



**HAL**  
open science

# Etude théorique de l'effet des propriétés acido-basiques de l'alumine-gamma sur la réactivité de nano-agrégats métalliques

Christophe Mager-Maury

► **To cite this version:**

Christophe Mager-Maury. Etude théorique de l'effet des propriétés acido-basiques de l'alumine-gamma sur la réactivité de nano-agrégats métalliques. Autre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2011. Français. NNT : 2011ENSL0658 . tel-00682734

**HAL Id: tel-00682734**

**<https://theses.hal.science/tel-00682734>**

Submitted on 26 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

En vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON – ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON**

Spécialité : Chimie

**LABORATOIRE DE CHIMIE**

École Doctorale de Chimie

Présentée et soutenue publiquement le 10 novembre 2011 par

**Christophe MAGER-MAURY**

**ÉTUDE THÉORIQUE DE L'EFFET DES PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES**

**DE L'ALUMINE- $\gamma$  SUR LA RÉACTIVITÉ DE NANO-AGRÉGATS**

**MÉTALLIQUES**

Directeur de thèse : **M. Philippe SAUTET**

Membres du Jury :

**Mme Monica CALATAYUD**, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI **rapporteur**

**M. Jean-Sébastien FILHOL**, Université de Montpellier 2 **rapporteur**

**M. Christophe COPÉRET**, ETH Zürich **examineur**

**M. Éric MARCEAU**, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI **examineur**

**M. Philippe SAUTET**, École Normale Supérieure de Lyon **examineur**

**Mme Céline CHIZALLET**, IFP Énergies Nouvelles **examinatrice**

**M. Pascal RAYBAUD**, IFP Énergies Nouvelles **examineur**



# Tables des matières

---

<b><u>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</u></b>	<b><u>1</u></b>
--	-----------------

<b><u>RÉFÉRENCES.....</u></b>	<b><u>3</u></b>
-------------------------------	-----------------

<b>CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>7</b>
---	----------

<b><u>I.A. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE .....</u></b>	<b><u>9</u></b>
--	-----------------

I.A.1. RÉACTIONS SOUHAITÉES ET RÉACTIONS SECONDAIRES .....	9
I.A.1.1. DÉSHYDROCYCLISATION.....	9
I.A.1.2. HYDROGÉNOLYSE .....	10
I.A.2. LES CONDITIONS RÉACTIONNELLES.....	10
I.A.3. LE CATALYSEUR.....	11
I.A.3.1. COMPOSITION DU CATALYSEUR .....	11
I.A.3.2. PRÉPARATION DU CATALYSEUR .....	12
I.A.3.3. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE LA PHASE ACTIVE DES CATALYSEURS ULTRA-DISPERSÉS À BASE DE PLATINE SUR ALUMINE.....	12
I.A.3.3.a Analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR).....	12
I.A.3.3.b Analyse EXAFS .....	13
I.A.3.4. RÉACTIVITÉ DES CATALYSEURS ULTRA DISPERSÉS À BASE DE PLATINE SUPPORTÉS SUR ALUMINE.....	15
I.A.3.4.a Adsorption de H <sub>2</sub> : suivi par EXAFS et XANES.....	15
I.A.3.4.b Adsorption d'hydrocarbures : suivi EXAFS et XANES .....	16

<b><u>I.B. APPORTS DE LA MODÉLISATION MOLÉCULAIRE.....</u></b>	<b><u>17</u></b>
--	------------------

I.B.1. MODÉLISATION DU SUPPORT : L'ALUMINE $\gamma$ .....	17
I.B.1.1. ALUMINE NON CHLORÉE .....	17
I.B.1.2. ALUMINE CHLORÉE .....	18
I.B.2. MODÉLISATION DE LA PHASE MÉTALLIQUE ET DE L'INTERACTION MÉTAL SUPPORT .....	20
I.B.2.1. MODÉLISATION D'AGRÉGATS MÉTALLIQUES ISOLÉS.....	20
I.B.2.2. MODÉLISATION D'AGRÉGATS MÉTALLIQUES DÉPOSÉS SUR SUPPORT OXYDE ACIDE.....	21
I.B.2.2.a Modèles qualitatifs .....	21
I.B.2.2.b Modèles plus réalistes .....	22



I.B.3. ÉTUDE DE RÉACTIVITÉ DES PHASES ACTIVES DE PLATINE PAR MODÉLISATION MOLÉCULAIRE .....	23
I.B.3.1. ADSORPTION D'HYDROGÈNE .....	23
I.B.3.1.a Cas des surfaces de platine (111) .....	23
I.B.3.1.b Cas des agrégats métalliques supportés .....	24
I.B.3.2. ADSORPTION D'HYDROCARBURES .....	25
I.B.3.2.a Cas des surfaces idéales de platine (111) .....	25
I.B.3.2.b Cas des agrégats métalliques supportés .....	26
<b><u>I.C. DÉMARCHE DE LA THÈSE : .....</u></b>	<b>27</b>
<b><u>RÉFÉRENCE.....</u></b>	<b>28</b>
CHAPITRE II - MÉTHODOLOGIE.....	33
<b><u>II.A. SYSTÈMES PÉRIODIQUES .....</u></b>	<b>35</b>
<b><u>II.B. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ .....</u></b>	<b>36</b>
II.B.1. GÉNÉRALITÉS.....	36
II.B.2. THÉORÈMES DE KOHN ET SHAM .....	37
II.B.3. BASE D'ONDES PLANES .....	38
II.B.4. DESCRIPTION DES INTERACTIONS NOYAUX-ÉLECTRONS DE VALENCE : L'APPROXIMATION DES PSEUDOPOTENTIELS .....	39
II.B.5. CALCUL DES FONCTIONS PROPRES ET DES VALEURS PROPRES DE L'HAMILTONIEN : MÉTHODE ITÉRATIVE DE MINIMISATION DE L'ÉNERGIE AU COURS DU CYCLE AUTO- COHÉRENT .....	40
II.B.6. OPTIMISATION DE LA GÉOMÉTRIE DU SYSTÈME.....	41
II.B.7. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE AB INITIO .....	41
<b><u>II.C. MODÈLE THERMODYNAMIQUE .....</u></b>	<b>43</b>
<b><u>RÉFÉRENCES.....</u></b>	<b>44</b>
CHAPITRE III - INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES ET DE LA PRÉSENCE DE CHLORE SUR LA STABILITÉ THERMOCHIMIQUE DES AGRÉGATS DE PLATINE SUPPORTÉS SUR ALUMINE- $\gamma$ .....	49
<b><u>III.A. INTRODUCTION .....</u></b>	<b>51</b>
<b><u>III.B. COMPUTATIONAL METHODS .....</u></b>	<b>53</b>

III.B.1. TOTAL ENERGY CALCULATIONS .....	53
III.B.2. MODELS .....	53
<b><u>III.C. RESULTS.....</u></b>	<b>56</b>
III.C.1. SIZE DEPENDENCE FOR THE THERMOCHEMICAL STABILITY OF $PT_N$ CLUSTERS SUPPORTED ON $\gamma$ - $AL_2O_3$ SURFACES .....	56
III.C.2. PT CLUSTERS ON THE DEHYDRATED $\gamma$ -ALUMINA (100) SURFACE .....	57
III.C.3. PT CLUSTERS ON THE HYDRATED $\gamma$ -ALUMINA (110) SURFACE.....	58
III.C.3.1. ABSENCE OF SURFACE SPECIES MIGRATION.....	58
III.C.3.2. MIGRATION OF H ATOMS .....	59
III.C.3.3. MIGRATION OF OH GROUPS .....	61
III.C.3.4. SIMULTANEOUS MIGRATIONS OF H AND OH SPECIES .....	62
III.C.4. PT CLUSTERS ON CHLORINATED $\gamma$ -ALUMINA (110) SURFACES .....	63
III.C.4.1. ABSENCE OF SURFACE SPECIES MIGRATION.....	63
III.C.4.2. MIGRATION OF H ATOMS .....	64
III.C.4.3. MIGRATION OF CL ATOMS.....	65
III.C.4.4. SIMULTANEOUS MIGRATION OF H AND CL ATOMS .....	66
III.C.5. ELECTRONIC ANALYSIS .....	67
<b><u>III.D. DISCUSSION.....</u></b>	<b>70</b>
III.D.1. STRUCTURE OF THE CATALYST AND COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA....	70
III.D.2. CHLORINATION EFFECT .....	71
<b><u>III.E. CONCLUSION.....</u></b>	<b>72</b>
<b><u>REFERENCES .....</u></b>	<b>73</b>
<b><u>SUPPLEMENTARY MATERIALS .....</u></b>	<b>75</b>

CHAPITRE IV - RECONSTRUCTION DES CLUSTERS DE PLATINE SUPPORTÉS SOUS HYDROGÈNE : INTERACTION MÉTAL-SUPPORT VERSUS HYDRURE DE SURFACE..... 83

<b><u>IV.A. INTRODUCTION .....</u></b>	<b>85</b>
<b><u>IV.B. RESULTS AND DISCUSSION .....</u></b>	<b>87</b>
IV.B.1. THE $H_2$ - $PT_{13}/\gamma$ - $AL_2O_3$ SYSTEM: DRIVING FORCES FOR THE BP INTO CUB RECONSTRUCTION .....	87
IV.B.2. THERMODYNAMICS OF THE $H_2$ - $PT_{13}/\gamma$ - $AL_2O_3$ SYSTEM.....	91
IV.B.3. STRUCTURAL ANALYSIS .....	93
IV.B.4. ELECTRONIC PROPERTIES OF THE SYSTEM.....	96

<b><u>IV.C. CONCLUSION.....</u></b>	<b><u>97</u></b>
<b><u>IV.D. METHODS.....</u></b>	<b><u>98</u></b>
<b><u>REFERENCES.....</u></b>	<b><u>99</u></b>
<b><u>SUPPLEMENTARY MATERIALS.....</u></b>	<b><u>101</u></b>

CHAPITRE V - IMPACT DE L'HYDROGÈNE SUR LA DISSOCIATION DE L'ETHANE SUR L'AGRÉGAT  $\text{Pt}_{13}$  SUPPORTÉ SUR ALUMINE- $\gamma$  ..... 113

<b><u>V.A. INTRODUCTION.....</u></b>	<b><u>115</u></b>
<b><u>V.B. COMPUTATIONAL METHODS.....</u></b>	<b><u>116</u></b>
V.B.1. TOTAL ENERGY CALCULATIONS.....	116
V.B.2. THERMODYNAMIC MODEL.....	117
<b><u>V.C. RESULTS.....</u></b>	<b><u>118</u></b>
V.C.1. CLUSTERS MORPHOLOGY AND H CONTENT.....	118
V.C.2. DISSOCIATIVE ADSORPTION OF ETHANE ON THE $\text{Pt}_{13}/(100)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ .....	119
V.C.2.1. CASE OF THE SYMMETRIC DEHYDROGENATION.....	119
V.C.2.2. CASE OF THE ASYMMETRIC DEHYDROGENATION.....	121
V.C.2.3. CASE OF THE C-C BOND BREAKING COMBINED WITH C-H BOND BREAKING.....	122
V.C.3. STUDY OF THE THERMODYNAMIC STABILITY OF HYDROCARBONS FOR LOW $\text{P}(\text{H}_2)/\text{P}(\text{C}_2\text{H}_6)$ RATIO ( $J = 0.01$ ).....	125
V.C.3.1. CASE OF THE SYMMETRIC AND ASYMMETRIC DEHYDROGENATION PATHWAYS.....	125
V.C.3.2. CASE OF THE C-C BOND BREAKING COMBINED WITH C-H BOND BREAKING.....	126
V.C.4. STUDY OF THE THERMODYNAMIC STABILITY OF HYDROCARBONS FOR MEDIUM $\text{P}(\text{H}_2)/\text{P}(\text{C}_2\text{H}_6)$ RATIO ( $J = 1$ ).....	128
V.C.4.1. CASE OF THE SYMMETRIC DEHYDROGENATION.....	128
V.C.4.2. CASE OF THE ASYMMETRIC DEHYDROGENATION.....	130
V.C.4.3. CASE OF THE C-C BOND BREAKING COMBINED WITH C-H BOND BREAKING.....	131
V.C.5. STUDY OF THE THERMODYNAMIC STABILITY OF HYDROCARBONS IN EXCESS OF HYDROGEN: $J = 100$ .....	133
V.C.5.1. CASE OF THE SYMMETRIC DEHYDROGENATION.....	133
V.C.5.2. CASE OF THE ASYMMETRIC DEHYDROGENATION.....	134
V.C.5.3. CASE OF THE C-C BOND BREAKING COMBINED WITH C-H BOND BREAKING.....	136
<b><u>V.D. DISCUSSION.....</u></b>	<b><u>138</u></b>
V.D.1. IMPACT OF HYDROGEN ON THE THERMOCHEMISTRY OF $\text{C}_x\text{H}_y$ .....	138
V.D.2. EXTRAPOLATION TO CATALYTIC REFORMING CONDITIONS.....	139

**V.E. CONCLUSION..... 140**

**REFERENCES ..... 141**

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES..... 143**



## **Introduction générale**

L'utilisation du pétrole comme source énergétique est devenue un enjeu économique majeur durant le dernier siècle. À ce jour, les procédés catalytiques de raffinage du pétrole brut sont en permanente amélioration afin de produire des carburants toujours plus propres malgré la diminution de la quantité et surtout de la qualité des bruts. Le procédé de reformage catalytique, utilisé pour la production de carburants automobiles depuis une soixantaine d'années, permet de transformer les structures chimiques des alcanes linéaires et cycliques en hydrocarbures ramifiés et surtout en aromatiques, dans le but d'améliorer l'indice d'octane de la coupe essence. Il présente également l'avantage de produire du dihydrogène, alors que de très nombreux autres procédés de la raffinerie (hydrotraitements) en consomment.

La transformation des molécules constitutives de l'essence nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour faciliter la réaction et ainsi diminuer le coût énergétique du procédé. Pour des raisons de séparation du catalyseur avec le milieu réactionnel, l'industrie s'est rapidement tournée vers l'utilisation de catalyseurs hétérogènes. Par ailleurs, la faible réactivité des alcanes linéaires a imposé l'utilisation de catalyseurs métalliques pour faciliter leur activation. Une des réactions clés du procédé est la déshydrogénation d'alcanes en alcènes. A l'inverse, l'hydrogénolyse des alcanes et la formation de coke sont des réactions parasites.

Les premiers procédés de reformage catalytique utilisaient des catalyseurs à base de molybdène déposé sur alumine dès 1940<sup>[1]</sup>. Un catalyseur au chrome sur alumine fut ensuite développé durant les années cinquante. C'est en 1949 que fut utilisé pour la première fois un catalyseur à base de platine sur alumine halogénée. Ce nouveau type de catalyseurs à base de métal noble se révéla plus actif et plus sélectif que ses prédécesseurs, les éliminant ainsi du marché. En 1970, furent introduits deux catalyseurs bimétalliques, reprenant la composition du catalyseur platine sur alumine chlorée mais avec adjonction de rhénium ou d'étain. Dans les conditions de réaction, ces deux catalyseurs présentent une stabilité bien meilleure que celle du catalyseur monométallique platine sur alumine chlorée, ce qui permit d'utiliser les procédés sur de plus longues durées, en limitant les phases de régénération. Leur sélectivité plus grande vis-à-vis des réactions d'intérêt du reformage leur a permis de remplacer progressivement le catalyseur platine sur alumine, qui reste cependant la référence des études fondamentales visant l'amélioration du procédé. C'est pour cela que nous nous focaliserons sur la phase monométallique supportée dans ces travaux de thèse.

Les agrégats métalliques sont dits ultra-dispersés, car de très petite taille (de l'ordre du nanomètre de diamètre). Cette caractéristique rend leur analyse particulièrement délicate, dans la mesure où les techniques classiques de microscopies ne permettent pas de définir sans ambiguïté leur morphologie. Le support est par ailleurs généralement chloré, ce qui impacte son acidité, mais peut aussi jouer un rôle – mal connu à ce jour - sur la phase métallique. Le développement et l'amélioration des catalyseurs métalliques supportés (et donc ceux utilisés en reforming) nécessitent un approfondissement de la compréhension des mécanismes réactionnels, ainsi qu'une meilleure description du catalyseur à l'échelle atomique pour permettre son optimisation. C'est pourquoi une approche par modélisation moléculaire au niveau quantique (*ab initio*) est nécessaire afin de mieux comprendre la structure de surface du catalyseur dans les conditions catalytiques ainsi que les réactions mises en jeu à l'échelle atomique.

Il est également important de souligner que l'intérêt de la compréhension à l'échelle moléculaire de nano-agrégats métalliques hyperdispersés sur un oxyde tel que l'alumine dépasse largement le cadre du reforming. Ce type de matériaux présente de nombreuses applications industrielles notamment en catalyse hétérogène mais également dans des secteurs très variés allant des piles à combustible et à la conversion de la biomasse, en passant par la micro-électronique et le traitement des gaz d'échappement. Le travail réalisé dans cette thèse revêt donc un caractère général tant dans l'approche théorique proposée que dans son impact en catalyse hétérogène, mais aussi plus largement en chimie et nanotechnologies.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet ANR-SIRE, et s'appuient notamment sur la thèse de M. Digne<sup>[2]</sup> [IFPEN-ENS Lyon (2000-2003)] qui a permis l'élaboration de modèles d'alumine- $\gamma$  réalistes, en cohérence avec nombre d'observations expérimentales, ainsi que sur la thèse de M. Corral Valero<sup>[3]</sup> [IFPEN-ENS Lyon (2003-2006)] qui a approfondi la compréhension des interactions métal/support de petits agrégats de palladium supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans la continuité des récents travaux postdoctoraux IFPEN de C. H. Hu<sup>[4,5]</sup> sur des agrégats à treize atomes métalliques, la présente thèse a pour but de comprendre l'impact de l'acido-basicité du support (chloration notamment) et des conditions réactionnelles sur les propriétés structurales, électroniques et réactives des nano-agrégats métalliques à base de platine.

Nous présenterons dans le premier chapitre l'intérêt de ces recherches à la lumière des travaux de la littérature. La méthodologie utilisée pour cette étude *ab initio* sera ensuite détaillée dans le chapitre II, avant d'aborder les résultats obtenus au cours de cette thèse. Pour des raisons d'ordre pratique, les résultats de nos travaux publiés ou en cours de soumission seront exposés en anglais.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude de l'impact des propriétés acido-basiques du support sur la stabilité des nanoparticules de platine. Notre étude est basée sur la comparaison de la stabilité des nanoagrégats de platine Pt<sub>n</sub> (n = 1 - 5 et 13) supportés sur les modèles de surfaces (100) et (110) d'alumine- $\gamma$  chlorées élaborées au cours de la thèse de M. Digne. Quatre états de surface du support ont été envisagés : la surface (100) déshydratée et la surface (110) hydratée, faiblement chlorée et fortement chlorée.

Par la suite, la modélisation de l'impact des conditions réactionnelles sur le catalyseur est le sujet des chapitres quatre et cinq.

Le catalyseur étant porté en milieu réducteur, l'effet du dihydrogène sur la structure et la stabilité des particules de platine supportées a été traité, notamment par dynamique moléculaire *ab initio*. Ces résultats sont reportés au chapitre quatre. La construction d'un modèle thermodynamique permettra de mettre en évidence l'évolution du système catalytique à partir du modèle Pt<sub>13</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(100) (surface d'alumine déshydratée) en milieu réducteur.

Enfin, le comportement de la phase métallique supportée en présence d'un hydrocarbure modèle, l'éthane, et en présence d'hydrogène, sera abordé (chapitre cinq). La stabilité des intermédiaires clés de la déhydrogénation de l'éthane sera quantifiée, en fonction du rapport de pressions partielles de dihydrogène et d'éthane. Leur compétition avec les intermédiaires précurseurs de coke ou de carbure de surface sera également envisagée, ainsi qu'avec des espèces jouant le rôle de poisons (ethylidyne), et des intermédiaires de la réaction parasite d'hydrogénolyse. Les conditions thermodynamiques investiguées incluront des pressions partielles proches de celles appliquées en reformage catalytique. Ainsi, nos résultats

seront-ils discutés pour favoriser la stabilité des intermédiaires souhaités. L'étude permettra d'identifier l'optimum de telles conditions réactionnelles pertinent notamment pour l'application industrielle.

## Références

- [1] Sinfelt J.H. Catalytic Reforming in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH; Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Eds.; **1997**; Vol. III, pp 1939-1955.
- [2] Digne M. (2003) Des hydroxydes d'aluminium aux propriétés chimiques de l'alumine  $\gamma$  en catalyse : une étude théorique *ab initio*. *Thèse de Doctorat*, ENS Lyon - IFP.
- [3] Corral Valero M. (2006) Simulation *ab initio* de nano-agrégats métalliques supportés. *Thèse de Doctorat*, ENS Lyon - IFP.
- [4] Hu C.H.; Chizallet C.; Toulhoat H.; Raybaud P. *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 195416.
- [5] Hu C.H.; Chizallet C.; Mager-Maury C.; Corral Valero M.; Sautet P.; Toulhoat H.; Raybaud P. *J. Catal.*, **2010**, 274, 99-110.









## CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE



## I.A. Étude expérimentale

L'indice d'octane d'une essence est un paramètre clé pour optimiser l'efficacité de la combustion au niveau du moteur. Il est défini comme la proportion d'isooctane d'un mélange isooctane/n-heptane possédant les mêmes propriétés antidétonantes que le carburant étudié. Le nombre d'octane recherche (ou NOR) correspond à l'indice d'octane mesuré sur un moteur tournant à faible régime (600 tr/min) représentatif d'une conduite urbaine<sup>[1,2]</sup>. Le procédé de reformage catalytique vise l'augmentation de l'indice d'octane de la coupe essence issue de la distillation du pétrole brut. L'utilité de cette étape de transformation des hydrocarbures prend ainsi tout son sens pour conserver une composition constante des supercarburants pour les utilisateurs, et ceux malgré les différentes origines et qualités des bruts.

Les hydrocarbures qui contribuent au mieux à l'augmentation de l'indice d'octane sont les aromatiques (NOR~100-120) et les paraffines hautement ramifiées (NOR~90-100)<sup>[3]</sup> tandis que les paraffines linéaires le font chuter. L'un des buts du reformage catalytique sera de convertir majoritairement les paraffines linéaires en composés aromatiques et en paraffines isomérisées pour une plus faible partie.

Dans ce but, l'étude des réactions ayant lieu au cours du procédé de reformage est nécessaire.

### I.A.1. Réactions souhaitées et réactions secondaires

La réaction qui permet la conversion des paraffines linéaires en composés à hauts NOR la plus intéressante est la déshydrocyclisation. Cependant des réactions parasites ont également lieu au cours du procédé comme les réactions d'hydrogénolyse et d'hydrocraquage, d'où l'intérêt de leur étude pour mieux les contrôler et les limiter. Par la suite, nous nous focaliserons sur la réaction d'hydrogénolyse, dans la mesure où elle implique principalement la phase métallique.

#### I.A.1.1. Déshydrocyclisation

Les réactions de déshydrocyclisation (ou aromatisation) permettent la formation de composés aromatiques à partir des paraffines linéaires (Figure 1). Cette réaction est la réaction clef du reformage du fait de la consommation des composés à faible NOR pour former des aromatiques à fort NOR, et de la production de dihydrogène réutilisé dans d'autres procédés de la raffinerie.

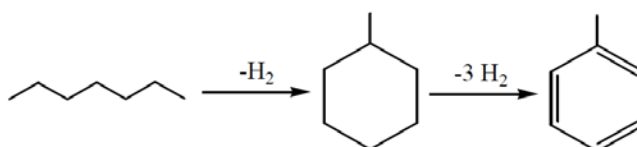


Figure 1 - Aromatisation du *n*-heptane

Ce type de réaction peut être vu comme une suite d'étapes élémentaires : l'activation de l'alcane en alcène (déshydrogénation), la cyclisation de l'alcène en cycloalcane (hydroisomérisation) puis sa déshydrogénation pour former le composé aromatique. Cette

réaction présente donc un caractère bifonctionnel puisque sa réactivité va être dépendante des sites métalliques, où vont avoir lieu les réactions de déshydrogénation, et des sites acides du support, qui facilitent les réactions d'hydroisomérisation.

Du fait de sa toxicité, la présence de benzène est évitée en utilisant des hydrocarbures linéaires possédant des poids moléculaires supérieurs (C7 et plus) pour permettre la formation d'alkylbenzènes moins toxiques comme le toluène. Cette réaction est endothermique et sensible à la pression de dihydrogène, où la pression la plus faible possible est requise pour déplacer l'équilibre.

### I.A.1.2. Hydrogénolyse

La réaction d'hydrogénolyse est une réaction parasite qui aboutit à la formation de paraffines à faible poids moléculaire limitant ainsi la conversion des paraffines en composés à haut NOR. Il est donc nécessaire de limiter cette réaction qui correspond au clivage d'une liaison C–C, activée par les sites métalliques, par une molécule de dihydrogène et est responsable de la formation de composés en C1 et C2 (Figure 2). Cette réaction est très exothermique et constitue donc la réaction parasite majeure dans les conditions usuelles du procédé de reformage catalytique. Elle est de plus favorisée dans le cas de forte pression de dihydrogène.

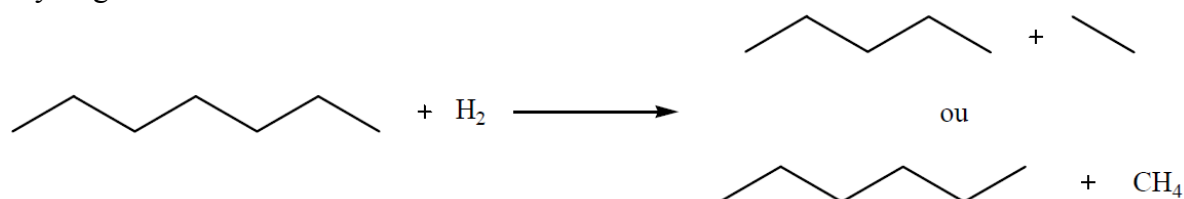


Figure 2 - Équation bilan des réactions d'hydrogénolyse du *n*-heptane

L'ensemble de ces réactions dépendent de la température et de la pression en dihydrogène. Un premier contrôle de la sélectivité est possible par les conditions réactionnelles du procédé.

### I.A.2. Les conditions réactionnelles

Les réactions de déshydrogénation et déshydrocyclisation étant endothermiques, la température usuelle du procédé de reformage doit être élevée à 800 K dans le réacteur. Ces réactions donnant lieu à de la production de dihydrogène, la pression la plus faible possible en H<sub>2</sub> doit *a priori* être imposée. Toutefois, pour des hautes températures et de basses pressions en dihydrogène, la formation de coke vient stopper l'activité du catalyseur. Afin de limiter le dépôt de coke, une pression d'hydrogène est imposée au milieu, ce qui risque de favoriser l'hydrogénolyse. Le contrôle de la sélectivité déshydrocyclisation / hydrogénolyse se fait ainsi à l'aide du rapport de la pression d'hydrogène sur la pression en hydrocarbures. La pression totale varie ainsi de 3 à 15 bars, avec un rapport d'hydrogène sur hydrocarbure supérieur à 1,5<sup>[4]</sup>.

L'optimisation de la composition du catalyseur permet d'améliorer encore la sélectivité des réactions pour favoriser les réactions de déshydrocyclisation.

### I.A.3. Le catalyseur

#### I.A.3.1. Composition du catalyseur

Compte tenu des réactions mises en jeu précédemment, le catalyseur requis pour le procédé de reformage catalytique est un catalyseur bifonctionnel présentant à la fois des sites métalliques et des sites acides. Les sites métalliques doivent être suffisamment actifs pour activer rapidement les hydrocarbures tout en permettant leur désorption et ainsi éviter les problèmes de cokage et d'hydrogénolyse. Les sites acides doivent permettre une isomérisation rapide sans favoriser l'hydrocraquage. C'est pourquoi les supports à base de silices-alumines ou de zéolites ne sont pas couramment utilisés en reformage du fait de leur acidité trop importante. L'alumine à l'inverse, ne possède pas un caractère acide suffisamment marqué. Il est cependant possible d'exalter ses propriétés acido-basiques à l'aide d'une halogénéation du support (Figure 3).

En effet l'alumine doit son caractère acide aux hydroxyles de surface dont l'acidité de Brønsted est exaltée par l'effet inductif attracteur des chlorures adjacents, par simple traitement à l'acide chlorhydrique aqueux, ainsi que par la destruction d'une partie du réseau de liaisons hydrogène de surface lors de l'adsorption de chlore<sup>[5]</sup>. De forts taux massiques en chlore (de l'ordre de 2 à 10 %) peuvent être atteints par une chloration à l'aide de composés dichlorés géminaux<sup>[4]</sup>.

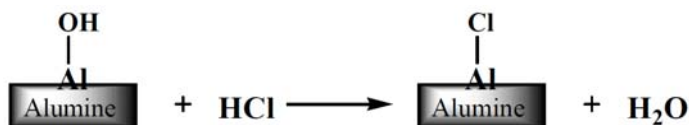


Figure 3 – Substitution des hydroxyles de la surface de l'alumine par chloration, exemple de HCl

Cependant ces taux conduisent à une acidité trop exacerbée, ce qui ne convient pas à l'utilisation en reformage catalytique où le taux massique usuel en chlore est d'environ 1%. Par ailleurs, il n'est pas exclu que le chlore ait un rôle indirect sur la phase active. Des études<sup>[6,7]</sup> montrent qu'il améliore la dispersion des agrégats métalliques et limite le frittage. Cela fait également partie des enjeux dans la compréhension fine du fonctionnement du catalyseur.

