo (100). [69] Ils ont observé une dissociation complète d'O₂ à température pièce par XPS à différents angles.

Les spectres XPS en O(1s) et en Mo(3d), présentés par Edamoto *et al.* [68] à 800-1000 K, sont très semblables à ceux obtenus à température pièce dans notre étude sur une surface de α -Mo₂C, où le molybdène est en surface. Le spectre général montre qu'une exposition à l'oxygène (100 L) fait passer la concentration atomique de 3 à 12%. Le spectre en oxygène, présent à la figure 39, montre qu'une fois l'adsorption réalisée, le pic à 530,0 eV, correspondant à la liaison Mo-O, est présent. Ces résultats sont similaires à ceux d'Edamoto *et al.*, soit à une énergie de liaison à 530,1 eV à haut recouvrement. [68] De plus, cela correspond à l'oxydation complète que Liu *et al.* ont calculée par DFT. [68] L'intensité du signal O(1s), avant l'adsorption, n'est pas assez élevée pour comparer efficacement sur la même figure les deux spectres.

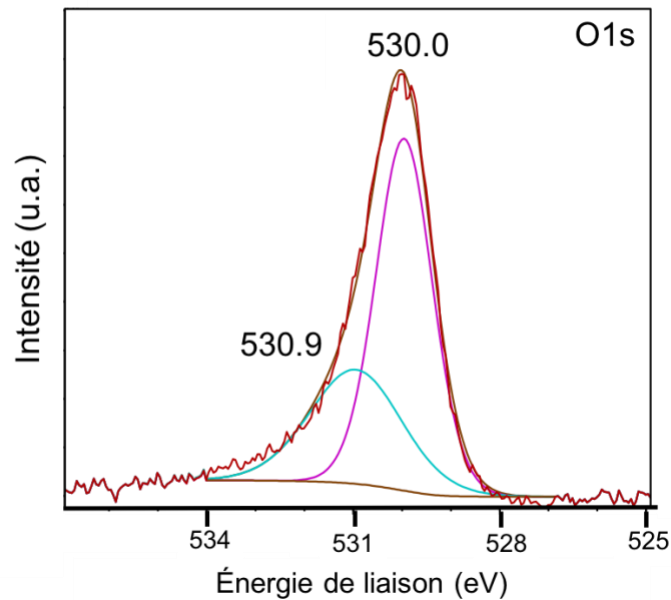


Figure 39: Spectre XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après l'adsorption de l'O₂ à 100L

Sur le pic en Mo(3d), il est possible d'apercevoir un petit renflement explicable par la présence, sur la surface, de molybdène lié à l'oxygène (figure 40). Des résultats semblables avaient également été observés par Edamoto *et al.* et Óvári *et al.* [70,71] Un léger décalage et un léger élargissement du doublet Mo(3d) ont été observés en raison de l'adsorption d'O₂ à 300 K. Comme c'était le cas avec le furfural, il est possible de voir une dissociation partielle de la molécule résultant à la formation des liaisons Mo-O à la surface.

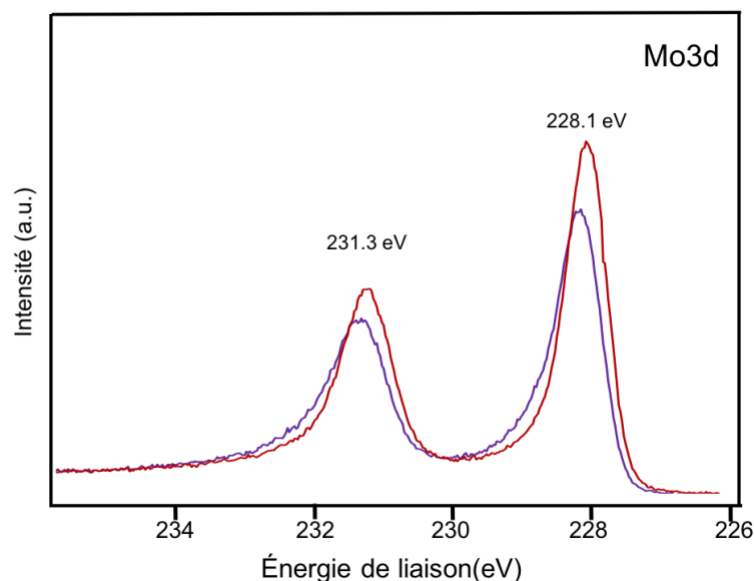


Figure 40: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du O₂ à 100L

6.2. Monoxyde de carbone (CO)

Comme le furfural contient un groupement C=O, il est intéressant de comparer son adsorption avec le CO. Les TMCs montrent une température de désorption du CO inférieure à celle des métaux du groupe Pt, ce qui suggère une plus grande résistance à l'empoisonnement au CO. [64] De plus, le CO a l'avantage d'être bien connu de la littérature sur des surfaces de Mo₂C ou de Mo(110). [64-67]

Papp *et al.* ont récemment étudié la réactivité d'une monocouche de carbure sur le molybdène, ainsi que sur la forme massique des carbures de molybdène, par synchrotron TP-XPS, TPD et par DFT. [64] La structure de la monocouche de carbure sur le molybdène n'est pas définie. Leurs résultats montrent une dissociation partielle du monoxyde de carbone à partir de 145 K. De plus, leurs calculs DFT montrent que l'adsorption sur les sites de Mo est plus stable que sur les sites de C.

