

Monsieur Yinghao WANG

Spécialité "Chimie theorique, physique, analytique - UCCS"

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Nouveaux matériaux et procédés pour la photoconversion du méthane et de petites molécules dans des conditions douces

dirigés par Monsieur Andrei KHODAKOV

Soutenance prévue le **mardi 04 novembre 2025** à 9h30

Lieu : Amphi Chevreul, Insitute Chevreul, Lille University, 59655, Villeneuve d'Ascq

Salle : Amphi Chevreul

Composition du jury proposé

M. Andrei KHODAKOV	UCCS – CNRS, Université De Lille	Directeur de thèse
M. Jerome CANIVET	IRCELYON – CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
Mme Pilar FERNÁNDEZ IBÁÑEZ	École d'ingénierie, Université d'Ulster	Rapporteuse
M. Hermenegildo GARCÍA GÓMEZ	ITQ – CSIC, Université Polytechnique de Valence	Examinateur
Mme Murielle CHAVAROT-KERLIDOU	CEA – CNRS, Université Grenoble Alpes	Examinatrice
M. Vitaly ORDOMSKY	UCCS – CNRS, Université De Lille	Examinateur

Mots-clés : photoconversion, boucle chimique, polyoxométalate, dioxyde de titane, activation du méthane, dihydroxylation des oléfines légères

Résumé :

Face aux enjeux de sécurité énergétique, de changement climatique et de pollution, cette thèse développe des stratégies de photocatalyse et de boucles photochimiques pour activer, dans des conditions douces, de petites molécules (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , N_2) et les convertir sélectivement en produits à haute valeur ajoutée. Le méthane, bien qu'abondant, demeure très peu réactif et requiert habituellement des conditions sévères. Les diols issus des oléfines sont essentiels à la production de polymères et gagneraient à être synthétisés directement à partir d'oxydants verts. La conversion de l'azote reste particulièrement énergivore, comme l'illustre le procédé Haber-Bosch. L'approche proposée associe l'acide phosphotungstique (HPW), polyoxométalate représentatif, au dioxyde de titane (TiO_2). Les composites HPW- TiO_2 forment des hétérojonctions p-n qui élargissent l'absorption de la lumière, favorisent la séparation des charges et offrent des sites actifs modulables. Sous irradiation, ils génèrent et contrôlent des radicaux réactifs, des intermédiaires et des lacunes en oxygène, ce qui permet de diriger la sélectivité tout en limitant les réactions parasites et la désactivation catalytique. Premièrement, le couplage photocatalytique du méthane en éthane est obtenu avec des sels d'argent ou de palladium supportés sur HPW- TiO_2 . Dans ces systèmes, les espèces Ag^+ jouent un rôle déterminant pour les catalyseurs à base d'argent, tandis que le palladium demeure majoritairement métallique dans les systèmes palladium. La présence d'eau accroît l'efficacité en générant des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). La modélisation DFT et des mesures EPR in situ confirment une voie d'activation radicalaire et montrent que l'hétérojonction HPW- TiO_2 favorise la séparation des paires électron-trou. Deuxièmement, une stratégie de boucle chimique permet la carbonylation sélective du méthane en acide acétique en utilisant du platine monosite déposé sur HPW- TiO_2 . Lors de l'activation, le monoxyde de carbone réduit les espèces de platine, puis une calcination à l'air régénère le catalyseur. Le support HPW- TiO_2 ancre les atomes de platine par interactions électrostatiques, limite la lixiviation des sites actifs, participe au transfert d'oxygène et facilite l'adsorption de l'acétate. Ce schéma conduit à une sélectivité en acide acétique supérieure à 99 % à partir de CH_4 , CO et air dans une boucle fermée. Troisièmement, la dihydroxylation photocatalytique de l'éthylène et du propylène en leurs glycols respectifs est réalisée à température ambiante en utilisant l'eau comme unique oxydant. Le catalyseur comporte des amas de palladium stabilisés par un polyoxométalate d'ammonium sub-nanométrique (NPW) sur TiO_4 . Les radicaux $\bullet\text{OH}$ générés sous lumière attaquent des oléfines n-adsorbées et entraînent la formation des glycols. Les analyses FT-IR, EPR et RMN corroborent ce mécanisme, tandis que NPW- TiO_2 stabilise les amas, améliore la séparation de charges et abaisse l'énergie d'adsorption. Quatrièmement, une boucle photochimique par étapes convertit l'azote en sels d'ammonium d'hétéropolyacide tungstophosphorique sur Pt-HPW- TiO_2 en présence de CO et de vapeur d'eau. L'activation de N_2 se produit sur des lacunes en oxygène générées par HPW- TiO_2 en interaction avec le CO , puis la rupture de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ est assistée par l'hydrogène. La réduction conduit à NH_3 et l'eau régénère la structure catalytique. Le produit solide peut ensuite être régénéré par calcination. En conclusion, les matériaux HPW- TiO_2 et les schémas de photocatalyse et de boucles photochimiques présentés offrent une sélectivité élevée et une efficacité énergétique notable pour la conversion de molécules inertes telles que le méthane, les oléfines légères et l'azote. Ils constituent des alternatives crédibles aux procédés conventionnels à haute température et haute pression et apportent une contribution significative à la catalyse durable.