En ce qui concerne la partie métallique du catalyseur, la majorité des catalyseurs industriels actuels utilise une phase active à base de platine. La teneur en platine est inférieure à 1% massique pour des raisons de coût et le métal doit posséder une distribution uniforme sur le support tout en affichant une accessibilité maximale. De plus, l'intimité des sites acides et des sites métalliques se doit d'être optimale pour minimiser les trajets de diffusion des intermédiaires réactionnels. Les catalyseurs à base de platine déposés sur alumine- $\gamma$  chlorée présentent cette bifonctionnalité très intéressante pour le reformage catalytique. Leur surface spécifique est comprise entre 150 et 250 m<sup>2</sup>/g, leur teneur en chlore est de l'ordre de 1% masse tandis que celle du platine varie de 0,2 à 0,6 % masse pour un diamètre de pore de 8 à 10 nm. Dans le cas de catalyseurs bimétalliques, le second métal (étain ou rhénium) est présent dans le catalyseur dans des proportions similaires au platine. Son rôle est de moduler l'activité trop forte du platine qui conduit à des sélectivités moins bonnes et à un cokage trop élevé.



### **I.A.3.2. Préparation du catalyseur**

La synthèse des catalyseurs actuels nécessite trois étapes<sup>[4,8]</sup>. La première est l'imprégnation qui permet de disperser des précurseurs métalliques en solution sur le support. Afin d'obtenir une dispersion maximale, une imprégnation suffisamment longue est nécessaire pour permettre un dépôt uniforme du métal jusqu'au plus profond des pores. La seconde étape est la calcination qui comprend le séchage et l'oxydation du catalyseur. Ceci permet d'éliminer la majorité de la solution aqueuse des pores du support et également une partie des impuretés non désirées, apportées par les ligands des précurseurs métalliques. Enfin la réduction de la phase métallique est nécessaire pour obtenir le catalyseur dans son état final.

### **I.A.3.3. Caractérisation structurale de la phase active des catalyseurs ultra-dispersés à base de platine sur alumine**

Les catalyseurs auxquels nous allons nous intéresser sont les catalyseurs monométalliques de platine déposé sur une surface d'alumine- $\gamma$  chlorée ou non (servant de modèle pour les catalyseurs de reformage catalytique). La taille des agrégats métalliques est proche du nanomètre ce qui correspond à des assemblages d'une dizaine d'atomes. L'analyse et la caractérisation fine de ce type de particules restent complexes du fait de leur petite taille qui les rend invisibles par microscopie électronique à transmission, d'où la nécessité d'utiliser des techniques d'analyses comme l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Grâce à ces techniques, il est possible de décrire l'environnement atomique moyen du métal ainsi que son degré d'oxydation. Cependant, cela ne permet pas de connaître directement la morphologie des nano-agrégats. Déterminer à l'échelle atomique l'organisation des particules de métal sur le support d'alumine- $\gamma$  chlorée et non chlorée est l'un des objectifs de ce sujet de thèse.

Il est cependant à noter que les propriétés des catalyseurs de reformage restent très dépendantes de leur voie de synthèse. C'est pourquoi, il est parfois difficile de comparer certaines caractérisations de catalyseurs proches en composition mais dont la voie de préparation est différente.

#### **I.A.3.3.a Analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR)**

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des images de l'échantillon avec une résolution proche du nanomètre. Elle possède cependant le risque d'affecter la structure du catalyseur du fait de l'intensité du bombardement d'électrons<sup>[6]</sup>. La caractérisation des catalyseurs de reformage par microscopie électronique à transmission atteint les limites de la précision de cette méthode. Du fait de l'interférence due au support<sup>[6]</sup>, les agrégats métalliques d'une taille proche ou inférieure au nanomètre sont difficilement observables, il est donc impossible de définir le nombre d'atomes qui constituent les nano-agrégats.

Leur estimation indirecte est réalisée à partir d'un modèle morphologique hypothétique de particule. L'équipe de Koningsberger<sup>[9,10]</sup> par exemple, suppose une morphologie de particules sphérique suivant une organisation similaire au monocristal de platine. En suivant ce modèle, ils obtiennent des tailles des particules supérieures à celles attendues suite aux résultats obtenus par EXAFS (cf. paragraphe I.A.3.3.b) et par chimisorption de dihydrogène. Ceci les amène à penser que cette méthode ne permet pas d'identifier les plus petites particules.

L'étude menée par Frenkel *et al.*<sup>[11,12]</sup> les amène à utiliser un modèle hémisphérique de particule du fait de la bonne corrélation obtenue entre leur courbe théorique et expérimentale décrivant l'évolution de la taille des particules mesurée par microscopie électronique et le nombre d'atomes qu'elles contiennent. En suivant ce modèle, ils obtiennent une bonne correspondance avec leurs résultats EXAFS soit une distribution du nombre d'atomes par agrégat de  $15 \pm 9$  atomes pour un diamètre de particule de  $0,9 \pm 0,2$  nm. Par ailleurs, l'observation de métal ultradispersé a été réussie par Nellist *et al.*<sup>[13,14]</sup> par HAADF STEM (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) grâce au contraste  $Z$  ( $Z$  étant le numéro atomique). Des trimères monodimensionnels formant des triangles isocèles et des dimères de platine ont pu être visualisés à la surface d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant 3% en masse de platine. Cependant, la morphologie des agrégats bi- et tridimensionnels restent difficiles à observer.

### I.A.3.3.b Analyse EXAFS

L'analyse EXAFS permet la mesure de l'absorption par l'échantillon des rayons X générés par un synchrotron, qui présente l'avantage d'obtenir un rayonnement très intense. Le photon émis interagit avec un électron de l'atome ciblé et peut permettre son éjection si l'énergie du photon incident est suffisante. Dans ce cas, l'électron émis va pouvoir interagir à son tour avec d'autres atomes proches. La rétrodiffusion engendrée par ces atomes adjacents perturbe le rayon incident faisant osciller l'absorption de l'échantillon du fait de la différence de phase entre la rétrodiffusion et le rayon incident. La période de ces oscillations est dépendante de la distance interatomique tandis que leur amplitude est liée au nombre de proches voisins de l'atome excité. Ainsi, à l'aide de la transformée de Fourier du signal, il est possible de remonter à l'ordre local de l'atome excité.

Dans le cadre des catalyseurs de reformage, l'analyse EXAFS permet d'obtenir la nature, le nombre et les longueurs de liaison des plus proches voisins du platine. L'avantage de cette méthode est qu'elle offre également la possibilité de réaliser une analyse *in situ*<sup>[15-21]</sup>.

L'interprétation des spectres passe par un modèle précisant les différents voisins possibles pour le métal. La courbe modèle qui correspond le mieux au spectre expérimental est utilisée pour extraire les informations recherchées. Une première incertitude apparaît puisqu'il est nécessaire de préciser l'ensemble des proches voisins et donc d'émettre des hypothèses sur l'ordre local de l'élément analysé. Une simple omission peut en effet fausser l'interprétation du spectre. Dans le cas du catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kang *et al.*<sup>[12]</sup> précisent que les liaisons Pt-Al ne sont pas observées dans leur analyse et expliquent cette absence par le désordre des liaisons métal-support ainsi que leur faible nombre. Ceci est cohérent avec l'observation de Bus *et al.*<sup>[22]</sup>, qui indiquent que la précision des spectres d'adsorption des rayons X ne permet pas de détecter les atomes voisins dont la concentration est inférieure à 15%.

Par la suite, Oudenhuijzen *et al.*<sup>[18]</sup> ne prennent en compte que les liaisons Pt-Pt et Pt-O dans leur analyse sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Leurs résultats, obtenus pour le catalyseur Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après réduction sous dihydrogène à 300K (2% en masse de Pt et 3,3% en masse de Cl) qui se rapproche le plus du catalyseur de reformage, sont indiqués dans le Tableau 1 en comparaison avec un catalyseur Pt/K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% en masse de Pt et 0,25% en masse de K).

**Tableau 1 - Analyse EXAFS<sup>[18]</sup> du catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de l'acido-basicité du support après réduction puis évacuation à 473K**

Catalyseur	Atome adjacent	Nombre de proche voisin moyen	Distance interatomique moyen (Å)
Pt/Cl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2% en masse de Pt 3,3% en masse de Cl	Pt	7,7	2,73
	O	0,4	2,07
Pt/K-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2% en masse de Pt 0,25% en masse de K	Pt	5,4	2,68
	O	0,7	2,10

Cette analyse nous montre que le nombre de proches voisins platine est nettement inférieur à celui trouvé pour le monocristal (12), ce qui suggère une forte proportion d'atomes sous-coordinés.

Concernant les effets de l'acido-basicité du support sur l'agrégat métallique, leurs analyses indiquent que le nombre de coordination Pt-Pt et donc la taille des particules, augmente avec un support acide. La diminution du nombre de coordination Pt-O avec l'acidité reste peu significative mais suit la même tendance. Les études de Lynch *et al.*<sup>[6,7]</sup> sur des catalyseurs Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% en masse de Pt et 1,1% en masse de Cl) donnent un nombre de coordination moyen Pt-Pt de 7,5 alors que le même catalyseur avec une teneur en chlore de 2,2% en masse correspond à un nombre de coordination moyen de 4. La taille des particules diminue avec la teneur en chlore (soit avec l'acidité du support), ce qui ne coïncide pas avec les résultats obtenus par Oudenhuijzen *et al.* Il est cependant à noter que les teneurs en platine et en chlore sont différentes ainsi que le mode de préparation du catalyseur, notamment les températures de calcination et de réduction, ce qui rend difficile la comparaison des résultats.

Différents phénomènes peuvent également être la cause de ces résultats divergents : un effet dû à l'hydrogène résiduel adsorbé moins bien contrôlé dans les travaux <sup>[6,7]</sup> ; un effet dû aux rapports différents de chlore sur platine ; une modification structurale due au changement de la température de calcination ou de réduction ou encore une modification des sites d'adsorption de l'agrégat sur l'alumine entre le traitement à la potasse et celui à l'acide chlorhydrique. Le changement de la morphologie de la particule est discuté par Lynch qui suggère un "aplatissement" de l'agrégat sur le support avec l'augmentation du taux de chlore. Une étude plus approfondie pourrait permettre de concilier ces résultats et de mieux comprendre l'influence de l'acidité notamment sur la taille des particules mais également sur leur morphologie.

### I.A.3.4. Réactivité des catalyseurs ultra dispersés à base de platine supportés sur alumine

Le dihydrogène et les hydrocarbures sont les réactifs principaux du procédé de reformage catalytique. C'est pourquoi une étude dédiée leur est consacrée pour comprendre leur réactivité ainsi que leur impact sur les catalyseurs.

#### I.A.3.4.a Adsorption de H<sub>2</sub> : suivi par EXAFS et XANES

Différents modes d'adsorption sont généralement invoqués pour l'adsorption d'hydrogène. Les trois modes principaux pour un atome d'hydrogène sont apical, ponté et ternaire. Chaque mode se différencie par le nombre de coordination  $\eta$  de l'hydrogène avec le métal. L'adsorption sur un seul atome ( $\eta_1$ ) correspond au mode apical, le mode ponté est une adsorption partagée entre deux atomes ( $\eta_2$ ) et le mode ternaire correspond à une adsorption impliquant trois atomes ( $\eta_3$ ) comme indiqué sur la Figure 4.

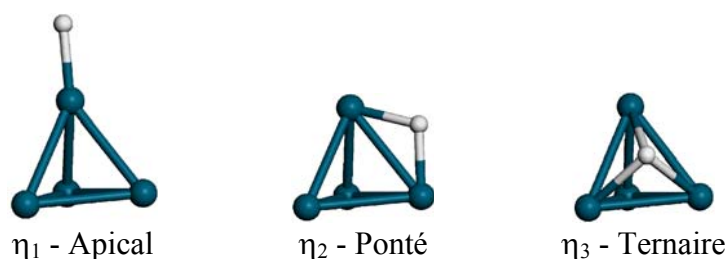


Figure 4 - Mode d'adsorption de l'hydrogène sur un agrégat de platine Pt<sub>4</sub>

Fondée sur la même technique que l'EXAFS, l'analyse XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permet d'analyser les faibles variations des spectres autour des seuils d'adsorption. Le seuil L1 permet de sonder la transition de la bande s à la bande p du métal tandis que les seuils L2 et L3 sondent la transition de la bande p à la bande d<sup>[23]</sup>. Comme le montre l'équipe de Koningsberger<sup>[10,17,18,20-22]</sup>, l'analyse XANES permet d'étudier et de différencier les sites d'adsorption des composés sur le métal *in situ* (comme décrit ci-après et dans le paragraphe I.A.3.4.b via l'utilisation de modélisation moléculaire).

L'étude XANES de l'adsorption de dihydrogène sur les catalyseurs modèles Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'équipe de Koningsberger<sup>[17,18,21]</sup> permet de différencier trois étapes d'adsorption successives lors de l'augmentation du taux de recouvrement en hydrogène rationalisées à l'aide d'un modèle moléculaire d'un agrégat de platine à quatre atomes. Leur étude indique que pour une faible pression en dihydrogène, l'adsorption se fait préférentiellement selon le mode apical. Lorsque le recouvrement en hydrogène devient trop important, les interactions latérales entre hydrogènes coadsorbés induisent la déstabilisation du mode apical au profit d'une combinaison de sites pontés et ternaires. Enfin lors de pressions importantes, l'ensemble des atomes d'hydrogène déjà adsorbés bascule en mode ternaire et l'hydrogène supplémentaire viendrait s'adsorber au sommet d'un atome métallique participant déjà à l'adsorption d'un autre hydrogène en position ternaire.

D'après les mesures de Koningsberger *et al.*<sup>[17]</sup>, les distances moyennes Pt-H restent presque constantes entre les différents modes d'adsorption tandis que les liaisons Pt-Pt s'allongent lors de l'adsorption d'hydrogène avec une augmentation du nombre moyen de proche voisin platine d'après les analyses EXAFS. Ces modifications structurales suggèrent

qu'un changement de morphologie de l'agrégat sous atmosphère d'hydrogène aurait lieu<sup>[22]</sup> mais que cette modification reste réversible. En effet chacun des paramètres mesurés en EXAFS reprend sa valeur d'origine après désorption de l'hydrogène. Par ailleurs, les sites d'adsorption préférentielle sont dépendants de l'acidité du support<sup>[17,18]</sup>. En effet cette sélectivité Apical > Ponté > Ternaire obtenue pour le catalyseur acide Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serait inversée pour le catalyseur basique Pt/K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, le catalyseur basique adsorbe plus fortement le dihydrogène ce qu'ils s'expliquent par un enrichissement plus important de l'agrégat en électrons.

#### I.A.3.4.b Adsorption d'hydrocarbures : suivi EXAFS et XANES

L'adsorption de n-hexane<sup>[6,24]</sup>, d'éthylène<sup>[22]</sup> et de néopentane<sup>[17]</sup> a été analysée *in situ* par EXAFS et XANES indiquant la formation de liaison Pt-C, dès la mise en contact avec le catalyseur, d'une distance moyenne de 1,98 Å. L'apparition rapide d'une couche de carbone activé sur le métal explique cette apparition. Cette formation de coke est le résultat de la déshydrogénation poussée de l'hydrocarbure par les sites métalliques du catalyseur. L'étude de Lynch<sup>[6]</sup> montre que la majorité du coke une fois formé peut s'adsorber sur le support et former une structure tridimensionnelle avec formation de liaisons carbone-carbone.

En ce qui concerne les modes d'adsorption d'hydrocarbures insaturés, l'étude par XANES de Bus *et al.*<sup>[22]</sup> sur le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre que dès 77K, l'éthylène est adsorbé sous forme  $\pi$  et di- $\sigma$ . L'éthylidyne, espèce H<sub>3</sub>C-C pouvant se lier à trois atomes métalliques, est formé à une température inférieure à 300K et la formation de composés déshydrogénés est mesurée à partir de 473K ainsi que l'adsorption d'atomes d'hydrogène en positions pontées et ternaires. La distance platine-platine est peu modifiée par l'adsorption d'éthylène mais augmente lors de sa déshydrogénation. Cet effet est interprété comme la conséquence de l'adsorption de l'hydrogène sur les sites apicaux et pontés de la phase métallique. La faible modification de la distance inter-platine lors de l'adsorption de l'éthylène s'explique par la rétrodonation faible des orbitales occupées du métal vers l'orbitale  $\pi^*$  antiliante de l'éthylène. Le transfert de charge net est moins important que dans le cas de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat d'où une modification moindre de l'agrégat<sup>[22]</sup>.

Bus *et al.*<sup>[22]</sup> observent également un effet dû à la taille des particules : plus leur taille est faible, plus l'adsorption de l'éthylène est favorisée. Cette information se justifie en supposant que les petits agrégats possèdent plus d'atomes sous-coordinés (coins et bords) et sont donc plus réactifs que les monocristaux. Durant cette même étude, la coadsorption d'hydrogène et d'éthylène a été étudiée, indiquant un recouvrement important de la phase métallique du catalyseur par de l'hydrogène ainsi que l'hydrogénation de l'éthylène en éthane. Ceci souligne l'impact du rapport des pressions partielles en hydrocarbures et en dihydrogène sur le contrôle des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.

## I.B. Apports de la modélisation moléculaire

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude expérimentale au niveau atomique des catalyseurs de reformage reste complexe. C'est pourquoi la modélisation moléculaire est un outil des plus intéressants dans ce domaine pour faciliter la compréhension des caractéristiques du catalyseur. Cependant, elle nécessite un raffinement du modèle par étapes afin d'accroître son réalisme par comparaison avec des résultats expérimentaux. La construction d'un modèle de catalyseur ultradispersé Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nécessite par exemple la modélisation du support, des agrégats de platine puis de l'interaction métal/support.

### I.B.1. Modélisation du support : l'alumine $\gamma$

#### I.B.1.1. Alumine non chlorée

Expérimentalement, l'alumine- $\gamma$  est obtenue à partir de la calcination de la boehmite, elle-même synthétisée par précipitation de sels d'aluminium<sup>[25]</sup>. En se basant sur cette observation, Krokidis *et al.*<sup>[26]</sup> ont calculé un modèle de monocristal de l'alumine- $\gamma$  en considérant la déshydratation de la boehmite comme une transformation topotactique. Le modèle ainsi obtenu (Figure 5) possède un nombre d'atomes d'aluminium en position octaédrique et en position tétraédrique en adéquation avec les données RMN et possède un spectre de diffraction des rayons X proche de ceux obtenus expérimentalement.

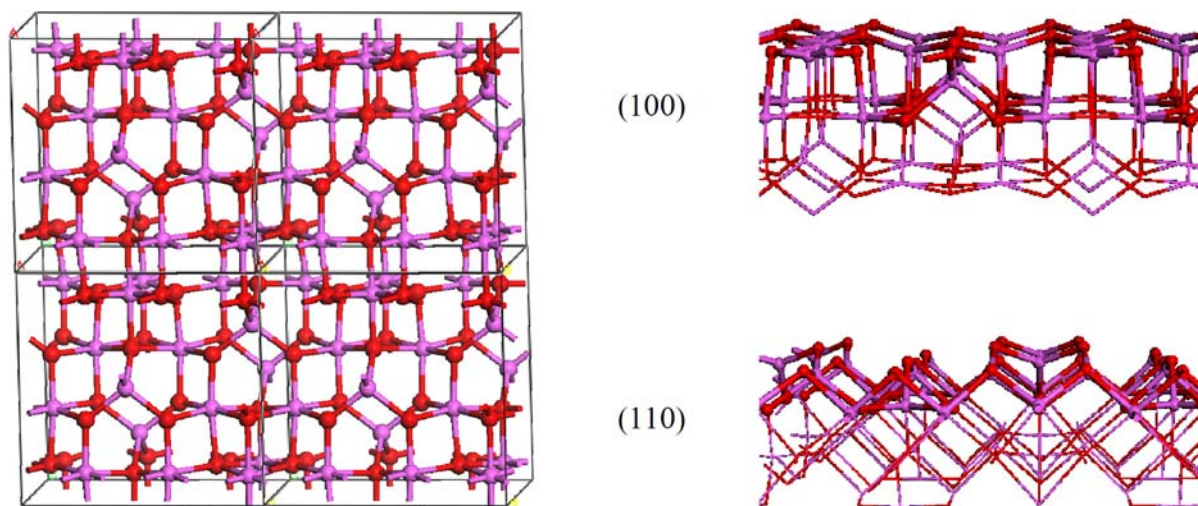


Figure 5 - Visualisation du modèle de bulk d'alumine- $\gamma$  et de ses deux surfaces majoritaires (100) et (110) (Aluminium en rose et oxygène en rouge)

Au cours de la thèse de M. Digne<sup>[27]</sup>, le monocristal modélisé a été clivé suivant les indices de Miller afin d'obtenir les surfaces majoritaires de l'alumine (surfaces (100) et (110) en Figure 5). Les spectres infrarouges de l'alumine indiquent par ailleurs la présence d'hydroxyles de surface qu'il est donc nécessaire de prendre en compte pour obtenir un modèle de surface réaliste. L'hydratation graduelle de chacune des surfaces considérées a été modélisée. Par la suite, afin de déterminer l'état de surface du support dans les conditions

d'utilisation du catalyseur, le calcul de l'énergie de surface en fonction du taux d'hydratation, de la température et de la pression est nécessaire.

Les diagrammes d'énergie de surface (Figure 6 et Figure 7) construits avec les hypothèses présentées en II.C, indiquent la stabilité de chaque hydroxyle adsorbé sur la surface en fonction de la température et de la pression d'eau (ici fixée à 1 bar).

L'état de surface est ainsi déterminé dans les conditions usuelles du reformage (autour de 800 K). La surface (110), la plus ouverte, présente plus de sites sous-coordinés qui permettent une adsorption plus forte des molécules d'eau sur la surface en comparaison avec la (100)<sup>[28-30]</sup>. Ceci explique le fait que des hydroxyles de surfaces soient toujours présents sur la surface (110) à 800 K, ce qui n'est plus le cas pour la surface (100) qui est complètement déshydratée à cette température d'après le modèle. L'attribution du domaine des fréquences d'élongation des hydroxyles de surface du spectre IR de l'alumine a pu être réalisée par calcul de leurs fréquences de vibration à partir de ce même modèle<sup>[28-30]</sup>.

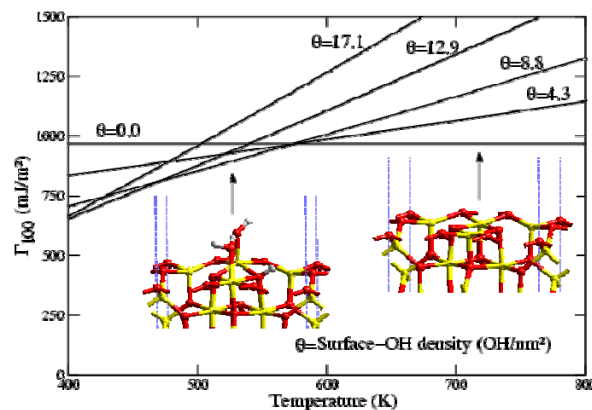


Figure 6 - Énergie de surface de l'alumine- $\gamma$  (100) pour différents taux de recouvrement en hydroxyles  $\theta$  en fonction de la température pour une pression en eau de 1bar<sup>[30]</sup> (Hydrogène en blanc, aluminium en jaune et oxygène en rouge)

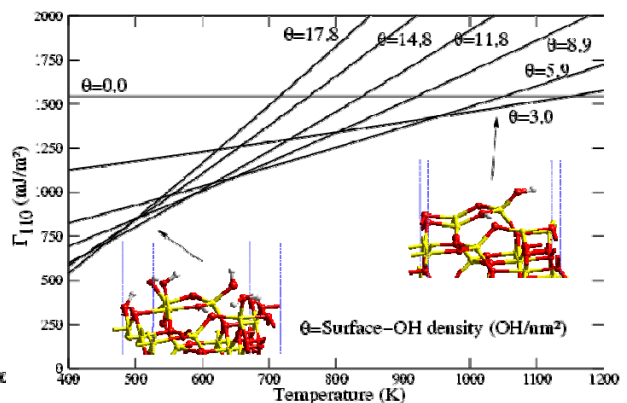


Figure 7 - Énergie de surface de l'alumine- $\gamma$  (110) pour différents taux de recouvrement en hydroxyles  $\theta$  en fonction de la température pour une pression en eau de 1bar<sup>[30]</sup> (Hydrogène en blanc, aluminium en jaune et oxygène en rouge)

La modélisation de surface d'alumine a également été réalisée par Sohlberg *et al.*<sup>[31-34]</sup> à partir d'une maille de type spinelle. Toutefois, les travaux de M. Digne ont révélé que la structure spinelle à hydrogène  $HA\text{l}_5\text{O}_8$  de Sohlberg est instable vis-à-vis du polymorphe d'hydroxyde d'aluminium (Toehdite) concurrent<sup>[35]</sup>. C'est pour cela que cette structure n'a pas été retenue.

### I.B.1.2. Alumine chlorée

Le catalyseur utilisé dans l'industrie lors du reformage possède comme support une alumine chlorée. L'ajout de chlore permet d'accroître l'acidité du support mais également d'améliorer la dispersion des agrégats et de limiter le frittage comme le montre plusieurs études<sup>[6,7]</sup>.



Dans la continuité de leur modèle d'alumine, Digne *et al.*<sup>[5]</sup> ont étudié les surfaces d'alumine chlorée et étudié la dépendance du taux de chloration du support en fonction des pressions d'eau et de HCl ainsi que de la température en généralisant l'approche thermodynamique décrite précédemment. La diminution du nombre de groupes hydroxyles de surface lors de l'augmentation du taux de recouvrement en chlore a été observée expérimentalement par l'analyse IR d'alumine- $\gamma$  avec différents taux de chlore<sup>[5]</sup>. Le modèle a permis de montrer que cette substitution se produit en échangeant préférentiellement les hydroxyles mono-coordinés par des atomes de chlore<sup>[5]</sup>. Ceci s'explique par (i) leur basicité plus importante et (ii) la diminution des contraintes sur la distance Al-Cl dans le cas des hydroxyles multi-coordinés (Figure 8.a.2).

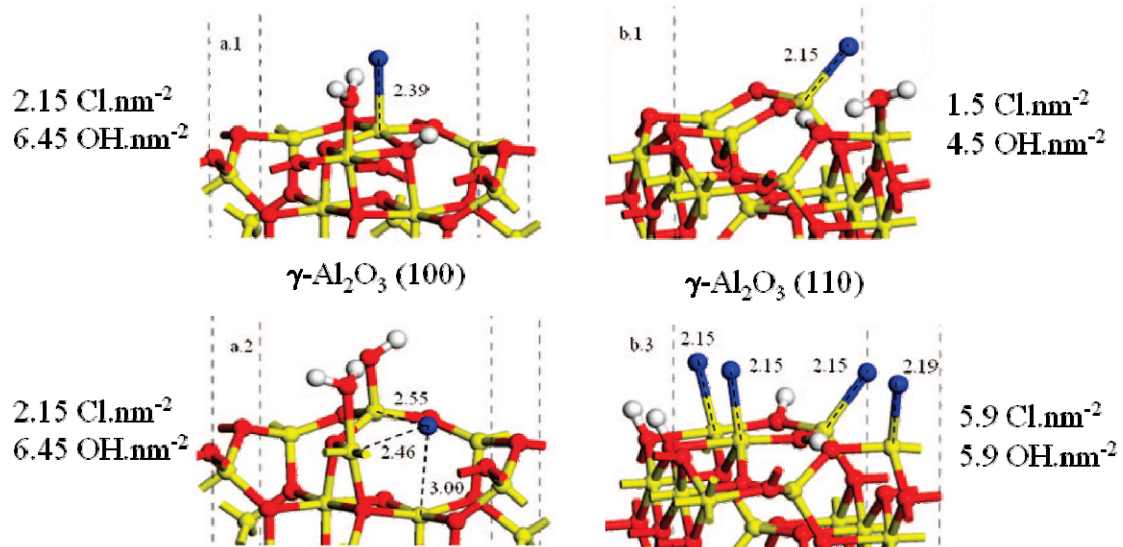


Figure 8 - Modèles d'alumine chlorée de Digne *et al.*<sup>[5]</sup> pour différents taux d'hydratation et de chlore. Différentes coordinations des atomes de chlore ont été explorées ( $\mu_1$  pour a.1, b.1 et b.3 et  $\mu_3$  pour a.2) (Chlore en bleu, aluminium en jaune et oxygène en rouge)

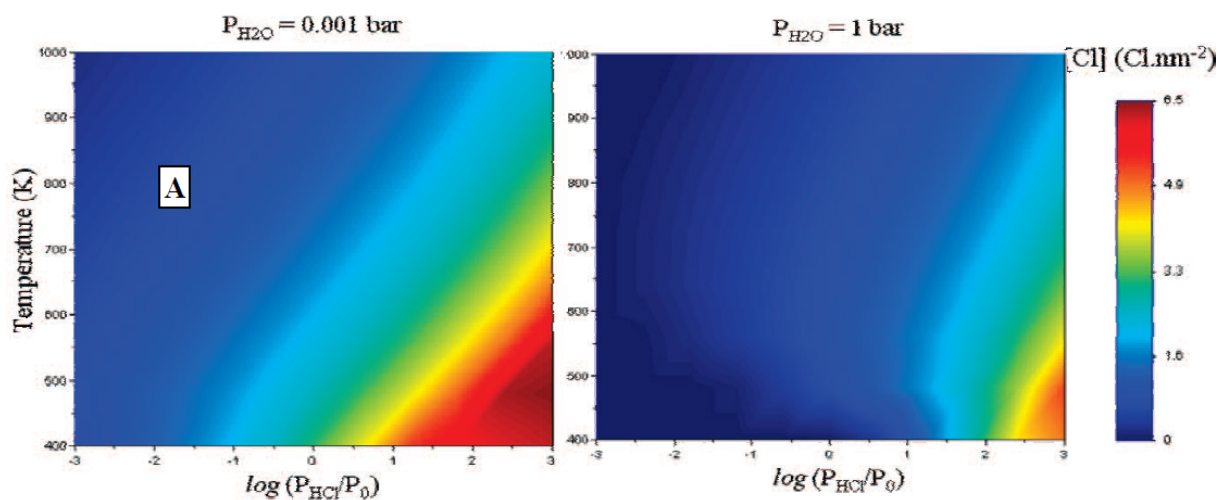


Figure 9 - Taux de recouvrement en chlore de la surface en fonction de la température et de la pression de HCl pour une pression d'eau de  $10^{-3}$  bar et de 1 bar<sup>[5]</sup>

La zone A représente les conditions usuelles de reformage catalytique.