Par contre, lorsqu'on augmente le taux de recouvrement, d'autres sites sont occupés. En augmentant la température, ils ont observé des processus de désorption, d'interconversion de différentes espèces de CO et de CO dissociés. [64] À partir d'environ 400 K, les atomes de carbone et d'oxygène du CO commencent à se dissocier en oxygène et carbone atomique. Puis, à 800 K, le carbone et l'oxygène atomique désorbent de la surface par recombinaison en CO. Après 1200 K, plus aucune trace de C, ni de O n'est visible sur la surface de carbure de molybdène.

Dans nos études, une forte concentration (100 L) de monoxyde de carbone a été adsorbée à température pièce sur l'échantillon bidimensionnel de Mo₂C/Cu. Comme c'était le cas pour Papp *et al.*, très peu de modifications sont visibles sur le spectre XPS C(1s) à température pièce (~304 K). [64] Seul le pic de carbure de molybdène à 283,0-283,2 eV est présent. Le fait qu'un seul très léger renflement soit présent à ~286 eV, comme c'est le cas à 150-225 K dans les études de Papp, prouve la dissociation partielle de l'espèce en carbone et oxygène atomique. Cette dissociation passe probablement par un état di-sigma de la molécule C-O.

Le spectre en O(1s) va également en ce sens (figure 41). Après l'adsorption (spectre en mauve), une augmentation du pic à 531,0 eV est présente, ce qui correspond à la liaison di-sigma. Par contre, il semble également y avoir bris de molécule de CO à la surface, résultant en la formation d'oxyde de molybdène additionnel, ainsi que la formation d'espèces comportant une liaison double C=O (532,2 eV). Le spectre est semblable à celui obtenu par Papp *et al.* à 305 K. [64]

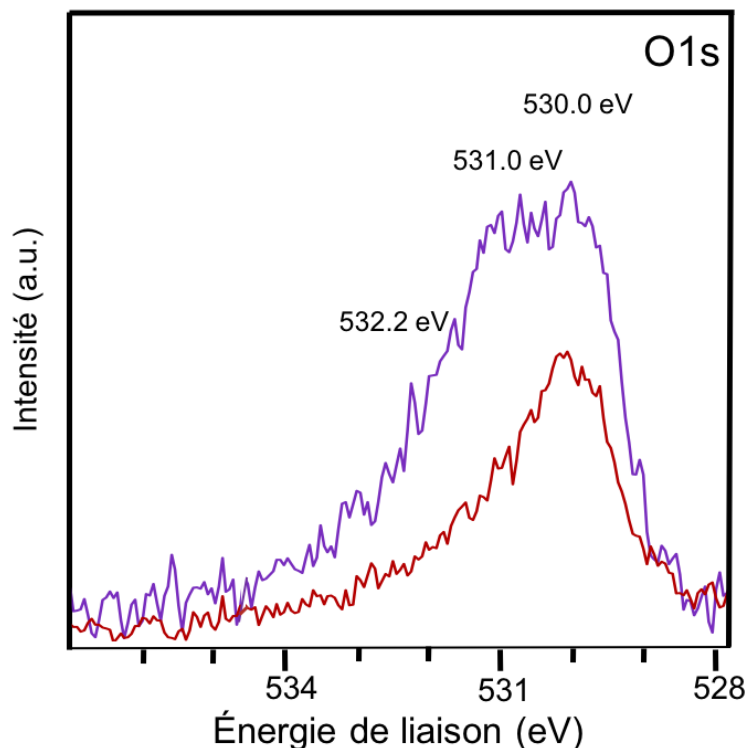


Figure 41: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du CO à 100L

Cela apporte des informations intéressantes pour l'étude du furfural. En effet, cela vient prouver la possibilité qu'à température pièce, il est possible d'avoir une dissociation partielle du groupement C=O sur l'aldéhyde du furfural, explicable par la présence d'un pic à 530,0 eV (O adsorbé sur le molybdène sous forme d'oxyde), ainsi que la présence de l'espèce di-sigma à 531,1 eV.

6.3. Cyclopentanone (CPO)

Siaj *et al.* ont étudié la réactivité du cyclobutanone, du cyclopentanone et du cyclohexanone, à la surface de β -Mo₂C. Dans le cas du cyclopentanone, les trois états illustrés à la figure 42 montrent les résultats obtenus. Celle-ci montre d'abord en a) la chimisorption de type état-1, dans laquelle l'atome d'oxygène forme une liaison dative avec la surface, la b) représente un état-2, aussi appelé liaison di-

sigma, tandis que la c) est résultat d'une chimisorption dissociative dans laquelle la liaison C-O est brisée. Les produits de la dissociation sont un alkylidène et l'oxygène atomique. Les atomes d'oxygène sont distribués entre deux états, d'abord un oxo-métal (Mo=O) et un état où le nombre de coordinations de l'oxygène est plus élevé (Mo-O-Mo). [51]

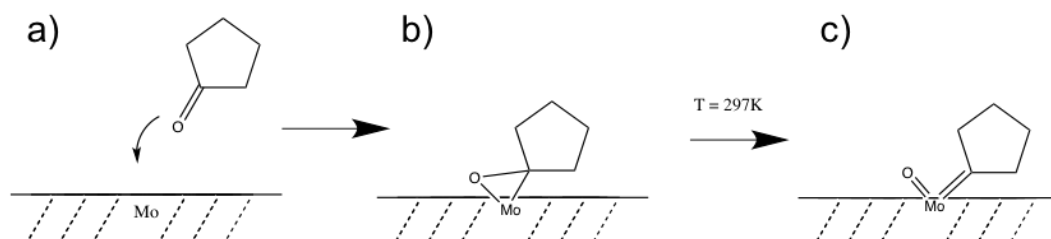


Figure 42: Réaction du cyclopentanone sur une surface de molybdène menant à la formation d'un groupement oxo-métal [51]