Un modèle thermodynamique fut construit lors de cette étude pour déterminer l'état de surface du support en fonction des conditions de température et de pression (Figure 9). En



considérant les caractéristiques du support et les conditions réactionnelles usuelles du reformage (surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g, température de 800 K, pression d'eau de 10<sup>-3</sup> bar, pression en HCl de 1,5.10<sup>-2</sup> bar), le pourcentage massique de chlore atteint est compris entre 1 et 2 % ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

## I.B.2. Modélisation de la phase métallique et de l'interaction métal support

La modélisation de l'adsorption de métal sur un support reste un enjeu majeur du fait du nombre d'atomes significatif à inclure dans le modèle dont vont dépendre la détermination de la morphologie et les sites d'ancrage de l'agrégat métallique sur le support. La difficulté se situe également au niveau de la modélisation du support, où différents polymorphes existent (un grand nombre de travaux de la littérature concernent l'alumine- $\alpha$ ) et où plusieurs types de surfaces sont exposées.

### I.B.2.1. Modélisation d'agrégats métalliques isolés

La modélisation de petits agrégats a été réalisée pour le platine<sup>[36]</sup> et le palladium<sup>[37,38]</sup>. Les résultats révèlent une croissance tridimensionnelle de leur structure du fait de la force des interactions métal-métal. Au-delà de cinq atomes, les possibilités morphologiques de l'agrégat augmentent très rapidement avec le nombre d'atomes.

La modélisation de particules de tailles réalistes (pour les catalyseurs de reformage) a été entreprise récemment par Hu *et al.*<sup>[39]</sup> à partir d'agrégats de treize atomes de différents métaux de transition dont le palladium et le platine. Le nombre de treize atomes est à la fois très représentatif des catalyseurs de reforming et de la diversité des structures possibles (y compris cuboctaèdre et icosaèdre). Un ensemble de morphologies possibles a été calculé (Figure 10) à partir notamment de l'icosaèdre et du cuboctaèdre à l'aide de dynamique moléculaire.

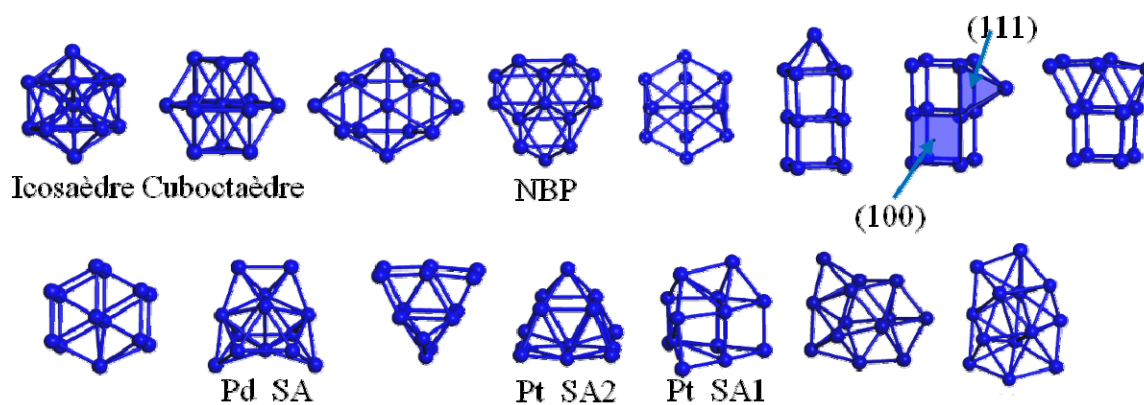


Figure 10 - Ensemble des morphologies criblées lors de l'étude de Hu *et al.*<sup>[39]</sup>

Le calcul des énergies de cohésion de ces différentes morphologies permet de constater que les structures les plus stables ne sont pas les structures de plus haute symétrie. En effet, les structures icosaèdre et cuboctaèdre sont moins stables que la structure nommée NBP (New BiPlanar). Par ailleurs, les deux structures issues des calculs de dynamique moléculaire par recuit simulé (Pt\_SA1 et Pt\_SA2) présentent une énergie de liaison plus forte

que la structure NBP d'environ 0,1 eV/atome. Pt\_SA1 et Pt\_SA2 sont proches en énergie, la plus stable étant la morphologie Pt\_SA1 de 0,01 eV/atome.

## I.B.2.2. Modélisation d'agrégats métalliques déposés sur support oxyde acide

### I.B.2.2.a Modèles qualitatifs

L'équipe de Koningsberger<sup>[17-19,21,40]</sup>, utilise un modèle de particule sur support alumine assez simpliste pour l'interprétation de spectres XANES. Le modèle comprend un agrégat de quatre atomes métalliques adsorbé sur trois ligands "X<sub>2</sub>O" (X = F, H ou Na) fixes où les atomes d'oxygène représentent ceux de la surface du support (Figure 11). L'acidité du support est modulée par la nature de l'élément "X". L'acidité croissante du modèle est Na < H < F. Il est à noter que les variations d'acidité modélisées ici sont exacerbées et ne représentent probablement que des conditions extrêmes d'acido-basicité.

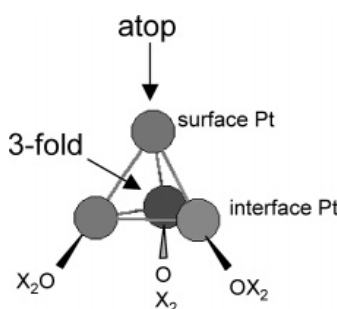


Figure 11 - Modèle d'agrégat utilisé par l'équipe de Koningsberger<sup>[18]</sup> pour l'interprétation des analyses XANES

Cette approche permet un calcul approximatif des effets électroniques. Il paraît cependant évident qu'une modélisation aussi simplifiée du support peut difficilement suffire à décrire la réalité du système catalytique. Il semble cependant suffisant pour expliquer les résultats obtenus en XANES et permet d'obtenir une première interprétation électronique de l'interaction métal-support<sup>[17,19-21,40]</sup> en fonction de l'acidité du support.

L'équipe de Rösch a modélisé l'adsorption d'agrégats d'Ir<sub>4</sub><sup>[41]</sup> et de Rh<sub>6</sub><sup>[42]</sup> sur un support zéolite. Le support est modélisé par un cycle à six membres dont chaque sommet positionne alternativement un atome d'aluminium puis un atome de silicium, reliés entre eux par des atomes d'oxygène (Figure 12).

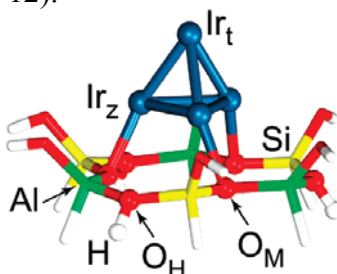


Figure 12 - Modèle d'agrégat supporté sur zéolite réalisé par l'équipe de Rösch<sup>[41,42]</sup>

Ce modèle présente un ensemble de simplifications très marquées vis-à-vis du catalyseur réel, en particulier la taille du support très faible en regard de celle de l'agrégat qu'il supporte ce qui va engendrer une perte importante de la description électronique et une

rigidité trop forte du système. Enfin, la saturation des atomes de silicium et d'aluminium par des atomes d'hydrogènes modifie les propriétés électroniques de ces éléments ce qui accroît l'erreur faite sur la description électronique du support.

De tels modèles qualitatifs permettent difficilement la compréhension des effets de morphologie dus à l'état de surface du support. Une modélisation plus réaliste du support est nécessaire pour y parvenir.

### **I.B.2.2.b Modèles plus réalistes**

L'ensemble de la littérature sur les modèles d'alumine- $\alpha$  présente l'intérêt d'une description plus poussée du support. Nous nous focaliserons cependant sur les travaux concernant l'alumine- $\gamma$ .

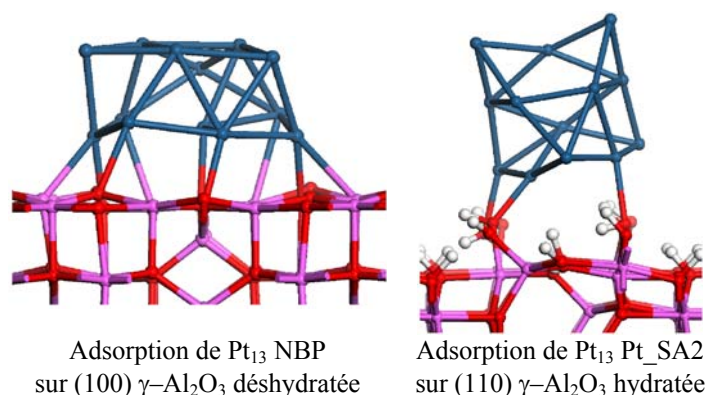
Dans la continuité de leurs travaux de modélisation de l'alumine, Sohlberg *et al.* ont modélisé l'adsorption d'agrégats de platine (de un à trois atomes) sur un modèle d'alumine- $\gamma$  de structure spinelle<sup>[43]</sup>. Suite à un certain nombre de modifications successives de la surface de leur modèle, l'adsorption d'un agrégat Pt<sub>3</sub> sur leur surface fournit des énergies d'adsorption exothermiques. Cependant, les distances Pt-Pt obtenues sont trop faibles en comparaison des valeurs expérimentales. Une nouvelle modification vient ajuster ces résultats avec l'expérience : l'adsorption d'un groupe OH sur l'agrégat de platine. Le nombre de modifications présentées indique que le modèle n'était pas encore suffisamment abouti pour permettre une modélisation pertinente de l'adsorption de métal. L'ensemble de ces résultats montre les difficultés de réalisme de l'état de surface du support.

Corral Valero *et al.*<sup>[44,45]</sup> ont modélisé l'adsorption d'agrégat de palladium de un à cinq atomes sur le modèle d'alumine- $\gamma$  de Digne *et al.*<sup>[27-30]</sup>. Ces travaux ont permis de mieux comprendre l'impact de l'état de surface du support sur les points d'ancrage des particules métalliques. Cependant, l'étude d'agrégat de taille supérieure nécessite d'approfondir l'étude de la stabilité des morphologies de tels agrégats comme réalisé par Hu *et al.*<sup>[39]</sup> pour les particules à treize atomes (paragraphe I.B.2.1).

Suite à ces travaux, Hu *et al.* ont modélisé l'adsorption d'agrégats de platine Pt<sub>13</sub><sup>[46]</sup> sur les surfaces d'alumine- $\gamma$  de M. Digne<sup>[27-30]</sup> en tenant compte du taux d'hydratation des surfaces dans les conditions du reformage catalytique (la surface (100) est déshydratée tandis que la surface (110) est partiellement hydratée). Deux morphologies présentant les énergies d'adsorption les plus importantes se sont révélées intéressantes, malgré leur faible symétrie en comparaison avec l'icosaèdre et le cuboctaèdre (Figure 10) : il s'agit de la morphologie NBP (New BiPlanar) et de la morphologie nommée Pt\_SA2, isomère généré par recuit simulé à 2000 K. Un effet de l'état de surface du support sur la morphologie de la particule est observé, où l'agrégat métallique semble s'adapter à la topologie de la surface (Figure 13).

En effet, sur la surface (100) déshydratée, les morphologies planes en bicouche s'avèrent être les plus stables du point de vue énergétique. Elles présentent l'avantage d'interagir fortement avec le support tout en limitant la perte de l'énergie de cohésion de l'agrégat. Au contraire, sur la surface hydratée (110), les morphologies plus tridimensionnelles permettent une conservation de l'énergie de cohésion de l'agrégat métallique et une bonne interaction avec les hydroxyles de surface tout en minimisant la destruction du réseau de liaisons hydrogène. De ce fait, il est attendu des réactivités très différentes d'une surface à une autre en fonction du taux d'hydratation de la surface.

Ce sont ces deux systèmes qui ont été utilisés pour modéliser le catalyseur en milieu réactionnel au cours de ce sujet de thèse. L'étude de chacune de ces surfaces permettra une meilleure compréhension de l'effet de l'hydratation et donc de l'état de surface du support sur la réactivité.



**Figure 13 - Variations morphologiques de l'agrégat  $Pt_{13}$  sur  $\gamma$ - $Al_2O_3$  en fonction de la surface d'alumine impactant le taux d'hydratation de la surface pour une température de 800 K<sup>[46]</sup> (Platine en bleu, aluminium en rose et oxygène en rouge)**

Après nous être intéressé à la construction des modèles, nous allons maintenant étudier la réactivité des phases actives de platine.

### **I.B.3. Étude de réactivité des phases actives de platine par modélisation moléculaire**

Les réactifs principaux des réactions de reformage catalytique sont le dihydrogène et les hydrocarbures. Nous allons nous intéresser à la réactivité de ces composés avec les surfaces de platine (111) ainsi qu'avec les catalyseurs modèles de platine ultra dispersé supportés sur alumine.

#### **I.B.3.1. Adsorption d'hydrogène**

##### **I.B.3.1.a Cas des surfaces de platine (111)**

Dans le cas d'une surface idéale de platine (111), trois modes à haute symétrie d'adsorption d'hydrogène, évoqués précédemment (Figure 4), existent : les modes apicaux, pontés et ternaires (fcc et hcp). Le mode ternaire fcc correspond à l'adsorption d'hydrogène en surface de sites octaédriques tandis que le mode hcp correspond aux sites tétraédriques (Figure 14). La sélectivité des sites d'adsorption reste très faiblement marquée, en effet, la différence d'énergie d'adsorption ne dépasse pas les quelques kilojoules par mole<sup>[47-50]</sup>. L'adsorption d'hydrogène en fcc est favorisée avec une valeur de  $-46 \text{ kJ/mol H}^{[47,50]}$ . Par ailleurs la minimisation de ces systèmes a montré une déformation de la surface au niveau du site d'adsorption permettant un gain énergétique significatif<sup>[50]</sup>.

L'étude des barrières énergétiques entre chaque mode d'adsorption a été réalisé par Olsen *et al.*<sup>[48]</sup> et Watson *et al.*<sup>[50]</sup>. Ces deux études sont en accord sur le fait que les barrières de diffusion en surface sont faibles (de l'ordre de  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ceci implique donc une mobilité importante de l'hydrogène adsorbé sur Pt(111). Olsen *et al.*<sup>[48]</sup> ont approfondi leur

recherche en calculant les chemins réactionnels de la dissociation du dihydrogène sur Pt(111). D'après leur étude, cette dissociation est réalisée préférentiellement sur les sites apicaux de la surface. Cependant, la surestimation de la stabilité relative des sites apicaux due à l'utilisation d'un modèle de surface à trois couches (cinq couches étant le minimum nécessaire<sup>[47,50]</sup>) limite les conclusions de leur recherche.

Les résultats de Légaré<sup>[47]</sup> indiquent que l'énergie d'adsorption d'atomes d'hydrogène reste constante jusqu'à la formation d'une monocouche d'atomes en mode fcc puis chute rapidement en intensité pour atteindre -14 kJ/mol H pour un recouvrement de deux monocouches. Pour atteindre de tels taux de recouvrements, Légaré décrit l'insertion d'hydrogène entre la première et la seconde couche de platine en position hcp, processus cependant endothermique.

L'étude thermodynamique réalisée dans cet article décrit le taux de recouvrement en hydrogène de Pt(111) en fonction de la température et de la pression de dihydrogène. Elle permet de conclure qu'une monocouche d'atomes d'hydrogène (1 atome adsorbé par atome de platine) peut être obtenue à température ambiante dès les plus faibles pressions de dihydrogène et qu'un taux de recouvrement supérieur à 1,5 monocouche est accessible à partir de 1 bar de dihydrogène à température ambiante (Figure 15).

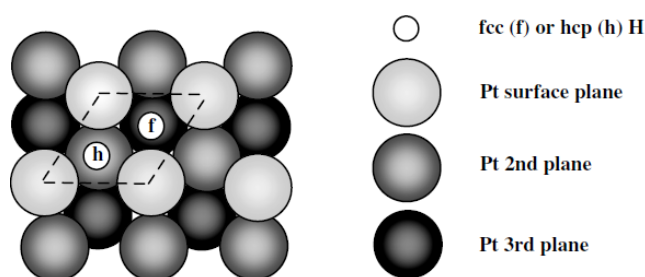


Figure 14 - Adsorption d'hydrogène sur Pt(111)  
Visualisation des sites fcc et hcp<sup>[47]</sup>

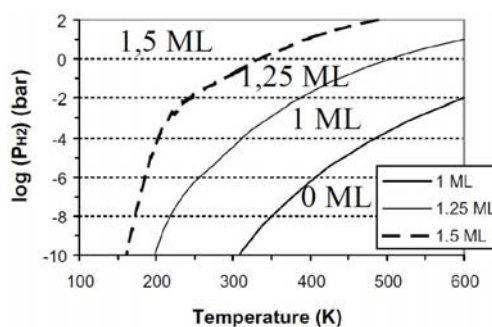


Figure 15 - État de surface de Pt(111) en fonction de la température et de la pression de H<sub>2</sub><sup>[47]</sup>

### I.B.3.1.b Cas des agrégats métalliques supportés

L'équipe de Rösch a également étudié l'adsorption d'hydrogène sur leur modèle d'agrégat Ir<sub>4</sub> déposé sur zéolite (Figure 12)<sup>[41]</sup> via l'utilisation d'un modèle thermodynamique (Figure 16)<sup>[51]</sup>. Les résultats indiquent une adsorption importante de l'hydrogène sur l'agrégat allant jusqu'à un maximum de trois hydrogènes par atome de métal exposé, recouvrement atteint pour une température de 300 K sous 1 bar de pression. Ces résultats sont cependant difficilement transposables aux catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En ce qui concerne l'adsorption d'hydrogène sur les catalyseurs à base de platine sur alumine- $\gamma$ , l'équipe de Koningsberger<sup>[17,18]</sup> a montré qu'il en va différemment pour les particules de petite taille que pour les monocristaux, en utilisant leur modèle de Pt<sub>4</sub> sur alumine présenté en Figure 11. Pour des particules de très petite taille (<1nm), la stabilité des sites apicaux est exacerbée par rapport à celle obtenue dans le cas de particules de grande taille. Comme indiqué dans le paragraphe I.A.3.4.a, ils observent lors de la montée de la pression en hydrogène une première adsorption en position apicale qui bascule en sites pontés et ternaires du fait des interactions latérales inter-hydrogènes. La totalité des sites pontés

bascule ensuite en site ternaire afin de permettre l'adsorption d'une nouvelle couche d'hydrogène au sommet d'un atome de platine participant déjà à un mode ternaire. Un taux de recouvrement de 2 H/Pt est alors atteint.

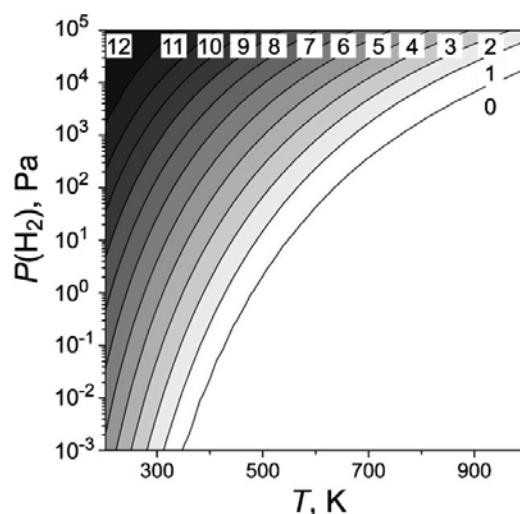


Figure 16 - Nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés sur l'agrégat  $\text{Ir}_4$  déposé sur zéolite en fonction de la température et de la pression de  $\text{H}_2$ <sup>[51]</sup>

En conclusion de ces travaux, la question du nombre d'atome d'hydrogène adsorbables par atome de platine en fonction de la taille des particules devient discutable. En effet, l'étude de Légaré<sup>[47]</sup> montre que des recouvrements supérieurs à 1 H/Pt seraient accessibles pour les surfaces idéales Pt(111), tandis qu'un recouvrement de 2 H/Pt sur le modèle d'agrégat supporté  $\text{Pt}_4$  sur alumine de Koningsberger<sup>[18]</sup> explique les observations expérimentales par XANES. Ainsi la validité de l'hypothèse, qui consiste à considérer qu'un seul atome d'hydrogène est adsorbé par atome de platine de surface, sera à discuter dans la suite de notre étude.

### I.B.3.2. Adsorption d'hydrocarbures

#### I.B.3.2.a Cas des surfaces idéales de platine (111)

La modélisation de composés organiques sur Pt(111) fut très étudiée durant ces dix dernières années. Kua *et al.*<sup>[52,53]</sup> ont développé leur propre modèle pour décrire l'influence des électrons de surface à partir de calculs DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Leurs calculs indiquent que l'adsorption d'hydrocarbures ( $\text{CH}_x$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{CHCH}_2$ ) favorise la formation de liaison  $\sigma$  avec le métal conduisant à une hybridation tétraédrique de chaque carbone. Ces observations sont en accord avec les calculs DFT avec des fonctionnelles GGA<sup>[49,54,55]</sup>.

Mittendorfer *et al.*<sup>[56]</sup> ainsi que l'équipe de Sautet<sup>[57]</sup> ont observé ce phénomène pour l'adsorption de composés organiques de poids moléculaire plus important (éthylène, benzène, acétylène<sup>[56]</sup>, butènes et butadiènes<sup>[56,57]</sup>). Ces deux études confirment l'adsorption préférentielle des hydrocarbures insaturés par liaison  $\sigma$  sur Pt(111).

Teschner *et al.*<sup>[58]</sup> ont étudié la formation de carbures en surface Pd(111) par décomposition de l'éthylène et de l'acétylène, et l'impact de leur présence sur l'adsorption d'hydrogène. La formation de carbure en surface du palladium est favorisée lors de

l'hydrogénation d'alcynes à chaîne carbonée très courte et ne l'est pas pour l'éthylène. Cette stabilisation thermodynamique est encore augmentée lorsqu'une espèce électronégative est liée à la triple liaison. L'insertion de carbone dans les premières couches de Pd(111) a un impact important sur l'adsorption d'hydrogène sur la surface. En effet, en absence de carbone, l'hydrogène peut pénétrer les sous-couches de palladium tandis que les calculs réalisés indiquent une forte déstabilisation des hydrogènes dans les sous-couches dans le cas de la formation de phase Pd/C. Ceci se traduit par un taux de recouvrement d'hydrogène inférieur et uniquement localisé sur la surface de palladium.

### I.B.3.2.b Cas des agrégats métalliques supportés

Dans le cas de la modélisation d'agrégat de platine, Bus *et al.*<sup>[22]</sup> utilisent un modèle simple d'agrégat bicouche à six atomes de platine pour faciliter l'analyse de leurs études XANES. Ces calculs par champ de force (au niveau MM3) permettent l'optimisation de la position des adsorbats sur l'agrégat afin de simuler les spectres XANES associés. Ceci leur permet d'émettre des hypothèses concernant les modes d'adsorption de l'éthylène et du benzène sur les catalyseurs réels qui correspondent aux résultats décrits ci-dessus avec une adsorption préférentielle par formation de liaison  $\sigma$  (résultats décrits précédemment au paragraphe I.A.3.4.b).

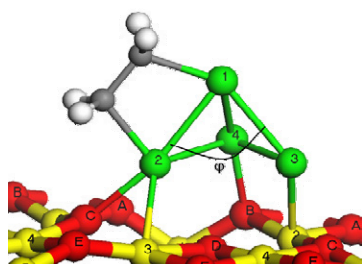


Figure 17 - Adsorption favorisée d'éthylène en mode di- $\sigma$  sur (100)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ <sup>[59]</sup>

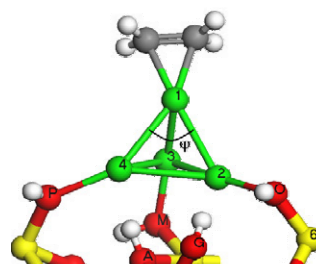


Figure 18 - Adsorption favorisée d'éthylène en mode  $\pi$  sur (110)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ <sup>[59]</sup>

L'adsorption d'éthylène sur un modèle d'agrégat  $\text{Pd}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a été menée par Corral Valero *et al.*<sup>[59]</sup> et a permis de mettre en évidence l'effet de l'hydratation du support sur les modes d'adsorption de l'éthylène. En effet, dans le cas de la surface (100) déshydratée (Figure 17), le mode di- $\sigma$  est privilégié au mode  $\pi$  tandis que le contraire est obtenu pour la surface (110) hydratée (Figure 18) qui possède une réactivité similaire à celle de l'agrégat isolé. Cette inversion de stabilité est expliquée par les auteurs comme la conséquence d'une interaction métal-support supérieure à l'interaction éthylène-métal mais également du fait du changement de l'état de spin de l'agrégat lors de l'adsorption. Par comparaison l'adsorption de CO sur ce même modèle où ce phénomène n'était pas observé, les auteurs en déduisent que cet effet du support est dû à la compétition des énergies d'interaction métal/support et métal/molécule. Dans le cas du CO, c'est l'interaction métal/CO qui prédomine toujours ce qui n'était pas le cas de l'éthylène. L'effet du support ne s'exprimerait donc que dans le cas où l'interaction de l'agrégat avec la surface est plus grande que son interaction avec la molécule adsorbée.



## I.C. Démarche de la thèse :

Cette thèse sera donc axée sur la compréhension, par simulation *ab initio*, de l'impact des propriétés acido-basiques du support (chloration notamment) et des conditions expérimentales sur la structure et la réactivité des catalyseurs hétérogènes métalliques hyper-dispersés supportés. Les propriétés acido-basiques du support sont dépendantes du mode de préparation du catalyseur tandis que les conditions expérimentales relèvent du procédé réactionnel étudié.

Le cas applicatif du reformage catalytique et du catalyseur correspondant (à base de platine sur alumine  $\gamma$  chlorée) a été choisi afin de pouvoir étudier à la fois les effets de supports et de dopant via la chloration de l'alumine, mais également l'impact des conditions expérimentales dans la mesure où, comme explicité en début de ce chapitre, le rôle de l'hydrogène est primordial.

En effet, à la lumière de la littérature, les effets du support et de la chloration observés sur les catalyseurs hétérogènes hyper-dispersés nécessitent une étude approfondie de leurs impacts sur la stabilité des nanoagrégats métalliques. En effet, des teneurs en chlore à hauteur de 1% massique induisent une dispersion accrue des particules ainsi qu'une résistance marquée au frittage dont les origines restent mal comprises. Dans ce but, l'étude de l'interaction de petits agrégats de platine  $Pt_n$  ( $n = 1 - 5$  et  $13$ ) avec les modèles de surfaces (100) déshydratée, (110) hydratée et (110) chlorée d'alumine- $\gamma$  sera entreprise. Ces modèles seront issus des travaux doctoraux de M. Digne<sup>[27]</sup>.

La rationalisation de l'impact du milieu réactionnel fait également l'objet de notre recherche, notamment pour le cas de l'hydrogène dont le rôle est primordial au cours du reformage catalytique. Dans le but d'approfondir la compréhension de l'impact de l'hydrogène sur la phase active du métal, l'étude de l'adsorption dissociative d'hydrogène sur le modèle  $Pt_{13}/\gamma-Al_2O_3-(100)$  déshydraté sera réalisée en variant largement le recouvrement considéré. L'utilisation d'un modèle thermodynamique permet l'étude de la variation morphologique de la particule en fonction du taux de recouvrement en hydrogène dépendant de la pression d'hydrogène. Un diagramme de phase décrivant le recouvrement en hydrogène de la particule en fonction des conditions de température et de pression mises en jeu sera réalisé.

La présence d'hydrogène au cours du procédé de reformage catalytique limite la formation de coke sur le catalyseur mais favorise également les réactions d'hydrogénolyse. Une compréhension fine de son impact est donc nécessaire pour élucider les effets sur la réactivité du catalyseur en présence de molécules hydrocarbonées. La construction d'un modèle thermodynamique à partir des résultats de l'adsorption cumulée d'hydrogène et d'une molécule modèle (éthane) sur  $Pt_{13}/\gamma-Al_2O_3-(100)$  (surface d'alumine déshydratée) permettra d'étudier la stabilité relative des espèces hydrocarbonées adsorbées sur la particule de métal pour des conditions de température et de pressions partielles en hydrogène et en éthane variables. La comparaison de trois conditions réactionnelles typiques (faible, moyenne et forte pression d'hydrogène) permettra d'explorer le rôle de l'hydrogène sur la stabilité des intermédiaires au cours du procédé de reformage catalytique.



L'ensemble de ces résultats permettront d'approfondir la compréhension de l'impact des propriétés acido-basiques du support et des conditions expérimentales sur la structure et la réactivité des catalyseurs de reformage catalytique.