Ce même résultat a été obtenu dans cette étude sur la forme alpha du carbure de molybdène en 2D. En effet, la déconvolution du spectre en C(1s) est présentée à la figure 43. En plus du pic du carbure (283,1 eV), deux pics équivalents sont présents à 284,5 eV et 285,3 eV. Cela correspond respectivement aux atomes de carbone en bleu et en rouge de la figure 44. Le pic à 283,4 eV correspond à celui associé à la surface, présent en turquoise sur le spectre. Les ratios pour chacun des spectres sont 2,1 :2 :1,1. Aucun pic n'est présent à ~ 286 eV et ~ 288 eV ce qui correspond aux énergies de liaisons respectivement pour la liaison C-O et C=O.

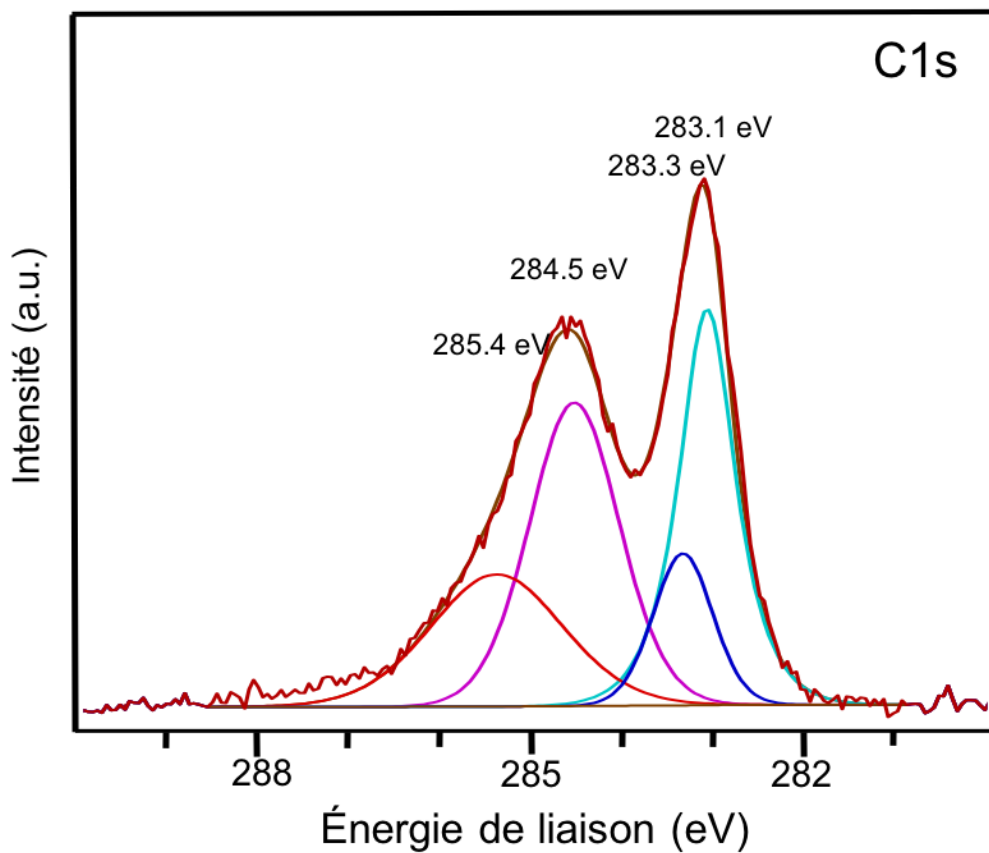


Figure 43: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après l'adsorption du CPO

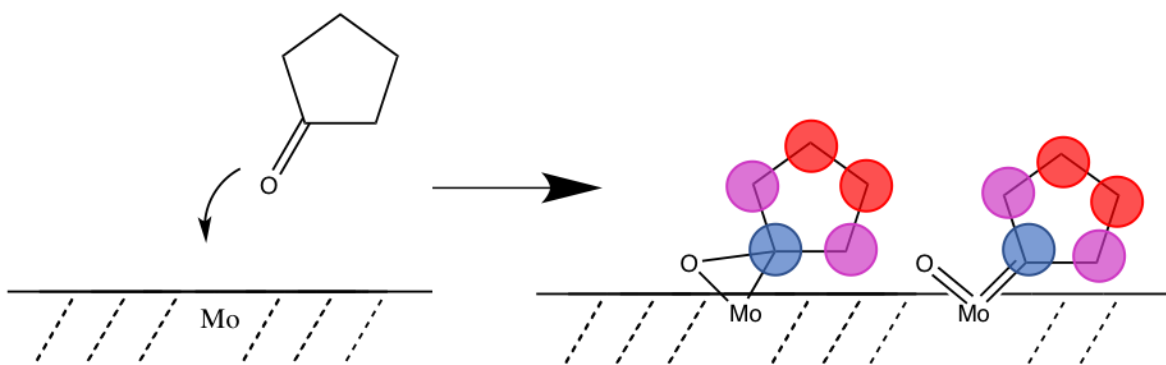


Figure 44: Schématisation de la formation d'un oxo-métal avec le CPO

De plus, en O(1s), une augmentation significative des pics à 531,1 eV et à 530,0 eV a été remarquée, confirmant la dissociation du cyclopentanone pour former à la fois

la liaison intermédiaire Mo-O-C ainsi qu'une liaison de Mo-O, comme le montre la figure 45. Le spectre en Mo(3d) est également un peu plus étendu, pointant vers une très légère formation d'oxyde à la surface.

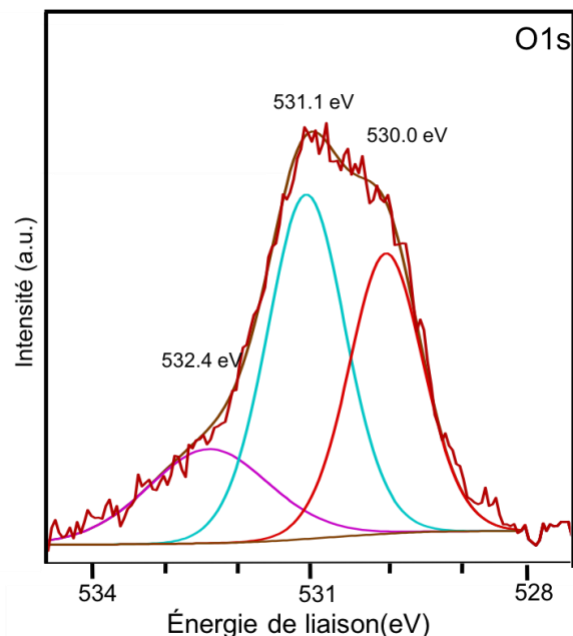


Figure 45 : Spectre XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après l'adsorption du CPO

6.4. Trifluoroacétophenone (TFAP)

Le TFAP a également été utilisé afin de comparer l'adsorption de cette molécule sur une surface de platine et sur la surface de carbures de molybdène. La déconvolution du spectre XPS en C1s, du TFAP sur le 2D-Mo₂C/Cu, est présentée à la figure 46. En plus du pic de carbure à 283,1 eV, un pic à 283,3 eV semble montrer la présence de liaisons di-sigma entre le carbone et l'oxygène liés à la surface de carbure. Ce pic représente ainsi l'interaction Mo-O liée au reste la molécule. Le pic à 284,4 eV est facilement attribuable au groupement phényle de la molécule, tout comme celui à 291,9 eV qui représente les atomes de carbone des groupements CF₃. Les pourcentages relatifs de chacun des pics correspondent avec la structure de la molécule. En effet, le pic associé à la liaison di- σ η^2 (C,O) possède une aire relative de 10%, la groupement benzylique représente 69% de la molécule, l'aire du premier

carbone du cycle aromatique, voisin de la liaison di-sigma est à 12% et le 9% restant appartient au carbone lié aux trois atomes de fluor.

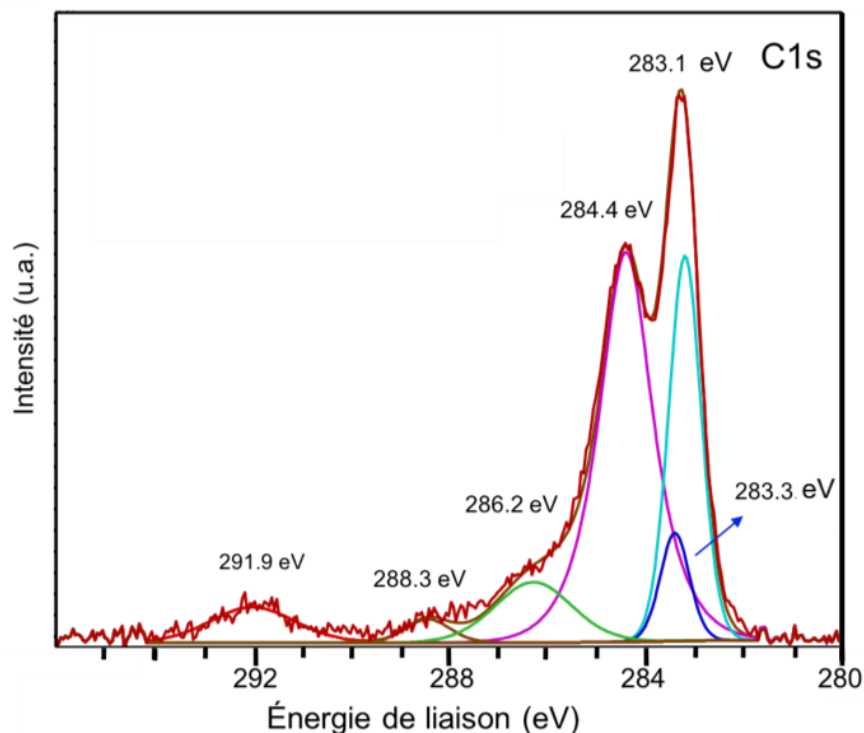


Figure 46: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après l'adsorption du TFAP

Le spectre en O(1s), pour sa part, montre l'augmentation d'un pic à 531,0 eV après l'adsorption du TFAP, qui est normalement la valeur de référence par la présence d'une liaison de carbone organique de type C-O (figure 47). Le spectre en F(1s), présent à la figure 48, confirme la présence de fluor en surface. Un premier pic à 687,7 eV est majoritaire et correspond aux atomes de fluor de la liaison C-F. Un second pic à 683,5 eV correspond à une liaison métal-fluor, dans ce cas Mo-F. Un ratio $\frac{1}{4}$ correspond à ce type de fluor. Il est possible qu'une partie des molécules de TFAP ait subi des bris de liaisons. Par exemple, le bris de la cétone ou du groupement CF₃ donnerait des interactions entre le carbone fluoré et la surface de molybdène. Aucune modification n'a été visible avant et après l'adsorption de ce composé sur le spectre du Mo(3d).