## Référence

- [1] Guibert J.-C. *Carburants et moteurs*; Édition Technip; **1997**.
- [2] Marcilly C. *Catalyse acido-basique*; Édition Technip; **2003**; Vol. I.
- [3] Sinfelt J.H. Catalytic Reforming in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH; Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Eds.; **1997**; Vol. III, pp 1939-1955.
- [4] Antos G.J.; Aitani A.M. *Catalytic Naphtha Reforming, 2nde ed.*; Édition Marcel Dekker; **2004**.
- [5] Digne M.; Raybaud P.; Sautet P.; Guillaume D.; Toulhoat H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11030-11039.
- [6] Lynch J. *Oil Gaz Sci. Technol. - Rev. IFP*, **2002**, *57*, 281-305.
- [7] Berdala J.; Freund E.; Lynch J. *Journal de Physique*, **1986**, *47*, 269-272.
- [8] Marcilly C. *Catalyse acido-basique*; Édition Technip; **2003**; Vol. II.
- [9] de Graaf J.; van Dillen A.J.; de Jong K.P.; Koningsberger D.C. *J. Catal.*, **2001**, *203*, 307-321.
- [10] Oudenhuijzen M.K.; van Bokhoven J.A.; Koningsberger D.C. *J. Catal.*, **2003**, *219*, 134-145.
- [11] Frenkel A.I.; Hills C.W.; Nuzzo R.G. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 12689-12703.
- [12] Kang J.H.; Menard L.D.; Nuzzo R.G.; Frenkel A.I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12068-12069.
- [13] Nellist P.D.; Pennycook S.J. *Science*, **1996**, *274*, 413-415.
- [14] Nellist P.D.; Chisholm M.F.; Dellby N.; Krivanek O.L.; Murfitt M.F.; Szilagy Z.S.; Lupini A.R.; Borisevich A.; Sides Jr W.H.; Pennycook S.J. *Science*, **2004**, *305*, 1741.
- [15] Alexeev O.S.; Li F.; Amiridis M.D.; Gates B.C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 2338-2349.
- [16] Oudenhuijzen M.K.; Bitter J.H.; Koningsberger D.C. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4616-4622.
- [17] Koningsberger D.C.; Oudenhuijzen M.K.; de Graaf J.; van Bokhoven J.A.; Ramaker D.E. *J. Catal.*, **2003**, *216*, 178-191.
- [18] Oudenhuijzen M.K.; van Bokhoven J.A.; Miller J.T.; Ramaker D.E.; Koningsberger D.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1530-1540.
- [19] Ramaker D.E.; de Graaf J.; van Veen J.A.R.; Koningsberger D.C. *J. Catal.*, **2001**, *203*, 7-17.
- [20] Ramaker D.E.; Oudenhuijzen M.K.; Koningsberger D.C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 5608-5617.
- [21] Ramaker D.E.; Teliska M.; Zhang Y.; Stakheev A.Y.; Koningsberger D.C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4492-4501.
- [22] Bus E.; Ramaker D.E.; van Bokhoven J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8094-8102.
- [23] Fernández-García M. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **2002**, *44*, 59-121.
- [24] Epron F.; Carnevillier C.; Marécot P. *Appl. Catal. A*, **2005**, *295*, 157-169.
- [25] Euzen P.; Raybaud P.; Krokidis X.; Toulhoat H.; Le Loarer J.-L.; Jolivet J.-P.; Froidefond C. *Handbook of Porous Solids* Wiley-VCH; F.Schüth, K.S.W.Sing, J.Weitkamp, Eds.; **2002**; Vol. 3, p 1591.
- [26] Krokidis X.; Raybaud P.; Gobichon A.-E.; Rebours B.; Euzen P.; Toulhoat H. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 5121-5130.

- [27] Digne M. (2003) Des hydroxydes d'aluminium aux propriétés chimiques de l'alumine  $\gamma$  en catalyse : une étude théorique *ab initio*. *Thèse de Doctorat*, ENS Lyon - IFP.
- [28] Digne M.; Sautet P.; Raybaud P.; Euzen P.; Toulhoat H. *J. Catal.*, **2002**, *211*, 1-5.
- [29] Digne M.; Sautet P.; Raybaud P.; Euzen P.; Toulhoat H. *J. Catal.*, **2004**, *226*, 54-68.
- [30] Digne M.; Raybaud P.; Sautet P.; Toulhoat H. *L'actualité chimique*, **2006**, *298*, 23-29.
- [31] Sohlberg K.; Pennycook S.J.; Pantelides S.T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7493-7499.
- [32] Sohlberg K.; Pennycook S.J.; Pantelides S.T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10999-11001.
- [33] Sohlberg K.; Pantelides S.T.; Pennycook S.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 26-29.
- [34] Wang S.; Borisevich A.Y.; Rashkeev S.N.; Glazoff M.V.; Sohlberg K.; Pennycook S.J.; Pantelides S.T. *Nature Mat.*, **2004**, *3*, 143-146.
- [35] Digne M.; Raybaud P.; Sautet P.; Rebours B.; Toulhoat H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 20719-20720.
- [36] Xiao L.; Wang L. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 8605-8614.
- [37] Kumar V.; Kawazoe Y. *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 144413.
- [38] Moseler M.; Häkkinen H.; Barnett R.N.; Häkkinen H. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, 2545-2548.
- [39] Hu C.H.; Chizallet C.; Toulhoat H.; Raybaud P. *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*, 195416.
- [40] Oudenhuijzen M.K.; van Bokhoven J.A.; Ramaker D.E.; Koningsberger D.C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 20247-20254.
- [41] Petrova G.P.; Vayssilov G.N.; Rösch N. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 14484-14492.
- [42] Vayssilov G.N.; Gates B.C.; Rösch N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1391-1394.
- [43] Sohlberg K.; Rashkeev S.; Borisevich A.Y.; Pennycook S.J.; Pantelides S.T. *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, *5*, 1893-1897.
- [44] Corral Valero M.; Raybaud P.; Sautet P. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 1759-1767.
- [45] Corral Valero M.; Raybaud P.; Sautet P. *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 045427.
- [46] Hu C.H.; Chizallet C.; Mager-Maury C.; Corral Valero M.; Sautet P.; Toulhoat H.; Raybaud P. *J. Catal.*, **2010**, *274*, 99-110.
- [47] Légaré P. *Surf. Sci.*, **2004**, *559*, 169-178.
- [48] Olsen R.A.; Kroes G.J.; Baerends E.J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 11155-11163.
- [49] Papoian G.; Nørskov J.K.; Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4129-4144.
- [50] Watson G.W.; Wells R.P.K.; Willock D.J.; Hutchings G.J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4889-4894.
- [51] Petrova G.P.; Vayssilov G.N.; Rösch N. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 18572-18577.
- [52] Kua J.; Goddard III W.A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9492-9500.
- [53] Kua J.; Goddard III W.A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9481-9491.
- [54] Ge Q.; King D.A. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 4699-4702.
- [55] Nieminen V.; Honkala K.; Taskinen A.; Murzin D.Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 6822-6831.
- [56] Mittendorfer F.; Thomazeau C.; Raybaud P.; Toulhoat H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 12287-12295.
- [57] Valcárcel A.; Clotet A.; Ricart J.M.; Delbecq F.; Sautet P. *Surf. Sci.*, **2004**, *549*, 121-133.
- [58] Teschner D.; Révay Z.; Borsodi J.; Hävecker M.; Knop-Gericke A.; Schlögl R.; Milroy D.; Jackson S.D.; Torres D.; Sautet P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9274-9278.
- [59] Corral Valero M.; Raybaud P.; Sautet P. *J. Catal.*, **2007**, *247*, 339-355.







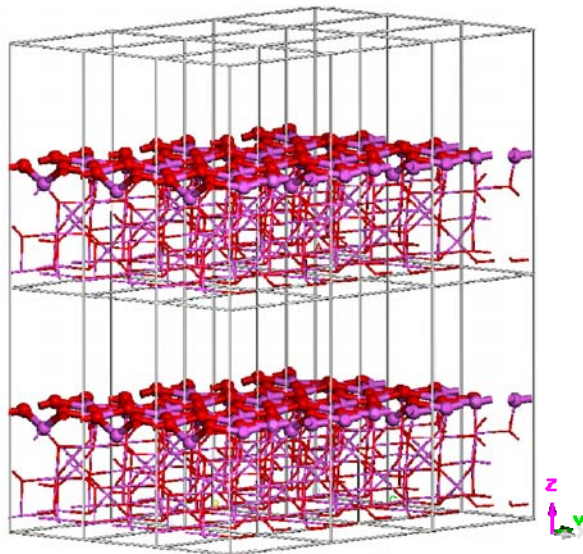
## CHAPITRE II - MÉTHODOLOGIE



## II.A. Systèmes périodiques

L'étude d'un système cristallin consiste en la modélisation d'une cellule unitaire qui, répétée dans les trois directions de l'espace, permet la reproduction des propriétés structurales du solide. Selon le même principe, la cellule unitaire d'un modèle de surface doit contenir les atomes décrivant le solide mais également contenir un espace vide d'atome dans la direction perpendiculaire à la surface. Une telle cellule répétée dans l'espace décrira ainsi une superposition de feuillets à l'infini (Figure 1). L'espace vide de la cellule unitaire décrira donc l'espacement entre deux feuillets et devra être optimisé pour minimiser les interactions inter-feuillets qui n'ont aucune signification physique. L'épaisseur de la couche d'ions doit également être optimisée afin de garantir une description électronique correcte de la surface et un comportement proche du monocristal en son centre.

Afin de limiter la taille des systèmes, nous nous limiterons dans notre étude à des modèles de surface contenant quatre couches ioniques dont les deux couches inférieures seront figées dans leur position au sein du monocristal d'alumine pour l'ensemble des surfaces d'alumine étudiées tandis que les deux couches ioniques supérieures seront relaxées.



**Figure 1 - Construction du modèle par répétition de la cellule unitaire de la surface (100) d'alumine  $\gamma$  dans les trois directions de l'espace. Mise en évidence de l'espace inter-feuillets (ici 10 Å) dans la direction perpendiculaire à la surface. Un espace plus important est utilisé dans notre étude pour supprimer les interactions entre chaque feuillet.  
(aluminium en rose et oxygène en rouge)**



## II.B. Théorie de la fonctionnelle de la densité

### II.B.1. Généralités

La modélisation moléculaire *ab initio* est fondée sur la résolution approchée de l'équation de Schrödinger (1) et la détermination de la fonction d'onde  $\Psi$  du système considéré. Cette dernière est une fonction propre de l'hamiltonien  $\hat{H}$  et permet de décrire toutes les propriétés du système.  $E$ , sa valeur propre, correspond à l'énergie totale du système.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

L'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  peut se décomposer en une somme d'opérateurs cinétiques et d'opérateurs potentiels d'interaction (2) avec  $T_N$  l'opérateur énergie cinétique des noyaux,  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $V_{NN}$  le potentiel d'interaction noyaux-noyaux,  $V_{Ne}$  le potentiel d'interaction noyaux-électrons et  $V_{ee}$  le potentiel d'interaction électrons-électrons.

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2)$$

La résolution exacte de cette équation pour un système polyélectronique est impossible à cause de l'interaction électrons-électrons et de sa dépendance instantanée aux coordonnées de 2 électrons. Afin de contourner ce problème, plusieurs niveaux d'approximations peuvent être envisagés.

La première approximation généralement proposée est l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère la position des noyaux fixe en comparaison de celle des électrons du fait de leurs différences de masse et de vitesse importantes. Le système peut alors être comparé à un nuage d'électrons gravitant autour d'un champ de noyaux fixes. Les contributions des noyaux sont ainsi rendues constantes pour le système considéré ce qui permet une décomposition de l'hamiltonien en un hamiltonien nucléaire  $\hat{H}_N$  constant et un hamiltonien électronique  $\hat{H}_{elec}$  à déterminer (3).

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_N + \hat{H}_e \\ \text{avec } \hat{H}_{elec} &= T_e + V_{Ne} + V_{ee} \\ \text{et } \hat{H}_N &= T_N + V_{NN} \end{aligned} \quad (3)$$

Le calcul *ab initio* cherche à résoudre l'hamiltonien électronique. Deux méthodes de résolution sont possibles pour calculer ce potentiel. La première possibilité est la résolution de l'hamiltonien exact en réalisant des approximations sur la fonction d'onde  $\Psi$ . C'est le domaine de la chimie quantique *ab initio*. La seconde est la résolution de l'équation par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans cette présentation, nous nous intéresserons uniquement à la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est la méthode utilisée par la suite.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais Density Functional Theory, DFT) permet de résoudre l'équation de Schrödinger de manière approchée par détermination de la densité électronique du système.

## II.B.2. Théorèmes de Kohn et Sham

Le théorème de Hohenberg et Kohn<sup>[1]</sup> démontre que le potentiel extérieur appliqué (soit  $V_{Ne}$  pour la détermination de l'hamiltonien électronique) ne dépend que de la densité électronique  $\rho(r)$  à une constante près. De ce fait, la densité électronique détermine l'hamiltonien et donc détermine toutes les propriétés du système. La densité électronique peut donc être utilisée comme variable fondamentale pour calculer l'énergie d'un système.

Le second théorème fondateur de la DFT est celui de Kohn et Sham<sup>[2]</sup> qui établit un principe de variation analogue à celui de la théorie des fonctions d'onde, à savoir que l'énergie calculée à l'aide des équations de Kohn et Sham est supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamentale du système. La recherche de l'état fondamental se fait donc par minimisation de l'énergie d'un système. De plus, Kohn et Sham montrent que l'énergie peut être décomposée en différents termes : les termes d'énergies universelles (énergie cinétique des électrons  $T_e$  et d'interaction coulombienne classique électron-électron) et un terme dépendant du système considéré (énergie d'interaction noyau-électron). L'ensemble de ces termes dépend d'une unique variable : la densité électronique du système :

$$E_{elec}(\rho) = T_e(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{Ne}(\rho) \quad (4)$$

L'énergie d'interaction électron-électron  $E_{ee}$  est décomposée en somme d'énergies d'interactions coulombiennes classiques  $E_{ee \text{ classique}}$  et d'interactions non-classiques  $E_{ee \text{ non-classique}}$ .

$$E_{ee}(\rho) = E_{ee \text{ classique}}(\rho) + E_{ee \text{ non-classique}}(\rho) \quad (5)$$

Dans le but de décrire la densité électronique optimale, Kohn et Sham définissent la densité du système électronique à partir d'un ensemble de fonctions d'ondes monoélectroniques fictives représentant un gaz homogène d'électrons. La contrainte clef est que la densité associée à cet ensemble d'orbitales monoélectroniques  $\rho_s$  est exactement égale à celle du système réel  $\rho_0$ .

$$\rho_s(r) = \sum_i^N \sum_s \varphi(r,s)^2 = \rho_0(r) \quad (6)$$

L'énergie cinétique de Kohn et Sham  $T_{KS}$  du système sans interaction peut alors être calculée à partir des fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi_i$ . L'erreur réalisée lors du calcul de l'énergie cinétique est donc égale à  $T - T_{KS}$ .

$$T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \varphi_i \nabla^2 \varphi_i \quad (7)$$

Au bilan, Kohn et Sham définissent l'énergie électronique du système comme la somme de quatre termes dépendant de la densité : la fonctionnelle de l'énergie cinétique de Kohn et Sham  $T_{KS}$ , la fonctionnelle de l'énergie potentielle d'interaction noyau-électron  $E_{Ne}$ , la fonctionnelle de l'énergie potentielle d'interaction électron-électron classique  $E_{ee \text{ classique}}$  et  $E_{XC}$  la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe les erreurs faites sur l'énergie cinétique et sur l'énergie d'interaction électron-électron (interactions non-classiques).

$$E_{\text{elec}}(\rho) = T_{\text{KS}}(\rho) + E_{\text{Ne}}(\rho) + E_{\text{ee classique}}(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (8)$$

avec  $E_{\text{XC}}(\rho) = E_{\text{ee}}(\rho) - E_{\text{ee classique}}(\rho) + T(\rho) - T_{\text{KS}}(\rho)$

Pour déterminer  $E(\rho)$ , il est nécessaire d'approximer la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{\text{XC}}$ , qui prend différentes formes selon les développements théoriques. Le nom de la fonctionnelle d'échange et de corrélation est également dépendant des développements théoriques utilisés pour la détermination de la fonctionnelle d'échange et de la fonctionnelle de corrélation. Par exemple, la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisant la fonctionnelle d'échange de Becke B88<sup>[3]</sup> avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew P86<sup>[4]</sup> sera nommée BP86 tandis que si l'on utilise la fonctionnelle d'échange de Becke B88<sup>[3]</sup> avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr<sup>[5]</sup>, elle sera nommée BLYP. Notre choix s'est posé sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew-Wang PW91<sup>[6]</sup>.

### II.B.3. Base d'ondes planes

L'utilisation d'ondes planes pour décrire la fonction d'onde permet de faciliter les calculs<sup>[7,8]</sup> notamment par l'utilisation de la transformée de Fourier rapide pour le passage de l'espace réel vers l'espace des moments, ainsi que pour le calcul des forces de Hellman-Feynman<sup>[9]</sup> agissant sur les atomes qui sont exactement égales à la dérivée de l'énergie totale par rapport à la position de chaque ion à condition que les fonctions d'onde monoélectroniques soient les états propres de Kohn et Sham.

Le théorème de Bloch montre que chaque fonction d'onde monoélectronique peut s'écrire comme le produit d'une partie ondulatoire  $e^{i(\vec{k}, \vec{r})}$ , où  $\vec{r}$  est le vecteur position et  $\vec{k}$  un vecteur du réseau réciproque, et d'une partie périodique qui décrit les variations au sein de la cellule  $f_i(\vec{r})$ . La partie périodique peut être décrite par une combinaison linéaire d'ondes planes dont les vecteurs d'onde  $\vec{g}$  sont les vecteurs de périodicité du système dans le réseau réciproque.

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}, \vec{r})} \quad (9)$$

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{i, \vec{g}} e^{i(\vec{g}, \vec{r})} \quad (10)$$

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{i, \vec{k} + \vec{g}} e^{i(\vec{k} + \vec{g}, \vec{r})} \quad (11)$$

L'onde plane est définie de telle sorte qu'elle possède la périodicité du système pour respecter les conditions aux limites périodiques.

En pratique, les tailles des bases d'ondes planes et du jeu de vecteur  $k$  sont limitées. Les coefficients  $c_{i, \vec{k} + \vec{g}}$  (définis en (11)) des ondes planes qui possèdent une faible énergie cinétique sont plus importants que ceux des ondes planes possédant une forte énergie cinétique. C'est pourquoi la limitation de la base d'onde plane se fera par une limitation sur les vecteurs  $\vec{g}$  de sorte que :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{g}|^2 \leq E_{\text{cut-off}} \quad (12)$$

$E_{\text{cut-off}}$  est appelé l'énergie de cut-off. Plus cette valeur est grande, plus le nombre d'ondes planes utilisée pour la description de la fonction d'onde sera important et donc plus précis sera le calcul. Cependant, cette précision présente un coût supplémentaire en temps de calcul. Pour l'ensemble de nos calculs, une énergie de cut-off de 400 eV a été utilisée.

Le jeu de points  $k$  quant à lui doit être limité à un nombre fini de points pour réaliser le calcul. Dans la pratique, son nombre doit être suffisant pour que l'énergie totale du système soit indépendante du nombre de points  $k$  utilisé. Plusieurs méthodes ont été développées pour générer la grille de points  $k$ . Celle que nous utilisons est la méthode de Monkhorst et Pack<sup>[10]</sup>. Cependant, du fait de la taille importante de nos cellules de travail, la grille de points  $k$  a été réduite au point  $\Gamma$ .

#### II.B.4. Description des interactions noyaux-électrons de valence : l'approximation des pseudopotentiels

La description des électrons de cœur des éléments de forte masse molaire présente une perte de temps de calcul du fait des faibles modifications qu'ils subissent sous un champ électrique ou lors de la formation de liaisons chimiques. De plus, la fonction d'onde présente de fortes oscillations à proximité du noyau dont la description représente un important temps de calcul pour décrire des états électroniques de faible intérêt chimique.

L'approximation des pseudopotentiels<sup>[11]</sup> propose de figer les états électroniques proches du noyau pour ne résoudre l'hamiltonien électronique uniquement pour les électrons de valence. Les pseudofonctions d'onde sont définies pour mimer le comportement de la fonction d'onde à l'extérieur de la sphère des électrons de cœur tout en décrivant de manière plus douce la fonction d'onde à l'intérieur de cette sphère par un potentiel analytique (Figure 2).

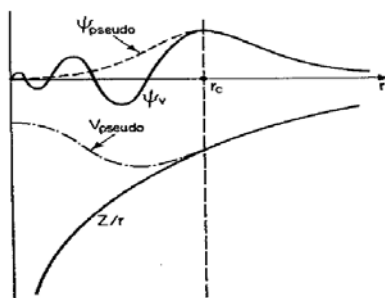


Figure 2 - Schéma d'illustration de Payne *et al.*<sup>[12]</sup> pour la comparaison du comportement de la fonction d'onde tous électrons (trait plein) avec une pseudofonction d'onde US-PP (pointillés)

La méthode PAW<sup>[13]</sup> (en anglais Projected Augmented Wave) est une alternative. Dans cette méthode, la densité électronique  $\rho^{\text{PAW}}$  est décomposée en trois termes :  $\rho^{\text{PS}}$  la pseudodensité électronique,  $\rho^{\text{PS},1}$  et  $\rho^{\text{AE},1}$  la pseudodensité électronique et la densité électronique tous électrons définis dans les sphères augmentées.

$$\rho^{\text{PAW}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{PS}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{PS},1}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{AE},1}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

Les modifications locales apportées par  $\rho^{\text{PS},1}$  et  $\rho^{\text{AE},1}$  à l'intérieur des sphères augmentées permet une augmentation de la précision de la description des électrons du noyau (densité électronique égale à un calcul tous électrons) tout en limitant le coût du calcul du fait des faibles régions où la correction est faite.

La précision de cette méthode est donc dépendante de la définition du rayon des sphères augmentées. Plus ce rayon est faible, plus le nombre d'ondes planes à utiliser pour une description correcte du système est large.

Les calculs réalisés durant notre étude ont tous utilisés l'approche PAW.

### II.B.5. Calcul des fonctions propres et des valeurs propres de l'hamiltonien : méthode itérative de minimisation de l'énergie au cours du cycle auto-cohérent

L'énergie du système est calculée par résolution de l'hamiltonien de Kohn et Sham par des méthodes d'itérations successives. L'algorithme utilisé au cours du cycle auto-cohérent est présenté dans la Figure 3.

Une première étape via l'algorithme de Davidson<sup>[14]</sup> permet de générer les fonctions d'onde monoélectroniques propres et les énergies propres associées de départ. Cette première étape est suivie d'une minimisation des résidus par la méthode d'inversion directe du sous-espace itératif (Residual Minimization Method – Direct inversion in the Iterative Subspace<sup>[15]</sup>). Les calculs des occupations partielles de la structure de bande ainsi que de la nouvelle densité de charge sont réalisés avant un mélange de la nouvelle densité de charge et de celle du pas précédent par la méthode de Broyden<sup>[16]</sup>. Le suivi de la différence énergétique entre deux cycles auto-cohérent permet de définir le critère d'arrêt. Si la différence entre deux cycles est inférieure au critère de convergence énergétique demandé, le cycle auto-cohérent se termine et est suivi par une optimisation de géométrie. Sinon, un nouveau cycle est démarré.

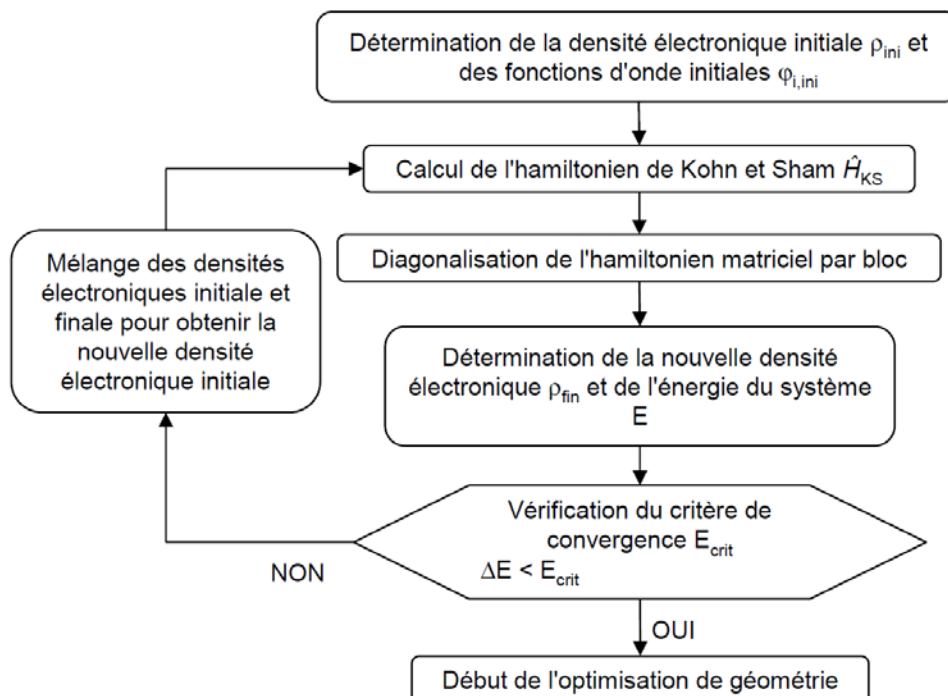


Figure 3 - Algorithme utilisé pour la convergence de l'énergie au cours du cycle auto-cohérent

Pour l'ensemble de nos calculs, le critère de convergence énergétique du cycle SCF a été fixé à  $10^{-4}$  eV. Enfin pour faciliter la convergence de l'énergie, un smearing gaussien est utilisé pour déterminer les occupations partielles des états énergétiques proches du niveau de

Fermi. La largeur du smearing est définie par le paramètre  $\sigma$ , égal à 0,02 eV pour l'ensemble de nos calculs sur les systèmes Pt<sub>13</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, du fait de la dissymétrie de notre système, une correction dipolaire suivant l'axe perpendiculaire à la surface du support est appliquée.

### II.B.6. Optimisation de la géométrie du système

A la fin du cycle SCF, une étape d'optimisation de géométrie est réalisée. L'ensemble des forces résiduelles qui s'appliquent sur les noyaux est calculé par le théorème d'Hellman-Feynman<sup>[9]</sup>. Le déplacement de chaque atome est ainsi réalisé et la méthode du gradient conjugué est utilisée jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Dans ce cas, l'optimisation de géométrie est terminée. Sinon, la modification de la position des atomes est réalisée puis un nouveau cycle SCF est lancé à partir de cette nouvelle géométrie.

Le critère de convergence peut être donné sur l'énergie ou sur les forces résiduelles. Notre choix s'est porté sur le critère sur les forces résiduelles qui doivent être inférieures à 0,05 eV/Å.

### II.B.7. Dynamique moléculaire ab initio

La dynamique moléculaire quantique permet de simuler l'évolution des atomes d'un système au cours du temps. Cette méthode diffère de la méthode du gradient conjugué pour l'évolution de la position des atomes du fait que la dynamique moléculaire quantique (DMQ) ne cherche pas à minimiser le système à partir d'une géométrie mais à le laisser évoluer sous l'influence des forces. Ceci permet au système de dépasser les barrières énergétiques les plus faibles et ainsi d'explorer différents puits de potentiels. Pour ce faire, les forces résiduelles sont calculées à l'aide du théorème d'Hellman-Feynman<sup>[9]</sup> puis les équations de mouvement de Newton sont intégrés par l'algorithme de Verlet<sup>[17]</sup>.

Les trajectoires et les vitesses de chaque atome (qui servent à déterminer la température simulée lors du calcul) sont ainsi définies. Plusieurs types de DMQ sont décrites dans la littérature et diffèrent principalement par leur contrôle des vitesses et donc de la température au cours du calcul. La dynamique de Nosé<sup>[18]</sup> par exemple permet la modélisation d'un thermostat qui permet au système de conserver une température proche d'une valeur moyenne. Cependant, nous souhaitons utiliser la DMQ uniquement à des fins exploratrices, ce qui limite l'intérêt d'une description pointue du contrôle de la température.

C'est pourquoi notre choix s'est porté sur la dynamique de type "velocity scaled" ce qui signifie qu'à chaque pas de la dynamique, la température est calculée à partir des vitesses des atomes et un même facteur multiplicatif est appliqué à chaque vitesse pour obtenir la température désirée. Nous nous situons donc dans l'ensemble canonique avec  $N$ ,  $V$  et  $T$  constants. Ce type de dynamique est suffisant dans notre cas et présente l'avantage de nécessiter l'ajustement de moins de paramètres que d'autres types de dynamiques plus précises et permet une diminution du coût en temps de calcul déjà conséquent.

Les paramètres à ajuster sont le pas de la dynamique ainsi que la température dont l'augmentation facilitera la migration des atomes et l'espace des configurations explorées. Cependant, le pas de la dynamique doit rester inférieur à la plus faible période de vibration

interatomique sans quoi, une mauvaise description de l'interaction engendrera des évolutions erronées du système. Pour l'étude par DMQ de l'adsorption d'hydrogène sur l'agrégat de platine Pt<sub>13</sub> décrite au chapitre IV, la fréquence de vibration la plus grande est celle des liaisons Pt-H. La limitation du pas de la dynamique sera donc imposée par ces liaisons. Dans le but de limiter cette contrainte, la masse des atomes d'hydrogène a été volontairement augmentée ce qui permettra d'augmenter le pas de temps.

La température quant à elle ne doit pas être trop élevée pour éviter de rater des minima locaux intéressants. Une optimisation des paramètres de la DMQ a été réalisée à partir du modèle Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(100) déshydratée avec un taux de recouvrement en hydrogène de deux atomes sur l'agrégat Pt<sub>13</sub>. Dans notre cas, les températures supérieures à 800 K sont sources d'importantes reconstructions de l'agrégat métallique ainsi que de l'alumine. Des températures supérieures présentent cependant l'avantage de faciliter la migration des atomes d'hydrogène sur l'agrégat de platine. C'est pourquoi, dans notre approche, nous avons figé les positions des atomes du support et de l'agrégat Pt<sub>13</sub>. Ceci présente également l'avantage de faciliter le suivi de l'énergie potentielle du système au cours de la dynamique.