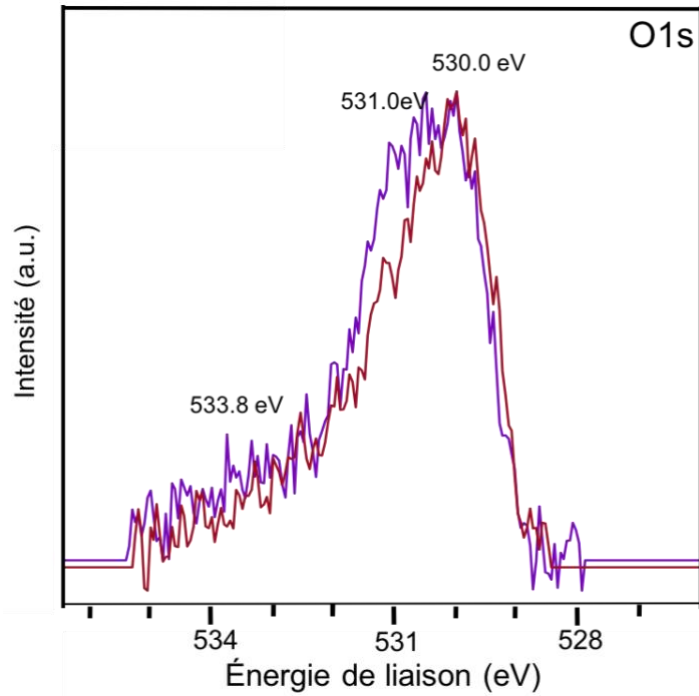


Figure 47: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du TFAP

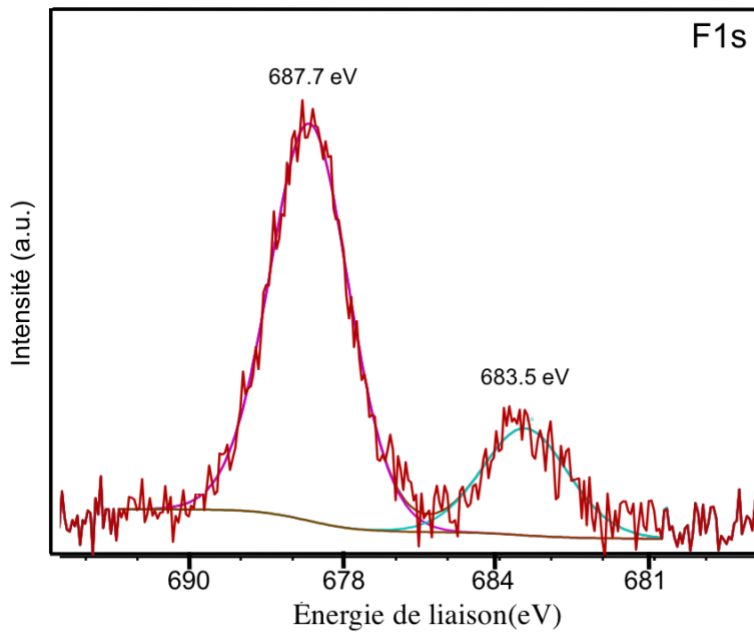


Figure 48: Spectre XPS (F1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après l'adsorption du TFAP

6.5. Benzaldéhyde

Le benzaldéhyde est une molécule ayant une structure semblable, mais plus simple que le TFAP. Tous les deux possèdent un groupement cétone lié un cycle aromatique. Par contre, le groupement CF_3 du TFAP est remplacé par un atome d'hydrogène. McManus *et al.* ont montré que le catalyseur de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ (100) était actif pour la désoxygénation sélective en facilitant l'adsorption de l'aldéhyde dans une configuration de liaison η_2 (C, O). [44]

Sur la figure 49, le pic associé aux carbures de molybdène est visible à 283,1 eV. De plus, un pic à 284,5 eV est associable à la valeur caractéristique du carbone sp^2 . Un autre est présent à 285,7 eV, une valeur légèrement plus faible pour la liaison typique C-O en raison de la présence de la liaison de ce même atome d'oxygène avec le molybdène. De plus, aucun pic n'est présent près de 288 eV, ce qui correspond normalement à la liaison C=O présente sur la molécule. Dans cette zone, seul un satellite de résonance $\pi\text{-}\pi^*$ est visible, ayant une forme caractéristique, ce qui démontre l'aromaticité de la molécule, à 287,7 eV. Cela peut également être prouvé par la présence du pic de carbone à 283,4 eV, car le satellite de résonance doit se trouver à un déplacement de 4,5 eV après le premier pic de la molécule (le pic du carbure n'appartient pas à la molécule, mais est plutôt le support de celle-ci).

Un peu comme c'était le cas du TFAP, le signal O(1s) montre aussi, à la figure 50, une augmentation significative à 531,1 eV, représentant la liaison C-O. Une petite augmentation du pic d'oxyde à 530,0 eV est aussi présente. Encore une fois, aucune modification n'est visible sur le pic en molybdène.

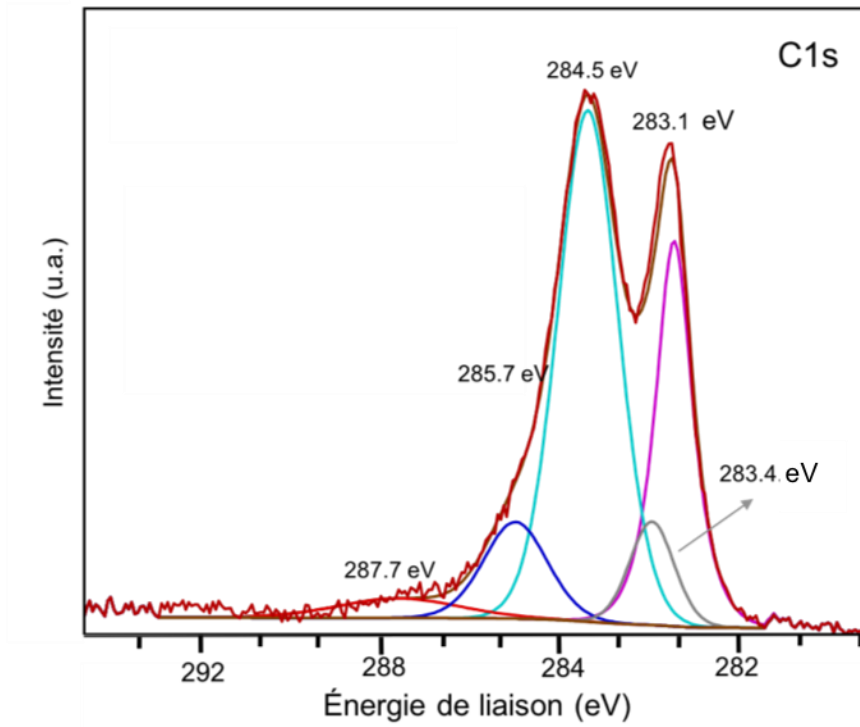


Figure 49: Spectre XPS (C1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu après l'adsorption du benzaldéhyde

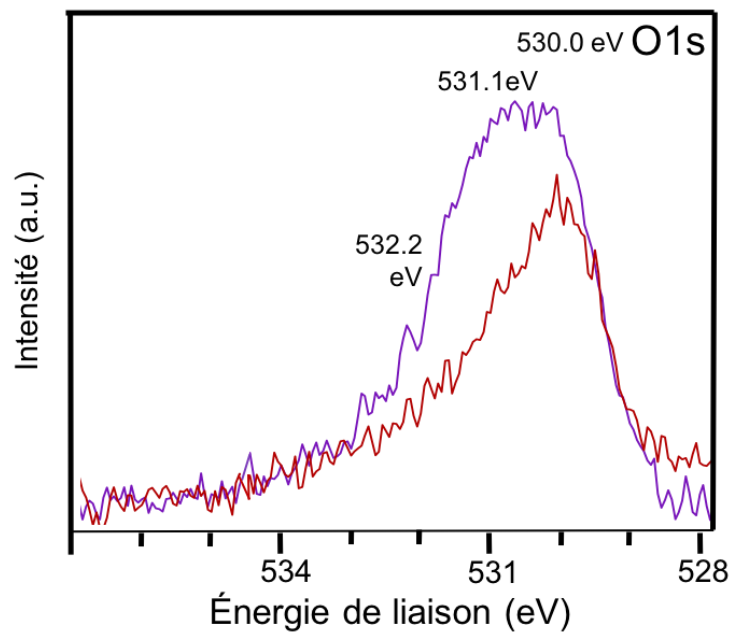


Figure 50: Spectres XPS (O1s, $\theta = 75^\circ$, TP) du α -Mo₂C/Cu avant (rouge) et après (mauve) l'adsorption du benzaldéhyde

Conclusion et perspective

Ce travail décrit le développement d'un protocole pour préparer des échantillons de α -Mo₂C/Cu pour des études de chimisorption. De plus, la chimisorption du furfural a été étudiée en détail par des mesures XPS. Plusieurs méthodes ont été essayées pour nettoyer et préparer les échantillons.

En conclusion, après avoir essayé plusieurs méthodes de nettoyage, le décapage ionique, en utilisant Ar⁺, s'est avéré la meilleure option. Cela a permis de caractériser efficacement le α -Mo₂C/Cu par XPS. Par la suite, plusieurs petites molécules ont été adsorbées afin de comprendre les interactions de plusieurs types de groupements avec la surface. Des études en utilisant le furfural, un produit résiduel de la biomasse pouvant avoir des applications dans divers secteurs, ont également été réalisées afin d'obtenir des informations par rapport aux interactions avec les carbures 2D. Les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus par *Vohs et al.* qui réalisa ce type d'étude par HREELS, TPD et DFT. [44] De plus, les résultats vont dans le même sens que des études préalablement réalisées au sein du laboratoire sur une surface de β -Mo₂C avec des groupements cétones et aldéhydes. Ces similitudes montrent que les échantillons 2D de carbures de molybdène présentent une chimie riche et prometteuse en catalyse hétérogène.