Au final, les paramètres retenus pour notre étude par DMQ sont une température de 1200 K et un pas de la dynamique de 5 fs. De plus, la masse molaire des atomes d'hydrogène a été augmentée à 10 g/mol.

Enfin, pour diminuer les temps de calcul, la précision des calculs DFT a été diminuée. Nous avons réalisé nos calculs de DMQ avec une énergie de cut-off de 300 eV et un critère de convergence du cycle SCF de 10<sup>-3</sup> eV. De plus, la correction dipolaire n'a pas été appliquée.

C'est pourquoi, les structures de plus faibles énergies de chaque DMQ ont subi une optimisation de géométrie à 0 K avec la précision de calcul DFT habituelle définie au paragraphe II.B.2 pour permettre la comparaison de stabilité des systèmes avec les résultats obtenus lors de l'étude statique.

Au bilan, les avantages de la DMQ que nous utilisons sont :

- Une mise en œuvre des calculs facilitée par la simplicité de la configuration des paramètres de la DMQ par rapport à d'autres types de dynamique plus complexes.
- Une visualisation rapide des minima énergétiques par l'analyse de l'évolution de l'énergie potentielle du système au cours du temps de la DMQ.
- La grande probabilité de passer par des minima d'énergie du fait des faibles barrières énergétiques observées sur le platine pour la migration d'atomes d'hydrogène adsorbés<sup>[19,20]</sup>.

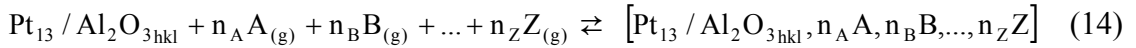
Cependant, ces avantages sont contrebalancés par un ensemble d'inconvénients :

- La non-exhaustivité des configurations modélisées ce qui laisse la possibilité de ne pas explorer un minimum absolu d'énergie.
- La nécessité de figer l'ensemble du système à l'exception des atomes d'hydrogène pour faciliter l'exploration des minima énergétiques ce qui limite les géométries étudiées.

L'ordre de stabilité des systèmes après optimisation de géométrie à 0 K par les calculs DFT ne prend pas en compte les effets de température et de pression sur les composés adsorbés. La construction d'un modèle thermodynamique est donc nécessaire pour décrire l'état de surface du modèle dans les conditions de température et de pression du milieu réactionnel.

## II.C. Modèle thermodynamique

Pour obtenir l'ordre de stabilité pour différents taux de recouvrements en molécules adsorbées, la variation d'enthalpie libre de réaction du système lors de l'adsorption est calculée. L'équation (15) exprime l'enthalpie libre de réaction associée à la réaction d'adsorption générique (14), avec  $G_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}}$  l'enthalpie libre du modèle d'agrégat de platine à treize atomes sur la surface (hkl) d'alumine- $\gamma$ ,  $G_{[\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}, n_A A, n_B B, \dots, n_Z Z]}$  représente l'enthalpie libre du même système sur lequel les molécules de gaz  $i$  sont adsorbées,  $n_i$  le nombre de moles de  $i$  et  $\mu_i$  le potentiel chimique du gaz  $i$ .



$$\Delta_r G = G_{[\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}, n_A A, n_B B, \dots, n_Z Z]} - G_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}} - \sum_i n_i \mu_i \quad (15)$$

En supposant que tous les composés gazeux se comportent comme un mélange de gaz parfaits, le potentiel chimique de chaque gaz se simplifie comme indiqué dans l'équation (16), avec  $\mu_i^0$  l'enthalpie libre molaire standard du gaz  $i$ ,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $P_i$  la pression partielle en gaz  $i$  et  $P^\circ$  la pression standard.

$$\Delta_r G = G_{[\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}, n_A A, n_B B, \dots, n_Z Z]} - G_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3} - \sum_i n_i \left( \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right) \quad (16)$$

Pour les phases condensées, en négligeant les termes entropiques, la variation des termes en PV ainsi que la dépendance thermique de l'énergie interne, les variations d'enthalpie libre sont assimilables aux variations des énergies internes à 0 K (équation (17)).

$$\Delta_r G = E_{[\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}, n_A A, n_B B, \dots, n_Z Z]}^{0K} - E_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3}^{0K} - \sum_i n_i \left( \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right) \quad (17)$$

L'énergie d'adsorption globale à 0 K notée  $E_{\text{ads}}^{0K}$  est définie dans l'équation (18) où  $E_{[\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}, n_A A, n_B B, \dots, n_Z Z]}^{0K}$  est l'énergie à 0 K du système où l'ensemble des composés gazeux sont adsorbés sur  $\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $E_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3}^{0K}$  est l'énergie du système  $\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à 0 K sans adsorbé et  $E_i^{0K}$  est l'énergie à 0 K du composé  $i$  pris dans son état gazeux.

En faisant apparaître l'énergie d'adsorption globale à 0 K et en utilisant les propriétés des gaz parfaits, l'équation (19) est obtenue à partir de l'équation (17), avec  $h_i^{0K}$  l'enthalpie molaire du composé  $i$  à 0 K.

$$E_{\text{ads}}^{0K} = E_{[\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{hkl}, n_A A, n_B B, \dots, n_Z Z]}^{0K} - E_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3}^{0K} - \sum_i n_i E_i^{0K} \quad (18)$$



$$\Delta_r G = E_{\text{ads}}^{0K} - \sum_i n_i \left( \mu_i^0 - h_i^{0K} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right) \quad (19)$$

Soit  $\theta_i$  le taux de recouvrement en composé  $i$  défini comme le nombre de mole de composé  $i$  adsorbée sur la particule métallique par unité de surface.  $\theta_i$  est lié à  $n_i$ , le nombre de mole de composé  $i$ , comme indiqué dans l'équation (20) où  $S$  est la surface du système.

$$\theta_i = \frac{n_i}{S} \quad (20)$$

Dans le cas du dihydrogène, son adsorption dissociative forme deux atomes d'hydrogène adsorbés. Nous dénombrerons donc le taux de couverture en hydrogène atomique  $\theta_H$  qui sera :  $\theta_H = 2\theta_{H_2} = 2 \frac{n_{H_2}}{S}$

Pour le cas de l'adsorption d'hydrogène, l'équation (19) est réduite à l'équation (21).

$$\Delta_r G = E_{\text{ads}}^{0K} - \frac{\theta_H S}{2} \left( \mu_{H_2}^0 - h_{H_2}^{0K} + RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^\circ} \right) \quad (21)$$

En exprimant la valeur de l'enthalpie libre de réaction en kJ/mol, on obtient l'équation (22) avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

$$\Delta_r G = E_{\text{ads}}^{0K} - \frac{\theta_H S}{2N_A} \left( \mu_{H_2}^0 - h_{H_2}^{0K} + RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^\circ} \right) \quad (22)$$

C'est cette valeur de  $\Delta_r G$  qui sera reportée pour étudier les stabilités relatives de chaque taux de recouvrement.

L'énergie d'adsorption globale est calculée *ab initio* à l'aide du code VASP pour chaque taux de recouvrement  $\theta_H$ . Cela nécessite donc d'étudier pour chaque composé les configurations optimales d'adsorption.

La majorité des calculs réalisés a été entrepris sur le supercalculateur d'IFPEN. Les calculs de dynamique moléculaire quantique furent quant à eux réalisés sur les supercalculateurs nationaux (IDRIS et CINES dans le cadre des projets GENCI et DECI respectivement) ainsi qu'italien (CINECA).

## Références

- [1] Hohenberg P.; Kohn W. *Phys. Rev. B*, **1964**, *136*, 864-871.
- [2] Kohn W.; Sham L.J. *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133-1138.
- [3] Becke A.D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098-3100.
- [4] Perdew J.P.; Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8800-8802.
- [5] Lee C.; Yang W.; Parr R.G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789.
- [6] Perdew J.P.; Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 13244-13249.
- [7] Cramer C.J.; Truhlar D.G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 10757-10816.
- [8] Hafner J. *J. Comput. Chem.*, **2008**, *29*, 2044-2078.
- [9] Feynman R.P. *Phys. Rev.*, **1939**, *56*, 340-343.

- [10] Monkhorst H.J.; Pack J.D. *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 5188-5192.
- [11] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, **1985**, *32*, 8412-8415.
- [12] Payne M.C.; Teter M.P.; Allan D.C.; Arias T.A.; Joannopoulos J.D. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, *64*, 1045-1097.
- [13] Blöchl P.E. *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, 17953-17979.
- [14] Davidson E.R. *J. Comput. Phys.*, **2010**, *17*, 87-94.
- [15] Kresse G.; Furthmüller J. *J. Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*, 15-50.
- [16] Broyden C.G. *Math. Comp.*, **1965**, *19*, 577-593.
- [17] Verlet L. *Phys. Rev.*, **2010**, *159*, 98-103.
- [18] Nosé S. *Prog. Theor. Phys.*, **1991**, Suppl. *103*, 1-46.
- [19] Olsen R.A.; Kroes G.J.; Baerends E.J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 11155-11163.
- [20] Watson G.W.; Wells R.P.K.; Willock D.J.; Hutchings G.J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4889-4894.







CHAPITRE III - INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES  
ET DE LA PRÉSENCE DE CHLORE SUR LA STABILITÉ  
THERMOCHIMIQUE DES AGRÉGATS DE PLATINE  
SUPPORTÉS SUR ALUMINE- $\gamma$



Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, et comme cela sera détaillé dans l'introduction ci-dessous, la chloration des surfaces d'alumine permet d'améliorer la dispersion et la stabilité thermique des nano-particules supportées comme le montrent les analyses EXAFS et les tests catalytiques de la littérature. Cependant l'origine de ces phénomènes reste mal comprise car les techniques analytiques atteignent leurs limites dans la résolution à l'échelle atomique de la surface du catalyseur, notamment au niveau de l'effet du chlore.

Les travaux doctoraux de M. Digne ont permis d'élaborer un modèle de surface d'alumine chlorée par substitution des groupements hydroxyles de surface. A partir de ces modèles, l'étude de l'impact des propriétés acido-basiques du support sur la stabilité des nanoparticules de platine a été menée à bien. Nos travaux sont basés sur la comparaison de la stabilité des nanoagrégats de platine  $Pt_n$  ( $n = 1 - 5$  et  $13$ ) supportés sur les modèles de surfaces (100) et (110) d'alumine- $\gamma$  dont quatre états de surface ont été envisagés : la surface (100) déshydratée et la surface (110) hydratée, faiblement chlorée et fortement chlorée.

L'objectif de ce chapitre est d'élucider le rôle du chlore sur la stabilité de la phase métallique, en relation avec la taille des agrégats. Ce chapitre reprend le texte d'un projet de publication (soumis prochainement), et est donc rédigé en anglais.

### **III.A. Introduction**

The progresses of catalysis have allowed chemists to improve activity, selectivity and safety of numerous reactions of industrial interests. In particular, heterogeneous catalysts have followed several significant developments especially by the use of highly dispersed nanoparticle of transition metals (TM) supported on oxides. Platinum supported on  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) is a useful catalyst involved in many different fields such as treatment of automobile exhaust<sup>[2]</sup>, reforming in petroleum industry<sup>[3]</sup>, fuel-cell technologies<sup>[4]</sup> and biomass conversion<sup>[5]</sup>. The  $\gamma$  polymorph of  $Al_2O_3$  is the most widely used in industry due to its advantageous porosity and surface area<sup>[6]</sup>.

Catalytic reforming is one of the industrial applications of interest where this catalyst is turn to account<sup>[3]</sup>. In this case, Pt is usually highly dispersed and its content is slightly lower than 1 wt %. An important aspect is that chlorine is introduced on the surface of the catalyst or support. It can be either directly added on the alumina support or introduced indirectly by impregnation of  $H_2PtCl_6$  acidic precursors. In catalytic reforming, the support is known to contain about 1 Cl wt %.

Chlorination treatments increase the acidity of the support but are also known to help for maintaining a high dispersion by decreasing the sintering effect observed with the raise of temperature<sup>[3,7,8]</sup>. However, the origin of the role of Cl as well as the interactions between Cl species and the aggregates remain unknown. Hence a better atomic scale characterization of these systems is mandatory. We propose in the present paper to use first-principle calculations to attempt to rationalize the role of chlorine on such catalysts.

Regarding the metallic phase, analyses of Pt particles by transmission electron microscopy (TEM)<sup>[9-11]</sup> and scanning tunneling microscopy (STM)<sup>[12]</sup> provide an accurate characterization of two-dimensional projections of supported small clusters. For the investigation of the tridimensional atomic arrangement of clusters, X-ray adsorption spectroscopy (XAS)<sup>[7-9,11,13,14]</sup> is a technique of choice and provided accurate data on Pt



coordination numbers and distances to nearest-neighbors. For example in the case of 1 Pt wt % highly dispersed on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the coordination number around the platinum is 7.5 with a Cl loading of 1.1 wt % whereas it decreases to 4 with 2.2 Cl wt % loading catalyst<sup>[8]</sup> allowing a better characterization of the effect of chlorination on the Pt dispersion.

Even if particles as small as 0.6-1 nm, tentatively assigned to Pt<sub>5</sub> particles, have been characterized by such techniques on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support<sup>[8]</sup>, they do not provide an unambiguous resolution of the particle for 3D morphologies nor do they give a precise chemical environment of the metallic clusters such as the interaction with the support and with adsorbed species. In particular, the location of chlorine remains unknown since no spectroscopy techniques is able to determine it due to their limits of resolution.

Concerning the determination of the structure of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, several theoretical studies based on DFT calculations showed that the model with some aluminum atoms occupying non-spinel sites is the most stable structure<sup>[15-17]</sup>. Digne *et al.*<sup>[18,19]</sup> determined the structure and established the evolution of the hydroxyl (OH) coverage as a function of pretreatment temperature for the most representative alumina surfaces ((100) and (110)) starting from the bulk model of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> established in reference [15]) and achieved the assignment of the infrared spectra. They also proved that after a high temperature pretreatment (above 600 K) the (100) surface is totally dehydrated whereas the (110) surface is still partially hydrated notably due to its highly reactive Al<sub>III</sub> sites.

Addressing the question of the impact of chlorine on the acidity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the theoretical work from Digne *et al.*<sup>[20]</sup> studied the chlorination of alumina surfaces by substituting hydroxyl groups with chlorine ions. They showed that  $\mu_1$ -OH are preferentially substituted by Cl and demonstrated the impact of chlorine on the hydrogen bond network between hydroxyl groups. Finally they established a realistic description of the chlorine content as a function of HCl and H<sub>2</sub>O partial pressure in the gas phase.

First-principles studies have to investigate at the molecular scale the nature of metal-support interactions. Several works were performed on the adsorption of TM clusters such as Pt and palladium (Pd) on oxide supports of catalytic interest:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[1,21-29]</sup>. The importance of the hydroxylation level of the surface was pointed out. For TM clusters adsorbed on dehydrated surfaces, the metal-support interaction is ensured by formation of TM-O and TM-Al bonds, whereas on hydrated surfaces, they bond with O atoms from surface hydroxyl groups<sup>[1,21-29]</sup>. The nature of the TM-support interaction thus explains, in the absence of OH migration, the lower stability found on the hydrated surfaces where the Lewis acidic Al sites are saturated by hydroxyls.

Recently we provided an atomic picture for Pt<sub>13</sub> and Pd<sub>13</sub> clusters supported on the dehydrated (100)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface and on the hydrated (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[1]</sup>. This investigation supplies evidences of significant metal-support interaction with the presence of TM-O and TM-Al interactions on the dehydrated surface. The interaction of the metal atoms with the O atoms from the surface hydroxyl groups on the hydrated (110) surface (TM-Al bonds being prevented) is in agreement with studies on smaller clusters<sup>[21-27]</sup>.

To our knowledge the experimentally observed impact of the surface treatments such as chlorination on the metal-support interaction have never been investigated at the molecular scale. Herein our study brings new insights into this. It focuses on the dehydrated (100) and the hydrated (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface (11.8 OH.nm<sup>-2</sup>)<sup>[18,19]</sup> (Figure 1), which account for 90 % of

the exposed surface area of alumina samples<sup>[6]</sup>. Following the study from Digne *et al.*<sup>[20]</sup>, chlorination of the hydrated (110) surface was achieved by substitution of surface  $\mu_1$  hydroxyl groups by chlorine atoms, before adsorbing  $Pt_n$  clusters ( $1 \leq n \leq 5$ ).  $Pt_{13}$  clusters have also been included in this work in order to compare the stability as a function of the particle size for the two surfaces<sup>[1]</sup>.

The paper is organized as follows: in the first part, the details on the computational methods and the models used are given. The description of the interaction and stability of  $Pt_n$  clusters on alumina surfaces will then be examined on the four surfaces studied including the migration of groups from the support to the cluster, and its impact on the clusters' stability for each  $\gamma$ - $Al_2O_3$  surface. Results will then be discussed in comparison to experimental data from the literature to validate the established models. We will highlight the combined effect of the particle size and chlorination on the stability of  $Pt_n$  clusters supported on  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Finally, the new insights provided by this study on the evolution of the highly dispersed Pt supported on alumina catalyst in operating conditions will be considered. Our results explain the increase of metal dispersion in the presence of chlorine from the higher stability of small clusters, in particular  $Pt_3$  aggregates. The migration of species from the support to cluster plays an essential role in this stability.

## III.B. Computational methods

### III.B.1. Total energy calculations

Periodic DFT calculations were carried out with the PW91<sup>[30]</sup> exchange-correlation functional as implemented in VASP 4.6<sup>[31,32]</sup>. The PAW<sup>[33]</sup> method was used to describe the core-electrons interactions. The one-electron functions were developed on a basis set of plane waves, that was limited to a cut-off energy of 400 eV. Spin polarized calculations were performed with the interpolation formula of Vosko, Wilk and Nusair<sup>[34]</sup>. Partial occupancies were determined with a Gaussian smearing with a width of 0.02 eV. The  $\gamma$ -alumina (110) and (100) surfaces were modeled by four alumina layers separated by a vacuum thickness of 11.11 and 12.36 Å and with surface cells of 16.14 x 16.78 Å<sup>2</sup> and 16.71 x 16.78 Å<sup>2</sup> respectively. Because of the large size of the unit cell, calculations were performed at the  $\Gamma$  point. The platinum clusters were adsorbed on the top side of the alumina slab and a dipolar correction was applied to remove the spurious interaction of surface dipoles between slabs. The two bottom alumina layers were fixed and the rest of the system was optimized until the forces were lower than 0.05 eV.Å<sup>-1</sup>. Atomic charges were calculated by Bader charge analysis<sup>[35]</sup>.

### III.B.2. Models

The dehydrated (100)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  surface and the hydrated (110)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  surface (11.8 OH.nm<sup>-2</sup>) models established in previous works<sup>[18,19]</sup> were used (Figure 1a and Figure 1b respectively). A (3x2) and a (2x2) super cells (with respect to the irreducible unit cells from previous work<sup>[18,19]</sup>) were used to model the adsorption of  $Pt_n$  clusters on the (100) and the (110) surfaces respectively. The addition of chlorine on the surface mainly occurs on the (110) surfaces by substitution of surface hydroxyl groups by chlorine ions as demonstrated by Digne *et al.*<sup>[20]</sup> Chlorination of the (100) surface has not been considered due to the absence of exchangeable OH groups after usual pretreatment conditions.

Hence, two chlorinated (110) surfaces were considered in this work. The first one called "slightly chlorinated" contains a low chlorine loading of  $1.5 \text{ Cl.nm}^{-2}$  (Figure 1c). Assuming a specific area of  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  for the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support and a proportion of 70 and 30 % of respectively (110) and (100) surfaces, this corresponds to an overall value of 1.7 Cl wt %, which is close to the optimal value of reforming catalysts. The second surface exhibits  $5.9 \text{ Cl.nm}^{-2}$  (i.e. 6 wt %) and is referred as "highly chlorinated" (Figure 1d). This surface will serve as a reference case to explore the effect of Cl coverage. Using these models, we have evaluated the impact of chlorine coverage on the metal-support interaction and on the stability of  $\text{Pt}_n$  clusters.

To analyze the evolution of the stability of the clusters on each four surfaces, the normalized binding energy  $E_b$  of each cluster in the presence of the surface was calculated, with the isolated Pt atoms and the bare surface as a reference, following equation (1):

$$E_b = \frac{1}{n} (E_{\text{Pt}_n/\text{X}} - E_{\text{X}} - n E_{\text{Pt}_1}) \quad (1)$$

where  $n$  is the number of Pt atoms per cluster,  $E_{\text{Pt}_n/\text{X}}$  is the energy of the  $\text{Pt}_n$  cluster supported on the X surface (dehydrated (100), hydrated (110), slightly or highly chlorinated (110)),  $E_{\text{X}}$  is the energy of the bare X surface and  $E_{\text{Pt}_1}$  is the energy of one isolated platinum atom.

Following this definition, the binding energy takes into account both the cohesive energy of  $\text{Pt}_n$  and its adsorption energy as already explained in reference [1]. The more negative the binding energy is, the more stable the cluster on the surface.

The adsorption of platinum clusters containing 1 to 5 atoms were studied starting from the most stable positions investigated in the work of Corral Valero *et al.*<sup>[29]</sup> for Pd clusters. Similar positions were found stable with Pt. For  $\text{Pt}_{13}$ , we used the previous models proposed by C.H. Hu<sup>[1,36]</sup>. In particular, the starting structures are a bi-planar structure on the (100) surface and a three-dimensional one on the (110) surfaces as found to be the most relevant ones<sup>[1,36]</sup>.

Moreover, we investigated the migration of various species from the (110) surface to the platinum clusters: H, OH (independently and concomitantly), Cl (independently and concomitantly with H atoms). Migration phenomena on dehydrated (100) surface have not been considered due to the absence of OH or Cl surface species. This surface will serve as a reference case also stable in reaction conditions. The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model surfaces and optimal adsorption sites are reported in Figure 1a-d. Orange and blue disks localize the optimal adsorption sites without migration for  $\text{Pt}_n$  ( $1 \leq n \leq 5$  and  $n = 13$  respectively). Adsorption sites involving migration phenomena are located within the pink disks where the tricoordinated  $\text{Al}_{\text{III}}$  atom plays a major role in this case. Most labile surface species involved in migrations towards the cluster are marked with black (H atoms from OH group) or green arrows (OH and Cl species).

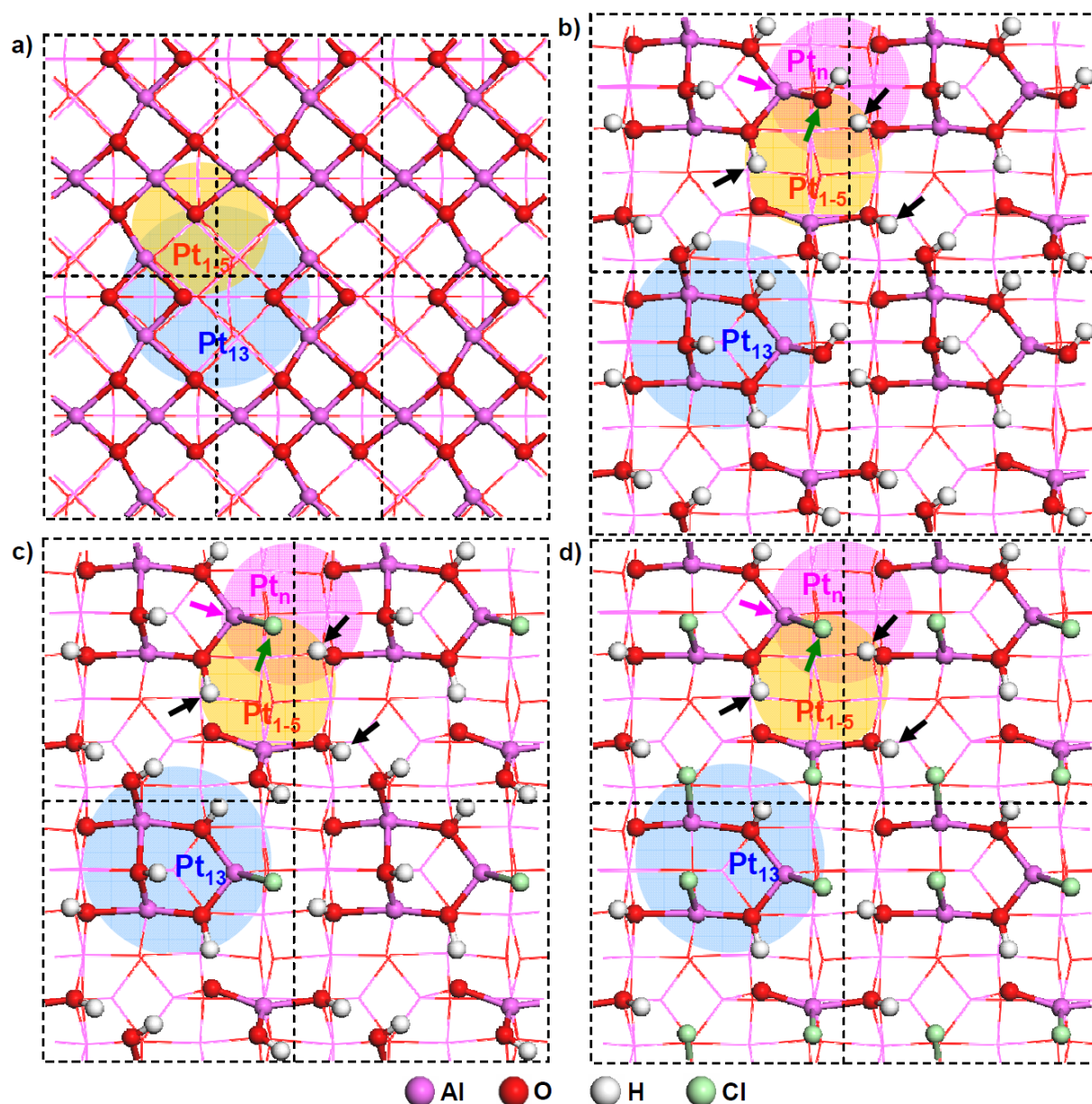


Figure 1 – Top views of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  supercell models of a) dehydrated (100) surface, b) hydrated (110) surface, c) slightly chlorinated (110) surface (1.5  $\text{Cl}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) and d) highly chlorinated surface (5.9  $\text{Cl}\cdot\text{nm}^{-2}$ ). Relevant adsorption sites of  $\text{Pt}_n$  clusters:  $\text{Pt}_{1-5}$  without migration in orange disks,  $\text{Pt}_{13}$  without migration in blue disks,  $\text{Pt}_n$  with migration in pink disks. Relevant surface species involved in migration are marked with arrows (black: H atoms from surface hydroxyl groups, green: hydroxyl or chlorine group). Pink arrows mark the  $\text{Al}_{\text{III}}$  atom on the (110) surfaces. Dashed black lines delimit the irreducible unit cells while calculations are performed on (3x2) and (2x2) supercells respectively for the (100) and the (110) surfaces.

### III.C. Results

#### III.C.1. Size dependence for the thermochemical stability of $Pt_n$ clusters supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces

The adsorption of  $Pt_n$  clusters ( $1 \leq n \leq 5$  and  $n = 13$ ) on the four alumina surfaces (the dehydrated (100) surface, one hydrated and two chlorinated (110) surfaces) was carried out in order to study their stability as a function of particle's size. The binding energies ( $E_b$ ) corresponding to the most stable systems for each cluster size are reported in Figure 2a. Binding energies of optimal isolated  $Pt_n$  clusters are also reported for comparison. The driving force for the sintering of the metallic particles is clearly illustrated here by the decrease of the binding energy. As expected, this trend is strongly pronounced for the isolated clusters where the binding energy abruptly drops while increasing the cluster size. This explains the strong tendency to sinter expected for such isolated particles. As a matter of reference, the most stable  $E_b$  is obtained for the Pt bulk with a minimum value of  $-511 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (not reported on Figure 2 for sake of clarity).

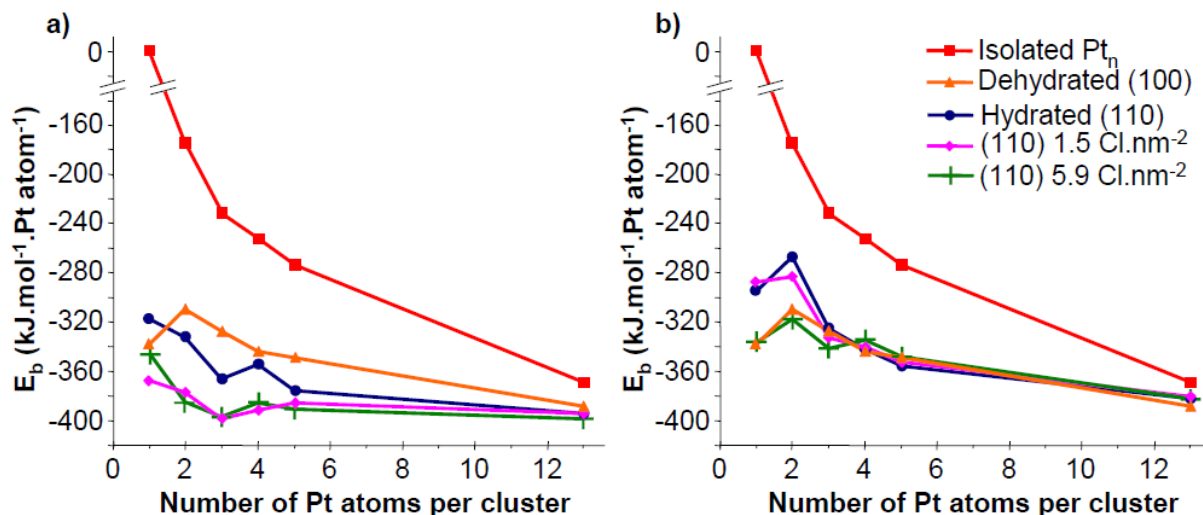


Figure 2 - Binding energies for supported  $Pt_n$  clusters as a function of the particle size for various surface states of the alumina support: a) stable configurations including potential migration of species from the support towards the cluster b) configurations without migration. (note: only the  $E_b$  of isolated clusters and on dehydrated (100) surface do not change between a and b)

The most stable clusters based on the (110) surface reported in Figure 2a include migrations of surface species towards the cluster allowing a better anchoring onto the surface. The exact nature of these migrations will be explained in section III.C.3. In order to illustrate the impact on energy of the migration, the binding energies of the low energy systems without migration are reported in Figure 2b. Note that migrations on the dehydrated (100) surface are not possible due to the absence of any labile surface groups in the experimental conditions of catalytic reforming. Therefore the binding energy of the dehydrated (100) surface remains constant on both Figure 2a and b.