Les études XPS devront être confirmées à l'aide d'autres méthodes. La spectroscopie infrarouge à absorption-réflexion (RAIRS) peut apporter des informations pertinentes pour confirmer les hypothèses proposées dans ce mémoire, principalement par rapport à l'orientation des adsorbats, ainsi que les groupements fonctionnels présents. Il sera également nécessaire de faire des tests catalytiques afin d'évaluer l'efficacité de ce nouveau type de catalyseur, ainsi qu'évaluer plus en détail la résistivité (durabilité) et les effets sur la structure bidimensionnelle au fil du temps.

Dans des études futures, les formes uniques et les structures sans défaut des cristaux 2D permettront l'accès à l'exploration sélective du site en chimie des surfaces des carbures de molybdène en utilisant la microscopie à effet tunnel (STM).

Références

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., *Science* **2004**, *306*, 666.
- [2] Khazaei, M.; Arai, M.; Sasaki, T.; Chung, C. Y.; Venkataramanan, N. S.; Estili, M.; Sakka, Y.; Kawazoe, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2185.
- [3] Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S., *Nature* **2007**, *446*, 60.
- [4] Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *Nature Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [5] Naguib, M.; Mashtalir, O.; Carle, J.; Presser, V.; Lu, J.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W., *ACS Nano* **2012**, *6*, 1322.
- [6] Halim, J.; Kota, S.; Lukatskaya, M. R.; Naguib, M.; Zhao, M. Q.; Moon, E. J.; Pitock, J.; Nanda, J.; May, S. J.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W., *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3118.
- [7] Wang, Z. D.; Huang, Q.; Chen, P.; Guo, S. H.; Liu, X. Q.; Liang, X. L.; Wang, L., *Sci. Rep.* **2016**, *6*.
- [8] Zhang, Z. H.; Mannix, A. J.; Hu, Z. L.; Kiraly, B.; Guisinger, N. P.; Hersam, M. C.; Yakobson, B. I., *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6622.
- [9] Liu, Y.; Weiss, N. O.; Duan, X. D.; Cheng, H. C.; Huang, Y.; Duan, X. F., *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 17.
- [10] Xu, C.; Wang, L. B.; Liu, Z. B.; Chen, L.; Guo, J. K.; Kang, N.; Ma, X. L.; Cheng, H. M.; Ren, W. C., *Nature Mater.* **2015**, *14*, 1135.
- [11] Bablich, A.; Kataria, S.; Lemme, M. C., *Electronics* **2016**, *5*, 16.
- [12] Liu, Z. B.; Xu, C.; Kang, N.; Wang, L. B.; Jiang, Y. X.; Du, J.; Liu, Y.; Ma, X. L.; Cheng, H. M.; Ren, W. C., *Nano Lett.* **2016**, *16* (7), 4243-4250.
- [13] Gong, Q. F.; Wang, Y.; Hu, Q.; Zhou, J. G.; Feng, R. F.; Duchesne, P. N.; Zhang, P.; Chen, F. J.; Han, N.; Li, Y. F.; Jin, C. H.; Li, Y. G.; Lee, S. T., *Nature Comm.* **2016**, *7*, 8.
- [14] Haxel, G. B., Hedrick, J. B. & Orris, G. J. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02. Available at: <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. (Accessed: 15th April 2018)
- [15] Chen, W. F.; Wang, C. H.; Sasaki, K.; Marinkovic, N.; Xu, W.; Muckerman, J. T.; Zhu, Y.; Adzic, R. R., *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 943.
- [16] Liu, F. F.; Zhou, A. G.; Chen, J. F.; Zhang, H.; Cao, J. L.; Wang, L. B.; Hu, Q. K., *Adsorption* **2016**, *22*, 915.
- [17] Wang, L. B.; Xu, C.; Liu, Z. B.; Chen, L.; Ma, X. L.; Cheng, H. M.; Ren, W. C.; Kang, N., *ACS Nano* **2016**, *10*, 4504.
- [18] Oyama, S. T., *Catal. Today* **1992**, *15*, 179.
- [19] Ham, D. J.; Lee, J. S., *Energies* **2009**, *2*, 873.
- [20] Zhi Wei Seh, K. D. F., Babak Anasori, Jakob Kibsgaard, Alaina L Strickler, Maria R Lukatskaya, Yury Gogotsi, Thomas F Jaramillo, Aleksandra Vojvodic, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 589.
- [21] Hunt, S. T.; Milina, M.; Wang, Z. S.; Roman-Leshkov, Y., *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (10), 3290-3301.

- [22] Zhong, Y.; Xia, X. H.; Shi, F.; Zhan, J. Y.; Tu, J. P.; Fan, H. J., *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 28.
- [23] Kurtoglu, M.; Naguib, M.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W., *MRS Commun.* **2012**, *2*, 133.
- [24] Oyama, S. T.; Yu, C. C.; Ramanathan, S., *J. Catal.* **1999**, *184*, 535.
- [25] Bianchi, G. M. F.; Trasatti, S., *Phys. Chem.* **1964**, 226, 40.
- [26] Levy, R. B.; Boudart, M., *Science* **1973**, *181*, 547.
- [27] Han, J. W.; Li, L. W.; Sholl, D. S., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6870.
- [28] Wang, T.; Li, Y. W.; Wang, J. G.; Beller, M.; Jiao, H. J., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8079.
- [29] Xing-Guo, Z. H. U., Jun, S. H. E. N., Bing-Hui, G. E., Zhang, X. X., Le-Yong, Y. U., & Chang-Bin, N. I. E, *DES tech Transactions on Materials Science and Engineering* **2017**, DOI10.12783/dtmse/icmse/mce2017/10785
- [30] Geng D., Zhao X., Li L., Song P., Tian B., Liu W., Chen J., Shi D., Lin M., Zhou W. and Loh K.P., *2D Mater.*, **2017**, *4*, 011012.
- [31] Sun, Q. L.; Dai, Y.; Ma, Y. D.; Jing, T.; Wei, W.; Huang, B. B., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 937.
- [32] Zha, X. H.; Yin, J. S.; Zhou, Y. H.; Huang, Q.; Luo, K.; Lang, J. J.; Francisco, J. S.; He, J.; Du, S. Y., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15082.
- [33] Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sadaba, I.; Granados, M. L., *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144.
- [34] Saha, B. C.; Iten, L. B.; Cotta, M. A.; Wu, Y. V., *Process Biochem.* **2005**, *40*, 3693.
- [35] Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493.
- [36] Hoydonckx, H. E., Van Rhijn, W. M., Van Rhijn, W., De Vos, D. E., Jacobs, P. A., "Furfural and Derivatives" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2007**.
- [37] Zheng, H. Y.; Zhu, Y. L.; Teng, B. T.; Bai, Z. Q.; Zhang, C. H.; Xiang, H. W.; Li, Y. W., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *246*, 18.
- [38] Grilc, M.; Likozar, B.; Levec, J., *Appl. Catal., B* **2014**, *150*, 275.
- [39] Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D., *Appl. Catal., A* **2011**, *407*, 1.
- [40] Roman-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A., *Nature* **2007**, *447*, 982.
- [41] Lee, W. S.; Wang, Z. S.; Zheng, W. Q.; Vlachos, D. G.; Bhan, A., V., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2340.
- [42] Sitthisa, S.; Sooknoi, T.; Ma, Y. G.; Balbuena, P. B.; Resasco, D. E., *J. Catal.* **2011**, *277*, 1.
- [43] Bhogeswararao, S.; Srinivas, D., *J. Catal.* **2015**, *327*, 65.
- [44] McManus, J. R.; Vohs, J. M., *Surf. Sci.* **2014**, *630*, 16.
- [45] Xiong, K.; Lee, W. S.; Bhan, A.; Chen, J. G. G., *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2146.
- [46] Vickerman J.C, Gilmore I.S., "Surface Analysis - The Principal Techniques", *Wiley*, **2009**, 2nd edition.
- [47] Tait, S. L.; Dohnalek, Z.; Campbell, C. T.; Kay, B. D., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 23.

- [48] Oudghiri-Hassani, H.; Sijaj, M.; McBreen, P. H., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5954.
- [49] Sijaj, M.; Oudghiri-Hassani, H.; Maltais, C.; McBreen, P. H., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1725.
- [50] Bauer U., Gleichweit C., Höfert O., Späth F., Gotterbarm K., Steinrück H.-P., Papp C., *Surf. Sci.* DOI.org/10.1016/j.susc.2018.01.001.
- [51] Sijaj, M.; Temprano, I.; Dubuc, N.; McBreen, P. H., *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5497.
- [52] Zaera, F., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2651.
- [53] Fruhberger, B.; Chen, J. G., *JACS* **1996**, *118*, 11599.
- [54] Paparazzo, E., *Carbon* **2013**, *63*, 578.
- [55] Moreau, E.; Ferrer, F. J.; Vignaud, D.; Godey, S.; Wallart, X., *Phys. Status Solidi. A* **2010**, *207*, 300.
- [56] Mestl, G.; Srinivasan, T. K. K., *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1998**, *40*, 451.
- [57] Mo, T.; Xu, J.; Yang, Y.; Li, Y. W., *Catal. Today* **2016**, *261*, 101.
- [58] Geng P.L., Li Y.H., Yang S., Liu P. F., Yua M. Q. Yang H. G., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13135.
- [59] Poulston, S.; Parlett, P. M.; Stone, P.; Bowker, M., *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 811.
- [60] Letarte, S.; Adnot, A.; Roy, D., *Surf. Sci.* **2000**, *448*, 212.
- [61] Xiong, K.; Wan, W. M.; Chen, J. G. G., *Surf. Sci.* **2016**, *652*, 91.
- [62] Xiong, K.; Yu, W. T.; Vlachos, D. G.; Chen, J. G. G., *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1402.
- [63] Sijaj, M.; Hassani, H. O.; Zahidi, E.; McBreen, P. H., *Surf. Sci.* **2005**, *579*, 1.
- [64] Gleichweit, C.; Neiss, C.; Maisel, S.; Bauer, U.; Spath, F.; Hofert, O.; Gorling, A.; Steinrueck, H. P.; Papp, C., *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3133.
- [65] Fruhberger, B.; Chen, J. G., *Surf. Sci.* **1995**, *342*, 38.
- [66] Erickson, J. W.; Estrup, P. J., *Surf. Sci.* **1986**, *167*, 519.
- [67] He, J. W.; Kuhn, W. K.; Goodman, D. W., *Surf. Sci.* **1992**, *262*, 351.
- [68] Cheng, L. H.; Li, W. K.; Chen, Z. Q.; Ai, J. P.; Zhou, Z. H.; Liu, J. W., *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 394.
- [69] Shi, X. R.; Wang, S. G.; Hu, J.; Qin, Z. F.; Wang, J. G., *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 1187.
- [70] Edamoto, K.; Sugihara, M.; Ozawa, K.; Otani, S., *Surf. Sci.* **2004**, *561*, 101.
- [71] Ovari, L.; Kiss, J., *Vacuum* **2005**, *80*, 204.