The interaction with the support strongly stabilizes the particle with respect to the isolated case. The smaller the particle, the stronger is the stabilization. For small particles the adhesion on the support involves a greater fraction of the atoms, and hence its normalized effect is simply larger. The migration affects essentially the very small sizes, and except an

initial increase between one and two atoms, the profile is mainly downhill with cluster size. Migration can significantly over stabilize the clusters, and the surfaces are much more differentiated. Hence, the clusters become more stable on the (110) surface of  $\gamma$ -alumina compared to the (100) one. Most importantly, the binding energy profiles become non monotonous for the two chlorinated surface, yielding a local minimum for clusters containing 3 atoms. After migration, Pt<sub>3</sub> clusters are more stable than clusters with 5 or 13 atoms, so that sintering becomes endothermic. This minimum is local since the larger clusters are again favored in the limit of large size. This result demonstrates the clear effect of chlorine in improving the stability of small size clusters, and reducing sintering effects.

Moreover, chlorination effects are already observed experimentally for chlorine content as low as 1 Cl wt %<sup>[3,7,8]</sup>. This can only be explained by taking into account the migration of surface species towards the metallic phase. At this stage, the key results are that Pt<sub>n</sub> clusters on the (100) surface are strongly stabilized due to direct interaction of Pt atoms with Al and O surface atoms. On hydrated and chlorinated (110) surfaces, the surface interacts even more strongly with the metallic clusters upon the migration of surface species towards the cluster. These results suggest that surface reconstruction (such as migrations of surface species on the metallic phase) may favor the stabilization of small metallic clusters on the alumina surface.

To our knowledge, these results give the first atomic-scale evidences to elucidate the effect of chlorination as observed in experiments<sup>[3,7,8]</sup>. In what follows, we describe in more details the stabilization process of the Pt<sub>n</sub> clusters on each surface.

### III.C.2. Pt clusters on the dehydrated $\gamma$ -Alumina (100) surface

In the case of the dehydrated (100) surface, the formation of Pt-Al and Pt-O bonds<sup>[1]</sup> with the support strongly stabilizes the isolated clusters (orange curves in Figure 2) and the adsorption structures are illustrated in Figure 3 for Pt<sub>1</sub>, Pt<sub>3</sub> and Pt<sub>13</sub>.

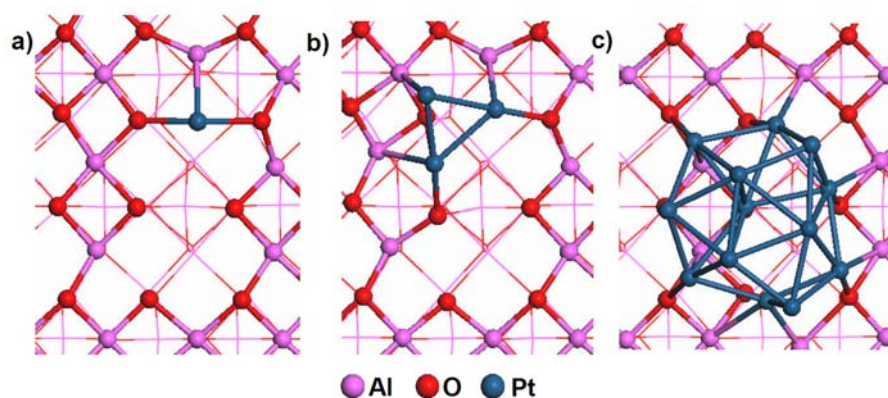


Figure 3 – Top views of the most stable adsorption geometries for Pt<sub>n</sub> clusters on the (100) dehydrated surface of  $\gamma$ -alumina with a)  $n = 1$ , b)  $n = 3$  and c)  $n = 13$

The most favorable location of Pt<sub>n</sub> clusters are indicated in blue and orange disks in Figure 1a. The most stable geometries are obtained by optimizing the interactions with the O and Al atoms of the support while conserving a good cohesion energy between Pt atoms. The evolution of the binding energy in Figure 2 highlights a maximum for Pt<sub>2</sub> before decreasing continuously. The single atom Pt<sub>1</sub> is a meta-stable state, implying an associated barrier for the



nucleation of Pt<sub>2</sub>. This might yield to a small number of large particles on the (100) surface. Interatomic distances are size dependent (see Table 2 in Supp. Mat.). The mean Pt-Pt distance increases from 2.52 to 2.67 Å from Pt<sub>2</sub> to Pt<sub>13</sub>. This is a well-known behavior of small clusters<sup>[29,37-39]</sup>. Pt-O and Pt-Al mean distances follow two regimes: for very small clusters the mean Pt-O distance is very short (2.04 and 2.02 Å for Pt<sub>1</sub> and Pt<sub>2</sub> respectively) whereas for bigger clusters the value is increased by around 0.15 Å (2.19 Å for Pt<sub>3</sub> and Pt<sub>13</sub>). The mean Pt-Al distance increases abruptly from 2.31 to 2.54 Å from Pt<sub>1</sub> to Pt<sub>3</sub>. It then slightly increases to 2.61 Å for the Pt<sub>13</sub> cluster. The presence of the aluminum vacancy on the (100) surface induces the stabilization of the Pt<sub>1</sub> (Figure 3a) and Pt<sub>2</sub> clusters (to a lower extent). On the (100) surface a Pt atom can penetrate in the first layer of the alumina surface hence explaining the stabilization of Pt<sub>1</sub><sup>[29]</sup>. When the cluster's size increases, the Pt atom initially located in the Al vacancy, is extracted by the Pt-Pt interaction. Hence, in larger clusters the interfacial Pt atoms prefer to interact with more numerous – but more distant - atoms of the surface.

The comparison with the interaction of Pt<sub>1</sub> on the dehydrated (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface reveals that less exoenergetic values (close to -200 kJ.mol<sup>-1</sup>) are generally found<sup>[24-26]</sup>. This may be explained by the higher coordination of Al and O surface atoms and thus a lower intrinsic surface reactivity. A similar behavior is observed in the work of Nasluzov *et al.*<sup>[27]</sup> for Pt<sub>3</sub> in upright configuration on dehydrated (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface with a binding energy close to -250 kJ.mol<sup>-1</sup>, whereas we found a value of -328 kJ.mol<sup>-1</sup> for a configuration where Pt<sub>3</sub> is oriented parallel to the surface (the adsorption in a perpendicular mode on our model leads to less stable systems). This effect is thus driven by the accessibility of Al atoms on  $\gamma$ -alumina which explains its superior properties to stabilize highly dispersed transition metal clusters.

The comparison with our previous work on the adsorption of Pd<sub>n</sub> clusters<sup>[29]</sup> on the same surface highlights the difference in the evolution of the binding energy as a function of the cluster's size. First the binding energy is stronger in the case of Pt (values between -166 and -220 kJ.mol<sup>-1</sup> were found for Pd), which can be explained by more diffuse orbitals leading to stronger interactions of Pt atoms with their neighbors (Pt, Al or O). Second the local minimum in binding energy is found for Pd<sub>2</sub> whereas it is obtained for Pt<sub>1</sub> in the present work, consistently with the bigger radius of Pt versus Pd, allowing an optimal fit of Pt<sub>1</sub> in the vacant site of the (100) surface. This highlights the different behavior between the two metals in particular, the stronger Pt-support interaction may also explain why it is experimentally easier to synthesize highly dispersed Pt particles than Pd ones.

### III.C.3. Pt clusters on the hydrated $\gamma$ -Alumina (110) surface

#### III.C.3.1. Absence of surface species migration

The optimal structures of Pt clusters ( $n = 1, 3, 13$ ) with and without migrations on the hydrated  $\gamma$ -alumina (110) surface are shown on Figure 4. If we first exclude migrations of species from the support to the clusters, the bigger the cluster, the higher the mean Pt-Pt distance (2.48 and 2.67 Å for Pt<sub>2</sub> and Pt<sub>13</sub> respectively, see Table 2 in Supp. Mat.), as already observed on the dehydrated (100) surface. The slightly smaller mean Pt-Pt distances compared to the dehydrated (100) surface is explained by the weaker metal-support interaction due to the reduced number of Pt-Al bonds in presence of hydroxyl groups (only

observed for the smallest sizes able to be inserted into the hydroxyl layer). The geometry of the adsorbed clusters is hence closer to that of the gas phase.

The adsorption of platinum clusters without migration leads to a weaker stabilization than the one observed on the dehydrated (100) surface (Figure 2b).

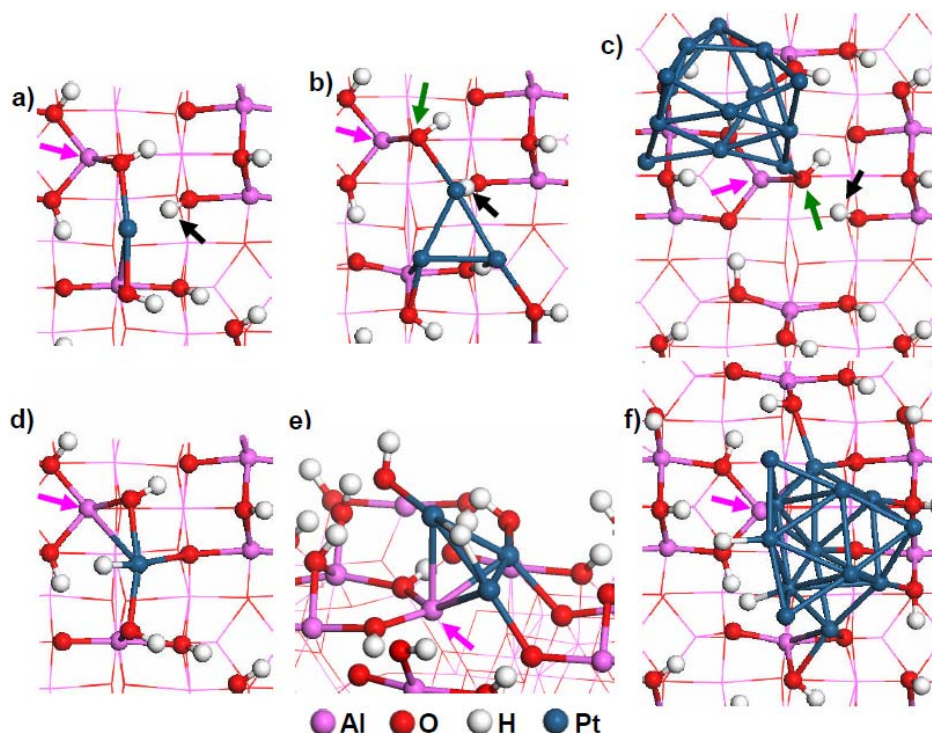


Figure 4 – Top views (except for e) tilted) of the most stable adsorption geometries for  $Pt_n$  clusters on the hydrated (110) surface of  $\gamma$ -alumina excluding migration of species from the support towards the cluster for a)  $n = 1$ , b)  $n = 3$  and c)  $n = 13$  and including migration for d)  $n = 1$ , e)  $n = 3$  and f)  $n = 13$ . Pink, green and black arrows mark the  $Al_{III}$  atom, the OH group and the H atom involved in the migration.

Only one exception is observed for the  $Pt_5$  cluster which is more stable on the hydrated (110) surface (without migration) than on the dehydrated (100) surface. The comparison with results on the adsorption of  $Pd_n$  clusters on the hydrated (110) surface<sup>[29]</sup> shows the same trends as previously discussed on the (100) surface. The binding energies are stronger for Pt and a different local minimum is found ( $Pt_1$  instead of  $Pd_2$ ). This highlights again the different reactivity of the two metals.

The effects of the migrations of H or/and OH groups is discussed in what follows.

### III.C.3.2. Migration of H atoms

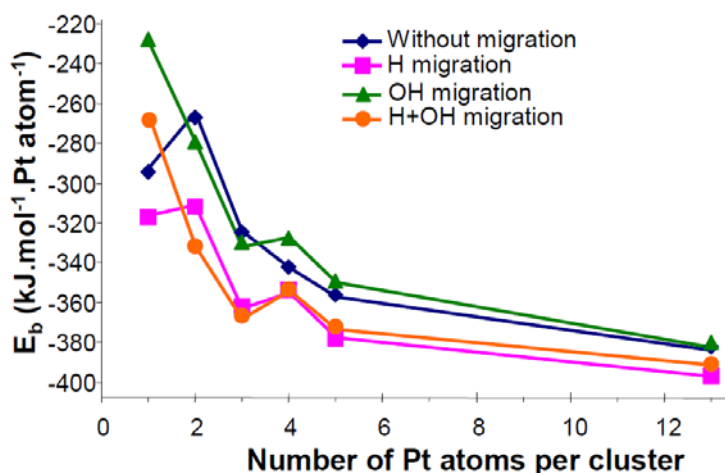
The migrations of H atoms from surface hydroxyl groups located on the hydrated (110) alumina surface (shows as black arrows in Figure 1b) result in a stabilization of the system compared to the adsorption without migration (see Figure 5). This is due to the combined effect of (i) the affinity between the migrated H atoms and small  $Pt_n$  clusters<sup>[40]</sup> and (ii) the new interaction between  $Pt_n$  cluster and the deprotonated O atom belonging to the OH group involved in H migration. This trend is particularly true for the smallest clusters. This second parameter explains that the H atoms preferentially come from OH groups in the



vicinity of the final location of the cluster (see Figure 1b). Pt-Al bonds are likely due to the proximity to the surface. However, they are still rather long (mean value of 2.6 Å).

As a consequence of the creation of new Pt-O bonds, combined with the amount of H atoms hosted on small clusters, the optimal numbers of H atoms which can migrate are one for Pt<sub>1</sub> and Pt<sub>2</sub>, two for Pt<sub>3</sub> and Pt<sub>4</sub> and three for Pt<sub>5</sub>. The limit of two H atoms for Pt<sub>13</sub> found in our previous work<sup>[1]</sup> is recovered here. The decrease of H atoms involved in reverse spillover observed for large clusters (such as Pt<sub>13</sub>) is likely due to the reduced structural deformation capability of large clusters. Without significant cluster deformation, this sterical constraint prevents each O atom having lost its H atoms to interact with one Pt atom.

The stabilization of binding energy resulting from migration is thus higher in the case of very small particles (Pt<sub>1</sub>-Pt<sub>3</sub>) with energy gains between -23 and -45 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom whereas for larger clusters the gain is encompassed between -12 and -20 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom. Note that this lower decrease of binding energy observed for bigger clusters is also linked to the normalization to 1 Pt atom. The total energy stabilization associated to H migration is  $N \cdot \Delta E_b$  where N is the number of platinum atoms. It varies in a non monotonous way between -23 kJ.mol<sup>-1</sup> for Pt<sub>1</sub> and -156 kJ per mole of Pt<sub>13</sub>.



**Figure 5 - Binding energies of Pt<sub>n</sub> clusters on hydrated (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface as a function of cluster size including migration phenomena (the optimal number of migrated species is considered)**

Theoretical studies showed that migrations of one H atoms from surface hydroxyl group stabilize a single Pt atom on alumina<sup>[22,24]</sup>. The values of -29 and -27 kJ.mol<sup>-1</sup> obtained respectively by Briquet *et al.*<sup>[22]</sup> and Xiao and Schneider<sup>[24]</sup> for the migration of one H from a surface hydroxyl group on Pt<sub>1</sub> supported on hydrated (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are comparable with our value of -23 kJ.mol<sup>-1</sup>. In our earlier work<sup>[1]</sup>, the position of the Pt<sub>13</sub> cluster was kept identical to the most stable one found without migration, yielding a binding energy stabilization due to H migration of -5 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom (total stabilization of -65 kJ per mole of cluster). A slightly more stable situation has been found here by shifting the cluster to a new location in the vicinity of the O atoms from the OH groups involved in the H migration. This allows the cluster to interact with the support through Pt-O bonds stabilizing the system. The obtained binding energy stabilization due to H migration is -12 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom (total stabilization of -156 kJ per mole of cluster).

### III.C.3.3. Migration of OH groups

The migration of an OH group on the platinum clusters allows the clusters to interact with the coordinatively unsaturated Al Lewis acid site originally bonded to the OH group. The stronger Lewis acidic site is the Al<sub>III</sub> atom (pink arrow in Figure 1b). The associated  $\mu_1$ -OH group (green arrow in Figure 1b), despite its strong interaction with the Al, is found to be the most prone to migration. In order to stabilize the system, the energy loss induced by the departure of the OH group must be compensated by new Pt-Al interactions (mean Pt-Al distance of 2.45 Å). Moreover, the most stable systems found after migration often exhibit hydrogen bonding between the migrated OH and nearby surface hydroxyls (see Figure 6a for instance with Pt<sub>3</sub>). The stabilizing impact of OH migration on the binding energy is far less pronounced than the one of H migration, and the binding energy variation induced by this migration slightly depends on the particle size (Figure 5).

At best, only one OH group can migrate for every studied cluster. The migration slightly stabilizes Pt<sub>2</sub> and Pt<sub>3</sub> but slightly destabilizes Pt<sub>4</sub>, Pt<sub>5</sub> and Pt<sub>13</sub> compared to the absence of migration. By contrast, the OH migration on Pt<sub>1</sub> strongly destabilizes the system (+61 kJ.mol<sup>-1</sup>). As illustrated in Figure 6b, the migration of one OH group on Pt<sub>1</sub> does not induce the formation of any hydrogen bond owing to its orientation. The  $\mu_1$ -OH lays in a tilted position and does no longer interact with surface species. In comparison with Pt<sub>1</sub> in absence of migration (Figure 4a), the Pt atom is anchored on the Al<sub>III</sub> atom available after the migration of the OH group and is still in interaction with a nearby O atom from the support. It has however lost the interactions with the O atom from the second OH group and with the Al atom bonded to this later OH group leading to an important destabilization.

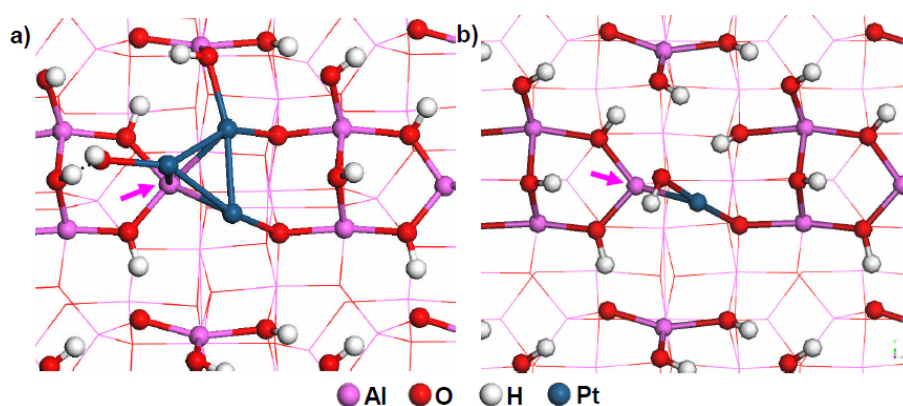


Figure 6 - Migration of OH surface group on a) the Pt<sub>3</sub> b) the Pt<sub>1</sub> clusters supported on hydrated (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pink arrow marks the Al<sub>III</sub> atom. Dash black line in a) represents the hydrogen bonding involving the OH group after migration.

This destabilization trend differs from the observations by Xiao and Schneider<sup>[24]</sup> on the hydrated (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface: they found that the migration of hydroxyl group weakly stabilizes the adsorption of Pt<sub>1</sub>. This discrepancy may be explained by the different hydroxyl contents, which is lower in our model. The formation of hydrogen bonds with nearby hydroxyl groups, which greatly stabilizes the OH migration, would be facilitated by higher hydroxyl content. In addition, the different nature of the alumina polymorph infers a lower coordination for part of the Al atoms on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. Thus, the migration might also be constrained by the higher stability of the Al<sub>III</sub>-OH bond on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In our previous work<sup>[1]</sup>, we investigated the migration of a surface OH group towards the Pt<sub>13</sub> cluster with the position identical to the one found excluding migration and found it exothermic compare to the system excluding migration. As described earlier, a slightly more stable situation has been found here by shifting the cluster to a new location in the vicinity of the Al atom involved in the OH migration. This allows the cluster to interact with the support through a Pt-Al bond stabilizing the system. The obtained binding energy stabilization due to OH migration is +2 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom (total destabilization of +26 kJ per mole of Pt<sub>13</sub>).

#### III.C.3.4. Simultaneous migrations of H and OH species

The simultaneous migration of H and OH has never been considered to our knowledge. With the exception of Pt<sub>1</sub>, the simultaneous migration of both H and OH surface species always results in a stabilization of the systems with respect to the non migration case (Figure 5). Even if a slight synergy effect is observed for the Pt<sub>2</sub> and Pt<sub>3</sub> clusters, in all other cases, the (H+OH) migrations are at best energetically as favorable as the H migration. So the main component of the stabilizing effect is due to the migration of H atoms and the interaction with the alumina surface via Pt-Al and Pt-O bonds formation.

The slight synergy effect observed for the Pt<sub>2</sub> and Pt<sub>3</sub> clusters is due to the favorable bonding with 3 surface sites: the Al<sub>III</sub> and the two nearby O atoms located in the pink disk in Figure 1b (see also Figure 4e for Pt<sub>3</sub>). The cumulated migration is limited to 1 H atom and 1 OH group for Pt<sub>n</sub> (1 ≤ n ≤ 5). For Pt<sub>13</sub> the migration of 2 H atoms and 1 OH group is close in binding energy with the migration of 1 H and 1 OH (-389 and -388 kJ.mol<sup>-1</sup> respectively). The stabilization is attributed to the formation of Pt-O (mean distance of 2.17 Å) and Pt-Al bonds as already discussed (Pt-Al mean distance of 2.57 Å). For instance, the adsorption of Pt<sub>3</sub> on the surface always favors the formation of a Pt<sub>3</sub> triangle with each Pt atom involved in one Pt-Al<sub>III</sub> bond (Figure 4e). The gain in cluster binding energy with respect to the system without migration is the highest for the Pt<sub>2</sub> cluster which is explained by the interaction of each Pt atom with the Al<sub>III</sub> and one O atom. An additional Pt atom (forming Pt<sub>3</sub>) interacts only with the Al<sub>III</sub> atom decreasing the energy gain per Pt atom. For Pt<sub>4</sub>, Pt<sub>5</sub> and Pt<sub>13</sub> the stabilization is smaller than for Pt<sub>2</sub> and Pt<sub>3</sub>: -11, -16 and -7 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom, respectively with regards to the system without migration. It is worth noticing that for Pt<sub>4</sub> and Pt<sub>5</sub> flat clusters are more stable than 3D morphologies, in contrast with systems excluding migration. This is explained by a maximization of the interaction with the surface leading to more stable systems.

The evolution of the binding energy for the most stable systems (blue curve in Figure 2a) takes into account the most favorable migration processes. A shallow local minimum is thus observed for Pt<sub>3</sub> (Figure 4e). This meta-stable system may be at the origin of the enhanced Pt dispersion observed experimentally<sup>[3,7,8]</sup>, as it will be discussed later.

### III.C.4. Pt clusters on chlorinated $\gamma$ -alumina (110) surfaces

#### III.C.4.1. Absence of surface species migration

Considering first the adsorption of  $Pt_n$  clusters on the two chlorinated (110) surfaces excluding migration of surface species. The surface with low chlorine content ( $1.5 \text{ Cl.nm}^{-2}$ ) exhibits cluster binding energies close to the hydrated (110) surface (Figure 2b). The corresponding structures are reported in Figure 7a-c. By contrast, the surface with high chlorine content ( $5.9 \text{ Cl.nm}^{-2}$ ) induces a strong stabilization of small Pt clusters ( $n = 1-3$ , green curve in Figure 2b and structures in Figure 8a-b). Since the adsorption configurations are very similar to those found on hydrated (110) surface for the two chlorinated surfaces, the intrinsic reactivity of chlorine sites must be invoked to justify this enhancement. At this stage, we must recall that the stability of adsorbed OH groups was stronger than most of the Cl species (except for  $Al_{III}\text{-Cl}$ ) as revealed by our earlier study<sup>[20]</sup>. Due to its higher reactivity, the metastable chlorinated surface interacts more strongly with Pt clusters. The cluster binding energy calculated on the highly chlorinated surface is as strong as or even stronger than the one obtained on the dehydrated (100) surface. This trend appears to be the first consequence of the chlorination, which increases the reactivity of the surface and thus increases the stability of the supported  $Pt_{1-3}$  clusters. As observed on the hydrated surface, Pt-Al bonds are only formed for the smallest cluster's sizes due to the presence of the layer of surface species.

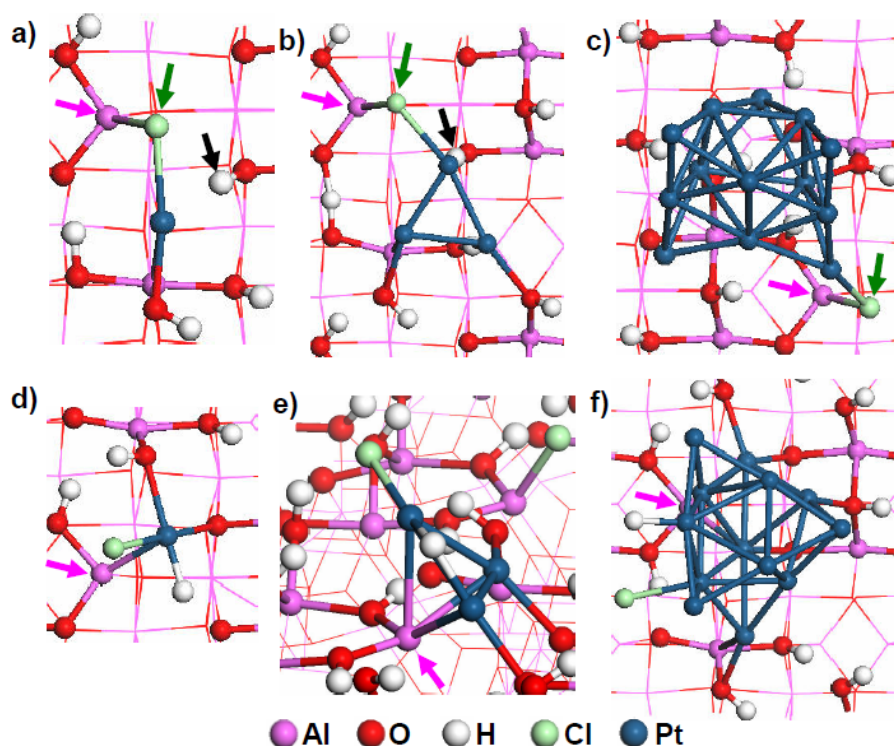


Figure 7 - Top views (except perspective view for e) of the most stable adsorption geometries of  $Pt_n$  clusters on the slightly chlorinated (110) surface ( $1.5 \text{ Cl.nm}^{-2}$ ) excluding migration of surface species for a)  $n = 1$ , b)  $n = 3$  and c)  $n = 13$  and including migration for d)  $n = 1$ , e)  $n = 3$  and f)  $n = 13$ . Pink, green and black arrows mark the alumina surface  $Al_{III}$  atom, the chlorine and the hydrogen atoms involved in the migration.

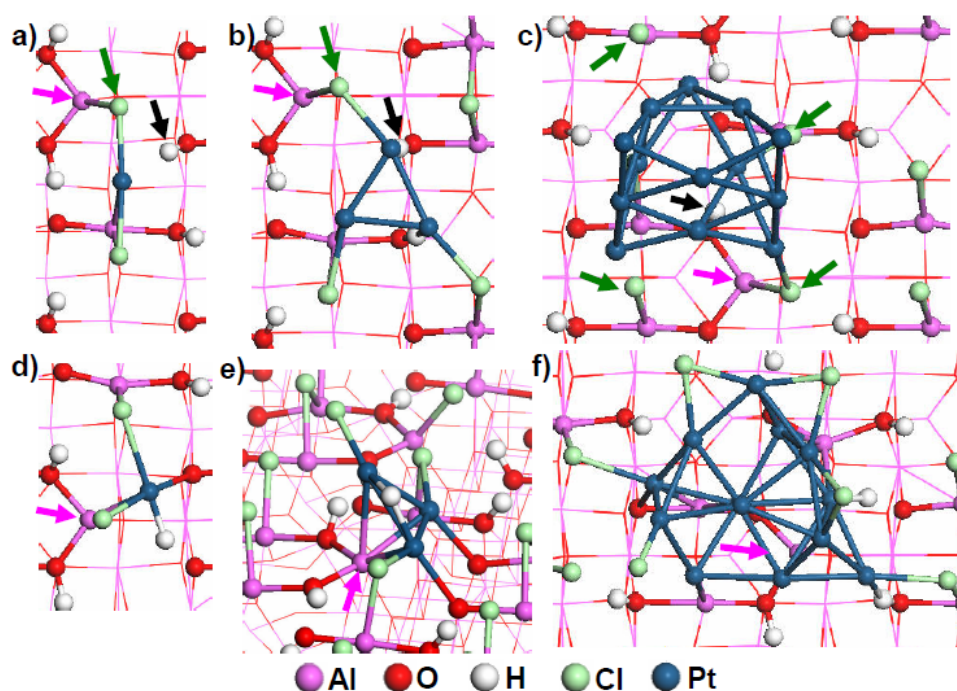


Figure 8 - Top views (except perspective view for e) of the most stable adsorption geometries of  $Pt_n$  clusters on the highly chlorinated (110) surface ( $5.9 \text{ Cl.nm}^{-2}$ ) excluding migration of surface species for a)  $n = 1$ , b)  $n = 3$  and c)  $n = 13$  and including migration for d)  $n = 1$ , e)  $n = 3$  and f)  $n = 13$ . Pink, green and black arrows mark the alumina surface  $Al_{III}$  atom, the chlorine and the hydrogen atoms involved in the migration.

### III.C.4.2. Migration of H atoms

As for the non chlorinated surface, the most stable adsorption geometries for clusters after H migration on the slightly chlorinated surface are obtained by the interaction of Pt with the O atoms of the OH groups having transferred their proton. The maximum number of H atom migrating from the slightly chlorinated (110) surface with an exothermic balance is 1 for  $Pt_2$ , 2 for  $Pt_3$ ,  $Pt_4$  and  $Pt_{13}$  and 3 for  $Pt_5$ . The migration of H from the slightly chlorinated (110) surfaces always stabilizes the system compared to the adsorption without migration (Figure 9). The single exception is the adsorption of  $Pt_1$  which leads to a destabilization ( $+15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) compared to the system without migration. The stabilization energy is lower than the one obtained on the hydrated (110) surface. This result is due to the fact that Cl atoms, which are close to the clusters, have a longer Al-Cl bond distance than the Al-OH bond before Cl substitution. The Pt-Cl interaction shifts the small clusters away from the surface due to the size of the Cl atoms. It thus limits the interaction between the cluster and the surface, destabilizing the migrated state. In the case of  $Pt_1$  for instance, the Pt-Al bond distance increase from  $2.71 \text{ \AA}$  on the hydrated (110) surface to  $2.96 \text{ \AA}$  on the slightly chlorinated surface.

Results on the highly chlorinated (110) surfaces (Figure 9) are similar to the observations for the adsorption on the slightly chlorinated surface. The maximum number of H atoms to migrate with an exothermic balance is 2 for  $Pt_4$  and  $Pt_{13}$  and 3 for  $Pt_5$ . For  $Pt_1$ , and  $Pt_3$ , the migration of 1 H atom is endothermic and isoenergetic for  $Pt_2$ . The migration of H atoms on  $Pt_4$ ,  $Pt_5$  and  $Pt_{13}$  results in a stabilization of the system compared to the case excluding migration: between  $-26$  and  $-3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  per Pt atom. The destabilization observed for  $Pt_1$  ( $+47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) has the same origin as on the slightly chlorinated surface but is even increased for the highly chlorinated surface. The Cl atoms push the metal atom away from the



surface limiting the stabilization through Pt-Al and Pt-O bonds (as in the case of Pt<sub>1</sub>, Pt-O and Pt-Al are distances higher than 3 Å, compared to 2.22 and 2.71 Å respectively for the migration of H on Pt<sub>1</sub> on the hydrated surface). This difficulty of the cluster to establish short interactions with the chlorinated surface explains why the H migration has a less efficient stabilization that for the hydrated surface (especially for the highly chlorinated surface).

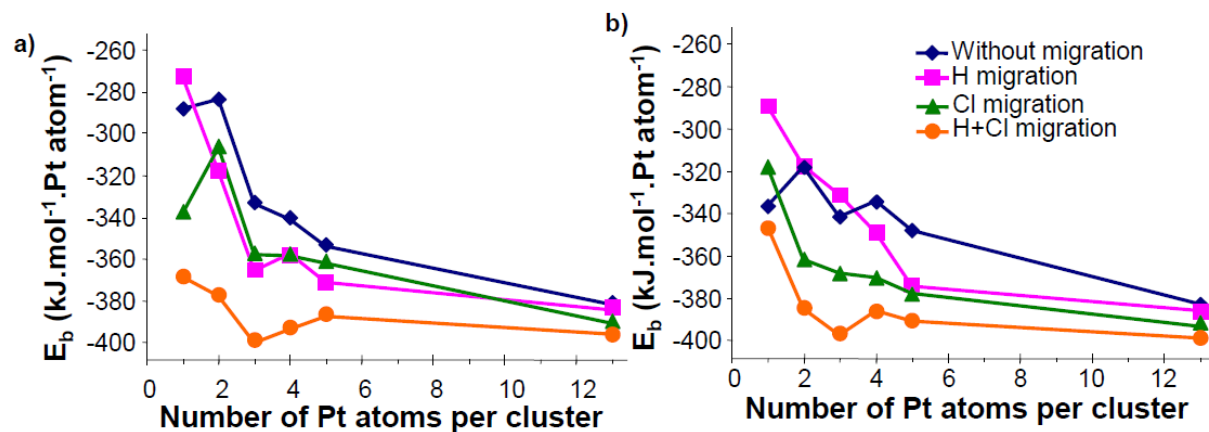


Figure 9 - Binding energies of Pt<sub>n</sub> clusters as a function of cluster size including migration phenomena on a) a slightly chlorinated (110)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface ( $1.5 \text{ Cl}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) and b) a highly chlorinated (110)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface ( $5.9 \text{ Cl}\cdot\text{nm}^{-2}$ ).

### III.C.4.3. Migration of Cl atoms

The migration of chlorine atoms from the alumina support to the clusters is studied here on the two chlorinated surfaces (see green curves in Figure 9). The migration of more than one Cl is unfavorable for every Pt<sub>n</sub> studied on both chlorinated surface. The comparison of clusters' binding energies with the systems without migration highlights the important stabilization resulting from chlorine migration. This is partly explained by the increase of the metal-support interaction through Pt-Al bond formation (mean distances of 2.49 and 2.48 Å on slightly and highly chlorinated surfaces respectively). Indeed in a similar way as for the migration of OH group, the migration of Cl makes the Al<sub>III</sub> site available for anchoring the Pt clusters, which results in an important stabilization. Nevertheless, by contrast with the migration of OH groups, the binding energy is significantly more exothermic, which may be explained by the higher reactivity of chlorinated surface with respect to the hydroxylated one. In other words, the Al-Cl bond energy being weaker than the Al-OH<sup>[20]</sup>, its migration process is enhanced.

On the slightly chlorinated (110) surface (Figure 9a), the systems are always more stable after chlorine migration for every particle size studied, in particular for Pt<sub>13</sub> with an energy gain  $-9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (i.e.  $-117 \text{ kJ}$  per mole of Pt<sub>13</sub>). Calculations showed that top and bridge sites are the most stable adsorption sites of chlorine on Pt<sub>n</sub> clusters depending on their morphology and the size of the particle.

For the highly chlorinated surface, the comparison of binding energies with the systems without migration once again highlights the important stabilization resulting from chlorine migration. With the exception for Pt<sub>1</sub> ( $+18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), the binding energy per atom of the clusters is always more stable after chlorine migration (green curve in Figure 9b), in particular for Pt<sub>4</sub>, with a total gain in stability of  $-68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ie  $-17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per Pt atom). The comparison with the slightly chlorinated (110) surface indicated a generally higher stabilization on the highly chlorinated (110) surface for similar adsorption structures.

#### III.C.4.4. Simultaneous migration of H and Cl atoms

The simultaneous migration of H and Cl atoms always leads to the highest stabilization, and corresponds to the most stable structures for all cluster sizes on both chlorinated surfaces. A strong synergy effect is observed between Cl and H migration mainly for very small particles ( $\text{Pt}_1$  to  $\text{Pt}_3$ ). As described for the hydrated (110) surface, this effect is partly due to the allowed access to the three surface sites (1  $\text{Al}_{\text{III}}$  and 2 O atoms) following the migration of the H and Cl atoms. Moreover, chlorine plays a specific role in the stabilizing process of the cluster, which was not observed with the migration of OH groups. After Cl migration, the cluster can approach the surface and establish Pt-O bonds that accompany the H migration. There is hence a synergy between Cl migration and H migration, since H migration is optimal energetically only when accompanied by Cl migration. For  $\text{Pt}_n$  clusters ( $1 \leq n \leq 3$ ), every Pt atom interact with the  $\text{Al}_{\text{III}}$  atom.

In the case of clusters larger than  $\text{Pt}_3$ , only three Pt atoms are bonded to the surface (in a similar position as for  $\text{Pt}_3$ ). Additional platinum atoms interact with the Pt cluster itself and with surface groups which explains the higher stabilization observed for clusters smaller than  $\text{Pt}_3$ . On the slightly chlorinated surface, the calculated stabilization in binding energy for  $\text{Pt}_n$  clusters ( $1 \leq n \leq 3$ ) goes from -66 to -93  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  of Pt atom. For  $\text{Pt}_4$ ,  $\text{Pt}_5$  and  $\text{Pt}_{13}$  the stabilization gradually decreases from -52 to -14  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  of Pt atom compared to the systems excluding migration. Furthermore,  $\text{Pt}_4$  and  $\text{Pt}_5$  are more stable as flat clusters in order to maximize the interactions with the support and the surface groups. By contrast, the cohesive energy of  $\text{Pt}_{13}$  stabilizes the 3D cluster. Migrations of several numbers of H and Cl atoms have been investigated and calculations indicated an optimal stabilization for the migration of 1 H and 1 Cl atoms for each cluster size. Once again, the evolution of the binding energy demonstrates the higher stability of  $\text{Pt}_3$  cluster as illustrated by the local minimum in Figure 9. The calculations reveal more exothermic binding energies than in the case of the simultaneous migration of H and OH groups on the hydrated (110) surface giving a strong evidence of the impact of chlorination on the stability of small  $\text{Pt}_n$  clusters.

Simultaneous migration of H+Cl was also performed on the highly chlorinated (110) surface. As for the slightly chlorinated surface, it always results in an important gain in binding energy. Again this stabilization results from the formation of strong interactions with the surface through Pt-O and Pt-Al bonds. A local minimum is once again observed for  $\text{Pt}_3$ . The maximal number of atoms involved in the migration is 1 H and 1 Cl atoms for every cluster sizes. One exception was however highlighted by the calculations on  $\text{Pt}_{13}$ . Indeed, the most stable structure was obtained for the migration of 1 H atom and 4 Cl atoms confirming the high mobility of chlorine atoms. This particular result is further detailed in Supplementary information. Overall, the calculated stabilization in cluster binding energy from simultaneous H and Cl migration slowly decreases from  $\text{Pt}_2$  to  $\text{Pt}_{13}$  from -67 to -16  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per Pt atom. This overall trend is similar on the slightly and highly chlorinated (110) surfaces. The only difference is observed for  $\text{Pt}_1$  which is less stable on the highly chlorinated surface. This indicates that the stabilization observed after the chlorination treatment is already effective for the lowest chlorine content used in reforming catalysts.

### III.C.5. Electronic analysis

The Bader electronic charge analysis has been performed on the most stable systems found for each migration (see Figure 10 and Figure 11).

On the dehydrated (100) surface, the  $Pt_n$  clusters are negatively charged (from -0.29 to -0.08 e/Pt atom), in line with previous theoretical suggestions<sup>[1,22,25]</sup>. In our previous work we showed (for  $Pt_{13}$ ) that this charge transfer from the support corresponds to electron transfer from O atoms to Pt through Al atoms in interaction with Pt clusters.

On the hydrated and the chlorinated (110) surfaces, the electrostatic charge directly depends on the migration involved. Without migration (Figure 10a), the hydroxyl or chlorine interface induces a kind of passivation of the support, limiting the charge transfer via the Al atoms previously described. The smallest  $Pt_n$  clusters ( $1 \leq n \leq 3$ ) are negatively charged as they maintain contacts with Al atoms due to their small size, whereas for  $Pt_4$  clusters and larger, calculations show charge values nearly equal to zero and even slightly positive for  $Pt_{13}$  on the highly chlorinated (110) surface (+0.05 e/Pt atom).

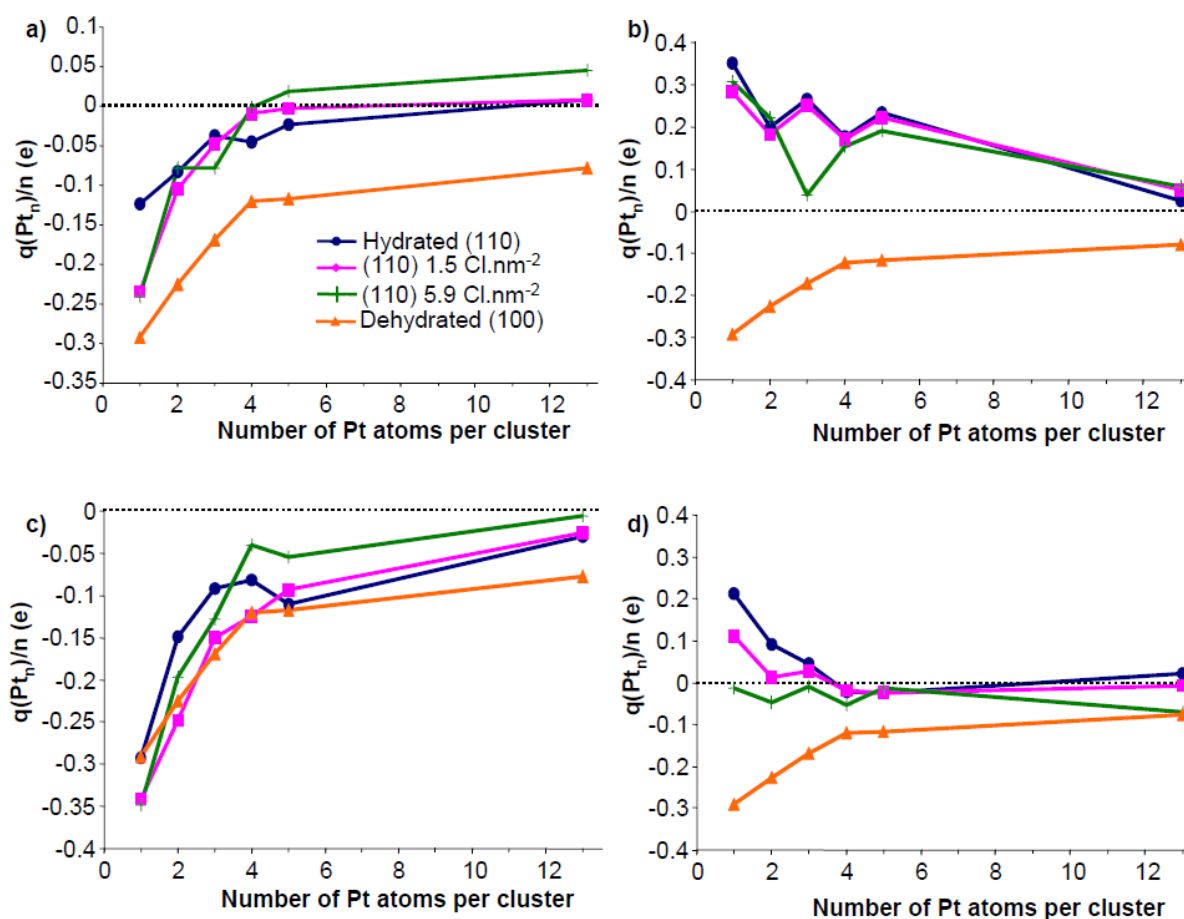


Figure 10 - Bader charge analysis of the supported  $Pt_n$  cluster (mean charge per Pt atom) a) without migration and with migration of b) H atoms only, c) OH or Cl species only, and d) cumulated migration of (H and OH) or (H and Cl). OH migration are considered for the hydrated surface and Cl migration for the chlorinated ones. The (100) surface is recalled for comparison on b-d even if obviously no migration occurs.

The H migration favors the Pt-O interaction leading to the oxidation of the Pt clusters (positive charge in Figure 10b). One exception is found for  $Pt_3$  on the highly chlorinated surface which charge is nearly equal to zero (we explained above that the Pt-O interaction



cannot be easily established on the chlorinated surfaces). As a matter of reference, the mean charge of protons located on all OH surface species not in interaction with the cluster is +0.67 e. On the hydrated and the slightly chlorinated surfaces, H atoms adsorbed on the clusters do not form hydride but are rather neutral (charge nearly equal to zero in Figure 11a). Only one exception is observed for Pt<sub>2</sub> with a slightly more negative value close to -0.12 e/H atom. On the highly chlorinated surface, a slightly positive H charge is observed for the H migration on Pt<sub>1</sub>, Pt<sub>2</sub> and Pt<sub>3</sub> (+0.09, +0.05 and +0.1 e/H atom respectively), whereas the charge of H for bigger clusters is nearly equal to zero, close to values of the other (110) surfaces. Pt clusters are thus electronically depleted by a metal-support withdrawing effect via O atoms from the support and by the adsorbed H atoms in a lower extent.

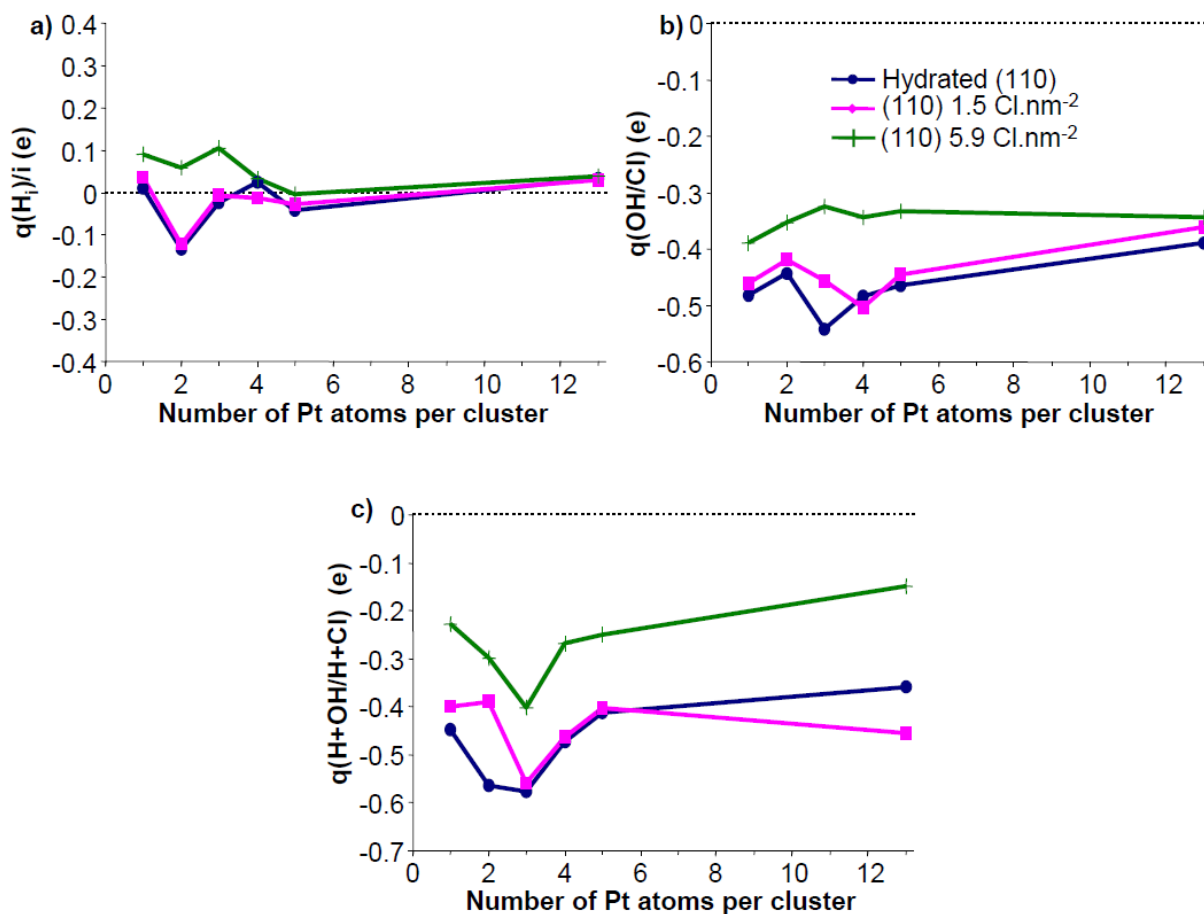


Figure 11 - Bader charge analysis for the a) H atoms (mean charge per H atom) when only H atoms are migrated, b) OH or Cl species when only OH or Cl are migrated, c) H+OH / H+Cl species involved in the migration phenomena (most stable systems).

Migration of OH or Cl on Pt<sub>n</sub> clusters favors the Pt-Al interaction responsible for the transfer of electrons towards the Pt cluster. Indeed, the charge of Pt<sub>n</sub> is now negative in contrast to the systems excluding migration (Figure 10c). The charge of the clusters are then closer to values found on the dehydrated (100) surface. The Pt<sub>13</sub> charge on the highly chlorinated surface, slightly positive when excluding the migration, is now equal to zero. As a reference, all OH and Cl surface species not interacting with Pt clusters exhibit negative mean charges of -0.80 and -0.77 e respectively. Once migrated, the OH/Cl species become less negatively charged depending on the surface considered (Figure 11b). On the hydrated and the slightly chlorinated surfaces, the Bader charge of the migrated OH and Cl species varies in a non monotonous way from -0.54 to -0.39 e and -0.50 to -0.36 e, respectively. On the highly

chlorinated surface, the charge of the Cl atom adsorbed on small Pt clusters ( $1 \leq n \leq 3$ ) varies from -0.39 to -0.32 e and stays constant to -0.34 e on larger cluster. Pt clusters are thus enriched in electrons due to charge transfers from both Al surface atoms and adsorbed OH / Cl species.

Cluster charges after cumulated migration (H+OH or H+Cl) are averaged by both contributions leading to a quasi-neutralization of the clusters' charge (Figure 10d). Only small clusters exhibit a positive charge on the hydrated and the slightly chlorinated surfaces (for  $n \leq 3$  and  $n = 1$  respectively). By contrast, the charge of Pt<sub>13</sub> on the highly chlorinated surface is slightly negative (-0.07 e). On the hydrated surface, the charge of the migrated species (Figure 11c) are similar to the sum of the one calculated with separated migrations. On the slightly chlorinated surface, the H atom charges oscillate around 0 (from -0.08 to +0.06 e). The Cl species charges are negative with a mean value of -0.44 e. On the highly chlorinated surface, H atoms are slightly positive (mean charge of +0.08 e or zero for Pt<sub>3</sub>) and the Cl atoms are negatively charged (mean charges of -0.35 e). Global electron transfer is thus compensated by the opposite contribution from the support (Pt-Al versus Pt-O bonds) and the one from adsorbed species (H versus OH/Cl species) in the cumulated migration of H+OH/H+Cl. The charge transfers discussed above are schematized in Figure 12.

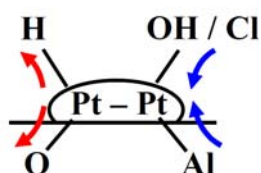


Figure 12 - Schematic description of the charge transfers induced by migration of surface species towards the Pt clusters. Electron donations to the cluster are in blue whereas electron withdrawing are in red.

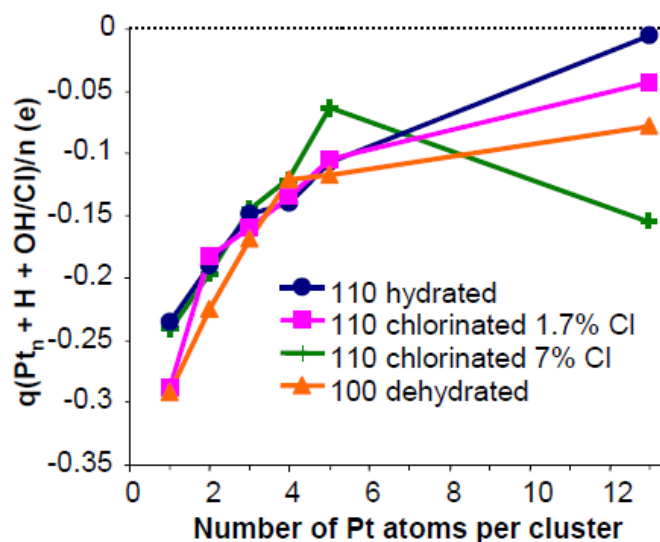


Figure 13 - Bader charge analysis of the supported ( $Pt_n +$  migrated species) fragment normalized by the number of Pt atoms (mean charge per Pt atom) with cumulated migration of (H and OH) or (H and Cl). OH migration are considered for the hydrated surface and Cl migration for the chlorinated ones. The (100) surface is recalled for comparison even if no migration obviously occurs.

Regarding the ( $Pt_n + H + OH/Cl$ ) fragment, its electronic charge is negative (Figure 13) and increases with the particle size. This result again reveals that the overall electron

transfer occurs from the surface to the fragment via Pt-Al bonds. It is worth noting that this cumulated migration generally leads to the most stable systems and interestingly, the variation of the ( $Pt_n + H + OH/Cl$ ) fragment charges as a function of size follow a very similar quantitative trend for all systems including the (100) surface, specially for small size ( $n \leq 5$ ). According to this analysis, the hydrated and chlorinated surfaces become thus positively charged after migration of the species.

## III.D. Discussion

### III.D.1. Structure of the catalyst and comparison with experimental data

During the nucleation, the sintering driving force is the formation of Pt-Pt bonds as illustrated by Figure 2. In our systems, the evolution of Pt-Pt mean interatomic distances is similar on the four surface states: the higher the number of Pt atoms, the longer the mean Pt-Pt distance. This observation is in agreement with the well-known property of metallic nanoclusters<sup>[29,37-39]</sup>. However some systems exhibit large Pt-Pt mean distances. These values are due to strong interaction with either surface groups (as in the case of  $Pt_2$  without migration on highly chlorinated surface) or the adsorption of atoms on bridge sites, stretching the Pt-Pt distances involved of the bridge sites. This is the case for the slightly chlorinated surface after migration of H+Cl on  $Pt_4$ , which exhibit a long Pt-Pt mean distance of 2.66 Å (2.72 and 2.88 Å for the two Pt-Pt bonds holding respectively the H and the Cl atom in bridge position).

One way to limit the sintering is the anchoring of the metallic phase on a support to avoid the migration of Pt clusters. Strong metal-support interactions stabilize small clusters and is therefore of prior interest for the preparation of highly dispersed catalysts. Surface species such as chlorine or hydroxyls thus limit the interaction of the clusters with the surface in the absence of migration (2.19 for Pt-O bond distance for  $Pt_3$  on the dehydrated (100) surface in contrast to 2.27 on the hydrated (110) surface). By contrast, the migration of surface species allows the anchoring of the cluster onto the surface (2.14 Å for Pt-O bond distance for  $Pt_3$  on hydrated surface including migration of H+OH). Similar conclusions are obtained on the chlorinated surfaces. However, due to the metastability of chlorine vs. hydroxyls on the  $\gamma$ -alumina surface small  $Pt_3$  clusters are far more stabilized after chlorine migration than after hydroxyl migration (as discussed in the next paragraph).

EXAFS experiments from Koningsberger *et al.*<sup>[41]</sup> proposed that the insertion of H atoms at the metal-support interface may explain the observation of long Pt-O distances after reduction at low temperature (reduction at 573 K :  $d_{Pt-O} = 2.66$  Å, whereas after reduction at 723 K,  $d_{Pt-O} = 2.25$  Å). Our calculations do not reveal any "long" Pt-O distances, while Pt-Cl distances vary from 2.27 to 2.46 Å for the most stable systems and cannot be invoked. However, our model reveals Pt-Al distances close to 2.45-2.65 Å which may account for the long metal-support distance discussed in reference [40]. Note that calculations in the presence of an atmosphere of  $H_2$ , analogous to what we performed previously for the  $Pt_{13}$  system supported on dehydrated (100) alumina<sup>[40]</sup>, will be necessary to conclude on the role of the insertion of H atoms between the cluster and the support, for the smaller cluster sizes.

Following our thermodynamic results (Figure 2a), the most stable cluster's size depends on the surface. On the dehydrated (100) surface, large clusters ( $Pt_{13}$ ) are favored as

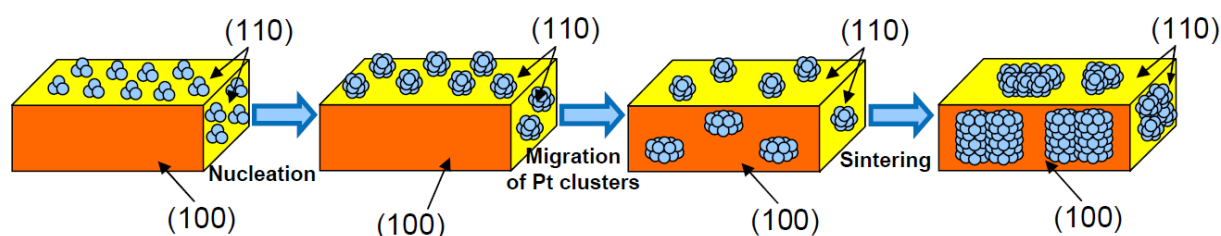
the typical size observed by EXAFS<sup>[38,41-45]</sup>. More precisely, experimental data show evidence of the presence of aggregates with a diameter of  $0.9 \pm 0.2$  nm<sup>[38,45]</sup>. They suggested a hemispherical morphology of the particles and deduced a cluster size of  $15 \pm 9$  atoms which is in agreement with our observation. On the (110) surface, the Pt<sub>3</sub> cluster is the most stable one due to migration phenomena and is thermodynamically favored. This is also in good agreement with Z-STEM images of triangular Pt<sub>3</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observed by Pennycook and coworkers<sup>[10,46,47]</sup> on a highly dispersed bimetallic Pt-Ru catalyst. They measured Pt-Pt distances of 2.7, 3.2 and 3.4 Å, higher than classical bulk Pt-Pt distance. Our model presents 2.51, 2.52 and 2.69 Å (mean distance of 2.57 Å) for the most stable adsorption mode of Pt<sub>3</sub> on the slightly chlorinated (110) surface, including migration of H and Cl atoms from the support. In the absence of migration of surface species on the cluster, Pt-Pt values for Pt<sub>3</sub> would be 2.46, 2.49 and 2.59 Å (mean distance of 2.51 Å). Note that other studies on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> measured interatomic distances from 2.68 to 2.72<sup>[38,41-45]</sup> in better agreement with our values. As demonstrated by our previous theoretical work on supported Pt<sub>13</sub> cluster<sup>[40]</sup> and by experimental studies<sup>[14,44]</sup>, the presence of residual adsorbed H atoms from residual H<sub>2</sub> after reduction may be at the origin of the increased Pt-Pt distances. Despite smaller Pt-Pt bond distances than observed in Z-STEM experimentations, our results agreed with the possibility of the presence of surface group adsorbed on the particle stabilizing the Pt<sub>3</sub> cluster as investigated in the reference [47], which stretches Pt-Pt bond distances beyond the usual values for the clean cluster. Furthermore, our results seem to confirm the higher stability of the three atoms particle size experimentally observed. Although the calculations do not provide Pt-Pt distance in agreement with the measured values, we are confident that the migration phenomenon described here is of prior interest to improve the catalyst description at the atomic scale and that residual absorbed H from cluster reduction explains the difference.

### III.D.2. Chlorination effect

Several effects of surface treatment have been observed experimentally. The chlorination directly influences the acidity of the support and the dispersion of the metallic phase<sup>[3,7,8]</sup>. For these purposes, experimentalists have tried to optimize the quantity of additives to decrease the average particle size in order to increase the reactivity of the catalyst. The present work provides a revisited atomic scale's understanding of the impact of chlorine doping on alumina. Chlorination drastically impacts the clusters' binding energy. It greatly strengthens it for every cluster size studied, in particular due to migration phenomena. As illustrated in the Figure 2a, the stability of Pt<sub>n</sub> clusters on the chlorinated (110) surface is higher than that on the hydrated (110) surface. Chlorination notably strengthens the binding energy of Pt<sub>3</sub> from -366 kJ per mole of Pt atom on the hydrated surface to -399 and -397 kJ per mole of Pt atom for the slightly and the highly chlorinated surfaces respectively. The typical cluster's size of catalysts (represented by Pt<sub>13</sub> in our calculations) is thus in competition with smaller clusters after chlorination (binding energies of -389, -395 and -399 kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom for Pt<sub>13</sub> respectively on the hydrated, the slightly and the highly chlorinated surfaces). Furthermore on chlorinated surfaces, Pt<sub>3</sub> is a local minimum for the binding energy, thus the nucleation to larger particles would require to overcome a significant activation barrier. These results shed a new light on the impact of chlorination treatments on the surface reactivity. The presence of chlorine allows the stabilization of small clusters (notably Pt<sub>3</sub>) on the (110) surface leading to an increase of Pt dispersion and increasing the kinetic stability of small Pt clusters to the temperature thus limiting the sintering of the metallic phase. This conclusion is in good agreement with the EXAFS

analysis from Lynch and coworkers<sup>[7,8]</sup>, who observed the drastic impact of chlorine loading on the Pt dispersion.

Focusing on the order of stability illustrated in Figure 2a, a schematic representation of the cluster distribution on the support can be proposed (Figure 14). Compared to the dehydrated (100) surface, small clusters (notably  $Pt_3$ ) present an important stability on the hydrated or chlorinated (110) surface due to surface rearrangements. Thus small Pt clusters are more prone to be anchored to the chlorinated (110) surface than on the (100) surface. Larger clusters (as  $Pt_{13}$ ) however are nearly equally stable on both surfaces. Thus at the first nucleation stage, metallic nuclei will be selectively located on the the  $Al_{III}$  site of the (110) surface in the form of  $Pt_3$  clusters. The first step of the nucleation process of clusters under reaction conditions increases the cluster size to around 15 atoms<sup>[38,45]</sup>. Due to similar stability on both (100) and (110) alumina surfaces, migration of this cluster size can be envisaged, spreading Pt clusters all over the alumina particle. The high stability of very small clusters on alumina (110) surfaces can thus be considered as a "reservoir" of Pt atoms were the metallic phase is stored in the form of  $Pt_3$  clusters anchored the  $Al_{III}$  site.



**Figure 14 - Illustration of the nucleation process on tablet of  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . At first, Pt clusters are stored on the (110) surface in the form of  $Pt_3$  clusters. Sintering induced by thermal conditions increases the cluster size up to  $Pt_{13}$ . Its stability on chlorinated (110) surface is close to the on dehydrated (100). The migration of  $Pt_{13}$  clusters to the (100) surface can thus be considered to explain the high reactivity of the catalyst on both surfaces.**

Furthermore, it may be assumed that small clusters, as  $Pt_3$  trapped on (110) surface due to surface species migration phenomena, are less involved in the reactivity of the catalyst. The formation of larger clusters on the both (100) and (110) surfaces by the first step of the nucleation process induced by the  $Pt_3$  cluster's migration would generate the particles responsible for the reactivity of the catalyst. It is however worth noting that the increase of clusters' size above 5 nm due to subsequent steps of nucleation (involving  $Pt_{13}$  clusters) could drastically decrease the reactivity by a significant loss of dispersion.

Chlorination may also play an important role on the kinetic of sintering. The increase of such surface groups may decrease the mobility of Pt clusters and thus the sintering. Further kinetic calculations are however needed to confirm this hypothesis.

### III.E. Conclusion

The structural, stability and electronic properties of platinum clusters containing 1 - 5 atoms and 13 atoms were investigated on the (100) and (110)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  surfaces. The surface state of the alumina support (the dehydrated (100) surface and the hydrated and the chlorinated (110) surfaces) was taken into account to elucidate its effect on the stability of the metallic phase. Calculations demonstrated the significant impact of surface species' rearrangement to stabilize the Pt clusters. The migration phenomena of surface species

towards Pt clusters indeed drastically increase the stability of the systems. This stabilization is mainly explained by the anchoring of the clusters to the surface via formation of Pt-O and Pt-Al<sub>III</sub> bonds. Including migration, small Pt clusters are more stable on the hydrated and chlorinated (110) surfaces than on the dehydrated (100) surface. Calculations also demonstrated that chlorination further increases this stabilization. On the chlorinated (110) surfaces, the binding energy of Pt<sub>3</sub> is a local minimum even more stable than Pt<sub>13</sub>. This result emphasizes the relevance of Pt<sub>3</sub> clusters as nucleation site for the metallic phase. Moreover, their higher stability is significantly favored by the surface chlorination. This result may explain the crucial role of chlorine as a dopant of the dispersion of the metallic phase, also observed experimentally. This work provides the first atomic scale insights to explain the effect of chlorination treatments on the stability of Pt clusters supported on  $\gamma$ -alumina. From a thermodynamic point of view, the metastable state of Pt<sub>3</sub> would explain an increase of the activation barrier to form larger cluster, thus limiting the sintering. Further kinetic calculations are however needed to confirm these hypotheses.

## References

- [1] Hu C.H.; Chizallet C.; Mager-Maury C.; Corral Valero M.; Sautet P.; Toulhoat H.; Raybaud P. *J. Catal.*, **2010**, 274, 99-110.
- [2] Farrauto, R. J.; Heck, R. M. *Catal. Today*, **1999**, 51, 351-360.
- [3] Sinfelt J.H. Catalytic Reforming in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH; Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Eds.; **1997**; Vol. III, pp 1939-1955.
- [4] Chen A.; Holt-Hindle P. *Chemical reviews*, **2010**, 110 (6), 3767-3804.
- [5] Huber G.W.; Cortright R.D.; Dumesic J.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43 (12), 1549-1551.
- [6] Euzen P.; Raybaud P.; Krokidis X.; Toulhoat H.; Le Loarer J.-L.; Jolivet J.-P.; Froidefond C. *Handbook of Porous Solids* Wiley-VCH; F.Schüth, K.S.W.Sing, J.Weitkamp, Eds.; **2002**; Vol. 3, p 1591.
- [7] Berdala J.; Freund E.; Lynch J. *Journal de Physique*, **1986**, 47, 269-272.
- [8] Lynch J. *Oil Gaz Sci. Technol. - Rev. IFP*, **2002**, 57, 281-305.
- [9] Jahel A.; Avenier P.; Lacombe S.; Olivier-Fourcade J.; Jumas J.-C. *J. Catal.*, **2010**, 272, 275-286.
- [10] Nellist P.D.; Pennycook S.J. *Science*, **1996**, 274, 413-415.
- [11] Ji Y.; van der Eerden A.M.J.; Koot V.; Kooyman P.J.; Meeldijk J.D.; Weckhuysen B.M.; Koningsberger D.C. *J. Catal.*, **2005**, 234, 376-384.
- [12] Klimenkov M.; Nepijko S.; Kuhlenbeck H.; Bäumer M.; Schlögl R.; Freund H.-J. *Surf. Sci.*, **1997**, 391, 27-36.
- [13] Koningsberger D.C.; Vaarkamp M. *Physica B: Condensed Matter*, **1995**, 208, 633-636.
- [14] Oudenhuijzen M.K.; van Bokhoven J.A.; Miller J.T.; Ramaker D.E.; Koningsberger D.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1530-1540.
- [15] Krokidis X.; Raybaud P.; Gobichon A.-E.; Rebours B.; Euzen P.; Toulhoat H. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5121-5130.
- [16] Paglia G.; Buckley C.E.; Rohl A.L.; Hunter B.A.; Hart R.D.; Hanna J.V.; Byrne L.T. *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 144110-144120.
- [17] Wolverton C.; Hass K.C. *Phys. Rev. B*, **2000**, 63, 024102-024117.
- [18] Digne M.; Sautet P.; Raybaud P.; Euzen P.; Toulhoat H. *J. Catal.*, **2002**, 211, 1-5.
- [19] Digne M.; Sautet P.; Raybaud P.; Euzen P.; Toulhoat H. *J. Catal.*, **2004**, 226, 54-68.
- [20] Digne M.; Raybaud P.; Sautet P.; Guillaume D.; Toulhoat H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11030-11039.

- [21] Deskins N.A.; Mei D.; Dupuis M. *Surf. Sci.*, **2009**, *603*, 2793-2807.
- [22] Briquet L.G.V.; Catlow C.R.A.; French S.A. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 16747-16756.
- [23] Ishimoto R.; Jung C.; Tsuboi H.; Koyama M.; Endou A.; Kubo M.; Del Carpio C.A.; Miyamoto A. *App. Catal. A: General*, **2006**, *305*, 64-69.
- [24] Xiao L.; Schneider W.F. *Surf. Sci.*, **2008**, *602*, 3445-3453.
- [25] Briquet L.G.V.; Catlow C.R.A.; French S.A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 18948-18954.
- [26] Hinnemann B.; Carter E.A. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7105-7126.
- [27] Nasluzov V.A.; Rivanenkov V.V.; Shor A.M.; Neyman K.M.; Rösch N. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *374*, 487-495.
- [28] Kwak J.H.; Hu J.; Mei D.; Yi C.-W.; Kim D.H.; Peden C.H.F.; Allard L.F.; Szanyi J. *Science*, **2009**, *325*, 1670-1673.
- [29] Corral Valero M.; Raybaud P.; Sautet P. *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 045427.
- [30] Perdew J.P.; Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 13244-13249.
- [31] Kresse G.; Hafner J. *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, 14251-14269.
- [32] Kresse G.; Furthmüller J. *J. Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*, 15-50.
- [33] Kresse G.; Joubert J. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 1758-1775.
- [34] Vosko S.H.; Wilk L.; Nusair M. *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200-1211.
- [35] Henkelman G.; Arnaldsson A.; Jonsson H. *Comput. Mat. Sci.*, **2006**, *36*, 354-360.
- [36] Hu C.H.; Chizallet C.; Toulhoat H.; Raybaud P. *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*, 195416.
- [37] Frenkel A.I.; Hills C.W.; Nuzzo R.G. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 12689-12703.
- [38] Kang J.H.; Menard L.D.; Nuzzo R.G.; Frenkel A.I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12068-12069.
- [39] Yudanov I.V.; Metzner M.; Genest A.; Rösch N. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 20269-20275.
- [40] Mager-Maury C.; Bonnard G.; Chizallet C.; Sautet P.; Raybaud P. *ChemCatChem*, **2011**, *3*, 200-207.
- [41] Vaarkamp M.; Miller J.T.; Modica F.S.; Koningsberger D.C. *J. Catal.*, **1996**, *163*, 294-305.
- [42] Alexeev O.S.; Li F.; Amiridis M.D.; Gates B.C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 2338-2349.
- [43] Kip B.J.; Duivenvoorden F.B.M.; Koningsberger D.C.; Prins R. *J. Catal.*, **1987**, *105*, 26-38.
- [44] Oudenhuijzen M.K.; Bitter J.H.; Koningsberger D.C. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4616-4622.
- [45] Sanchez S.I.; Menard L.D.; Bram A.; Kang J.H.; Small M.W.; Nuzzo R.G.; Frenkel A.I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7040-7054.
- [46] Sohlberg K.; Pennycook S.J.; Pantelides S.T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10999-11001.
- [47] Sohlberg K.; Rashkeev S.; Borisevich A.Y.; Pennycook S.J.; Pantelides S.T. *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, *5*, 1893-1897.

## Supplementary Materials

### S1. Binding energies of Pt<sub>n</sub> clusters on the alumina surfaces

Table 1 - Binding energies (kJ.mol<sup>-1</sup>.Pt atom<sup>-1</sup>) for the most stable systems found as a function of surface state and particle size. The most stable systems per cluster size and per surface are in bold. Values in parenthesis are the spin values for the corresponding systems. Two values are bolded in the case of competitive systems ( $\Delta E_b < 5$  kJ.mol<sup>-1</sup> per Pt atom).

		Pt <sub>1</sub>	Pt <sub>2</sub>	Pt <sub>3</sub>	Pt <sub>4</sub>	Pt <sub>5</sub>	Pt <sub>13</sub>
<b>dehydrated (100)</b>	Without migration	-338 (0)	-310 (0)	-328 (2)	-344 (2)	-349 (2)	-389 (0)
	<b>hydrated (110)</b>						
	Without migration	-294	-267	-325	-342	-356	-382
	H migration	<b>-317</b>	-312	<b>-362</b>	<b>-354</b>	<b>-376</b>	<b>-394</b>
	OH migration	-233	-281	-332	-327	-349	-380
	H+OH migration	-268	<b>-332 (0)</b>	<b>-366</b>	<b>-353 (0)</b>	<b>-372 (0)</b>	<b>-389 (2)</b>
<b>(110) 1.5 Cl.nm<sup>-2</sup></b>	Without migration	-288	-284	-333	-340	-353	-381
	H migration	-273	-318	-364	-357	-370	-383
	Cl migration	-337	-306	-357	-357	-361	-390
	H+Cl migration	<b>-368 (0)</b>	<b>-377 (0)</b>	<b>-399 (0)</b>	<b>-392 (0)</b>	<b>-386 (0)</b>	<b>-395 (0.6)</b>
<b>(110) 5.9 Cl.nm<sup>-2</sup></b>	Without migration	-336	-318	-342	-334	-348	-383
	H migration	-289	-317	-331	-356	-374	-386
	Cl migration	-318	-361	-368	-370	-378	-393
	H+Cl migration	<b>-346</b>	<b>-385 (0)</b>	<b>-397 (0)</b>	<b>-386 (0)</b>	<b>-391 (0.6)</b>	<b>-399</b>



## S2. Interatomic distances

**Table 2 - Mean inter-atomic distances in Å for the four surfaces studied without and with migration. Mean Pt-Pt distances are given for  $d_{\text{Pt-Pt}} < 3$  Å. Only minimal Pt-O and Pt-Al mean distances are reported if lower than 3 Å. Values for most stable systems are in bold.**

		Dehydrated (100)			Hydrated (110)			Slightly chlorinated (110)				Highly chlorinated (110)			
		Pt-O	Pt-Al	Pt-Pt	Pt-O	Pt-Al	Pt-Pt	Pt-O	Pt-Al	Pt-Pt	Pt-Cl	Pt-O	Pt-Al	Pt-Pt	Pt-Cl
Without migration	Pt <sub>1</sub>	<b>2.05</b>	<b>2.31</b>		2.08	2.59		2.11	2.54		2.30		2.55		2.31
	Pt <sub>2</sub>	<b>2.02</b>	<b>2.54</b>	<b>2.52</b>	2.13		2.48	2.08		2.46	2.34		2.63	2.68	2.32
	Pt <sub>3</sub>	<b>2.19</b>	<b>2.54</b>	<b>2.55</b>	2.27	2.53	2.51	2.16	2.54	2.51	2.46		2.53	2.51	2.38
	Pt <sub>4</sub>	<b>2.15</b>	<b>2.64</b>	<b>2.57</b>	2.13	2.57	2.55	2.07		2.53	2.28			2.60	2.39
	Pt <sub>5</sub>	<b>2.13</b>	<b>2.67</b>	<b>2.63</b>	2.11		2.61	2.11		2.61	2.33			2.56	2.31
	Pt <sub>13</sub>	<b>2.19</b>	<b>2.61</b>	<b>2.67</b>	2.17		2.67	2.14		2.66	2.45			2.66	2.49
H migration	Pt <sub>1</sub>				<b>2.22</b>	<b>2.71</b>		2.11	2.96		2.28				2.28
	Pt <sub>2</sub>				2.09		2.50	2.06		2.46	2.41	2.35	2.85	2.64	2.36
	Pt <sub>3</sub>				2.16	2.52	2.54	2.17	2.51	2.53	2.40				
	Pt <sub>4</sub>				<b>2.19</b>	<b>2.52</b>	<b>2.53</b>	2.20	2.61	2.60	2.56	2.16		2.62	2.41
	Pt <sub>5</sub>				<b>2.17</b>	<b>2.64</b>	<b>2.62</b>	2.16	2.64	2.62	2.41	2.20	2.43	2.56	2.42
	Pt <sub>13</sub>				<b>2.19</b>	<b>2.61</b>	<b>2.67</b>	2.07		2.66	2.35			2.67	2.37
OH / Cl migration	Pt <sub>1</sub>				2.17	2.34		2.16	2.35		2.25	2.16	2.33		2.23
	Pt <sub>2</sub>				2.21	2.33	2.55	2.04	2.50	2.42	2.25	2.14	2.50	2.59	2.29
	Pt <sub>3</sub>				2.20	2.53	2.52	2.20	2.53	2.53	2.26	2.34	2.50	2.54	2.34
	Pt <sub>4</sub>				2.18	2.47	2.58	2.28	2.56	2.57	2.33		2.54	2.62	2.30
	Pt <sub>5</sub>				2.15	2.59	2.59	2.21	2.62	2.56	2.27	2.25	2.53	2.60	2.31
	Pt <sub>13</sub>				2.12	2.41	2.66	2.24	2.40	2.67	2.22	2.36	2.50	2.67	2.23
H + OH / H + Cl migration	Pt <sub>1</sub>				2.19	2.41		<b>2.18</b>	<b>2.45</b>		<b>2.28</b>	<b>2.17</b>	<b>2.59</b>		<b>2.27</b>
	Pt <sub>2</sub>				<b>2.16</b>	<b>2.51</b>	<b>2.55</b>	<b>2.16</b>	<b>2.54</b>	<b>2.56</b>	<b>2.24</b>	<b>2.25</b>	<b>2.48</b>	<b>2.59</b>	<b>2.42</b>
	Pt <sub>3</sub>				<b>2.14</b>	<b>2.60</b>	<b>2.57</b>	<b>2.12</b>	<b>2.65</b>	<b>2.57</b>	<b>2.27</b>	<b>2.21</b>	<b>2.60</b>	<b>2.58</b>	<b>2.37</b>
	Pt <sub>4</sub>				2.17	2.67	2.59	<b>2.15</b>	<b>2.62</b>	<b>2.66</b>	<b>2.35</b>	<b>2.14</b>	<b>2.51</b>	<b>2.60</b>	<b>2.34</b>
	Pt <sub>5</sub>				2.18	2.64	2.55	<b>2.17</b>	<b>2.65</b>	<b>2.55</b>	<b>2.29</b>	<b>2.23</b>	<b>2.59</b>	<b>2.60</b>	<b>2.33</b>
	Pt <sub>13</sub>				2.20	2.58	2.67	<b>2.23</b>	<b>2.67</b>	<b>2.67</b>	<b>2.32</b>	<b>2.26</b>	<b>2.57</b>	<b>2.67</b>	<b>2.46</b>

### S3. Bader charge analysis of the supported ( $\text{Pt}_n + \text{migrated species}$ ) fragment for H and OH/Cl migrations

Focusing on the ( $\text{Pt}_n + \text{H}_i$ ) fragment, its global charge is positive (Figure 15a) and decreases while increasing the cluster size (with exception of local minima for  $\text{Pt}_2$  on hydrated and slightly chlorinated surface and  $\text{Pt}_3$  on highly chlorinated surface). This highlights the global electron donation from the ( $\text{Pt}_n + \text{H}_i$ ) fragment to the surface through Pt-O bonds and leads to the expected partial oxidation of the cluster. The charge of the ( $\text{Pt}_n + \text{OH/Cl}$ ) fragment is negative (Figure 15b) and increases with the cluster size, highlighting the charge transfer from the surface to the cluster via the Pt-Al bond. The evolution is quite similar for the hydrated and the chlorinated (110) surface. However, the global charge is more negative than the one found on the dehydrated (100) surface.

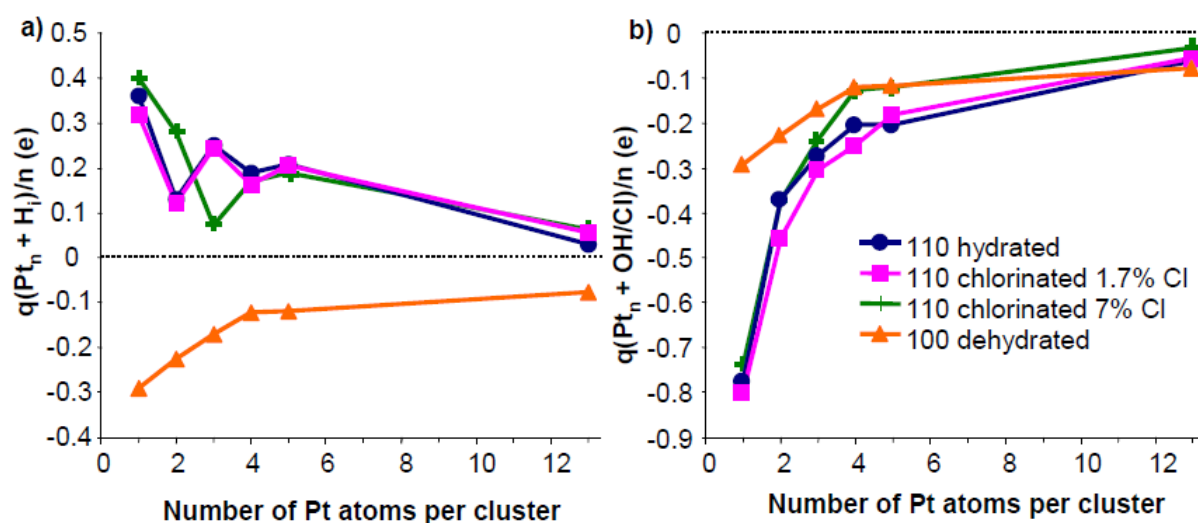


Figure 15 - Bader charge analysis of the supported ( $\text{Pt}_n + \text{migrated species}$ ) fragment normalized by the number of Pt atoms (mean charge per Pt atom) with migration of a) H atoms, b) OH or Cl species. OH migration are considered for the hydrated surface and Cl migration for the chlorinated ones. The (100) surface is recalled for comparison even if no migration obviously occurs.

## S4. Bader charge analysis for the Pt<sub>3</sub> cluster on the alumina surfaces

Table 3 - Bader charge analysis values for the Pt<sub>3</sub> cluster excluding and including migration of (H+OH) or (H+Cl) species. Values are given in e and are not normalized.

		Dehydrated (100)	Hydrated (110)	(110) 1.5 Cl.nm <sup>-2</sup>	(110) 5.9 Cl.nm <sup>-2</sup>
Excluding migration	Pt <sub>3</sub>	-0.17	-0.11	-0.15	-0.23
	OH/Cl		-0.72	-0.66	-0.63
	H		0.51	0.53	0.47
	Al <sub>III</sub>		2.42	2.41	2.41
	O		-1.59 / -1.51	-1.60 / -1.51	-1.60 / -1.51
	Pt <sub>3</sub> + H + OH/Cl		-0.32	-0.27	-0.40
H+OH / H+Cl migration	Pt <sub>3</sub>		-0.09	-0.07	-0.21
	OH/Cl		-0.51	-0.48	-0.39
	H		-0.07	-0.08	-0.02
	Al <sub>III</sub>		2.37	2.37	2.35
	O		-1.46 / -1.46	-1.44 / -1.46	-1.49 / -1.50
	Pt <sub>3</sub> + H + OH/Cl		-0.66	-0.63	-0.61

## **S5. Complementary molecular dynamic simulations for investigating the interaction of Pt<sub>13</sub> on highly chlorinated surface**

Pt clusters ( $n \leq 3$ ) can form several morphologies close in energy as demonstrated for Pt<sub>13</sub><sup>[36]</sup>. However the interaction with the support and adsorbed species modify the relative stability of the morphologies<sup>[1]</sup>. As a general rule, the higher the metal-support interaction, the more stable are the flat morphologies in order to maximize the interaction with the surface. Our previous work on Pt<sub>13</sub> shows that the interaction with the dehydrated (100) surface is strong enough to stabilize the biplanar morphology whereas the interaction with surface species on the hydrated (110) surface lead to the 3D cluster as the most stable one. Migrations of surface species were however not taken into account. Therefore, we investigated the case of Pt<sub>13</sub> on the hydrated and chlorinated (110) surfaces. The same biplanar morphology as the most stable one found on the dehydrated (100) surface<sup>[1]</sup> were adsorbed on the (110) surfaces. Migration of 4 OH/Cl is needed to anchor the biplanar Pt<sub>13</sub> on the surface and a more stable system was only found on the highly chlorinated surface.

In order to search possible structures more extensively in this complex case, we performed a velocity scale molecular dynamic (MD) at 600 K on the biplanar Pt<sub>13</sub> system with the migration of 4 Cl atoms. Velocities are scaled each step to the chosen temperature. The DFT calculation accuracy was decreased to limit computational cost. In particular a cut-off energy of 300 eV was used. A MD time step of 2 fs was used and the hydrogen atomic weight was increased to 10 g/mol to limit the description of Pt-H vibrations. Atoms from the support (aluminum and oxygen) were kept fixed and atoms from surface species and Pt<sub>13</sub> cluster were allowed to move. The energetically most stable geometries from MD were quenched by 0 K geometry optimization with usual accuracy (see section III.B.1) and the most stable quenched structures are assumed to give the best estimate of the most energetically favorable configuration.

The most stable system found after quench from MD is provided in Figure 8f. One H atom migrated towards the cluster during MD. The migration of 1 H and 4 Cl atoms on Pt<sub>13</sub> is the most stable system found on highly chlorinated surface (with a  $E_b$  of -399 kJ.mol<sup>-1</sup>). This high number of migrations is however destabilized on hydrated and slightly chlorinated surfaces due to the disfavored multiple migration of OH groups. This result indicates that for high chlorine content, the migration of several Cl atoms is possible, allowing a strong anchoring of large biplanar clusters (Pt<sub>13</sub>) to the support via Pt-O and Pt-Al bonds formation. One reason of this stabilization is the compensation of the deformation energy of the clusters to form a biplanar morphology by the enhanced metal-support interactions and the adsorption of Cl atoms on the cluster. Even more stable systems could be found with a more exhaustive MD study on Pt<sub>13</sub> due to the morphology reconstruction. However the tendency will not be radically changed.







CHAPITRE IV - RECONSTRUCTION DES CLUSTERS DE  
PLATINE SUPPORTÉS SOUS HYDROGÈNE : INTERACTION  
MÉTAL-SUPPORT VERSUS HYDRURE DE SURFACE





Comme discuté au chapitre I, l'impact de l'hydrogène, réactif clef en catalyse, sur les nano-particules de métal supportées reste mal compris au travers de la littérature expérimentale et théorique. Ceci s'explique notamment par la taille nanométrique des particules qui limite leur observation y compris par les méthodes d'analyse de pointe comme la microscopie électronique et l'EXAFS. Les travaux post-doctoraux de C. H. Hu ont permis de construire un modèle réaliste de particule à treize atomes de platine supportée sur un support aluminique. La taille de l'agrégat est compatible avec les analyses expérimentales des catalyseurs de reformage et l'état de surface du support est caractéristique des conditions de température utilisées au cours de ce procédé.

C'est à partir du modèle biplanaire Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (surface (100) déshydratée) que nous avons choisi d'étudier l'impact de l'atmosphère réactionnelle réductrice sur la structure et la réactivité des nano-agrégats de platine supportés. L'interaction de l'hydrogène avec la particule Pt<sub>13</sub> est modélisée, notamment par dynamique moléculaire *ab initio*. A l'aide du modèle thermodynamique exposé en section II.C, la détermination de la structure et du taux de recouvrement en hydrogène de la particule en fonction des conditions de température et de pression sont rendues possible. La comparaison du comportement de Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec celui de surfaces étendues de platine est réalisée, grâce au calculs réalisés par G. Bonnard sur les surfaces Pt(111) et Pt(100) (stagiaire IFPEN, 2009).

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication parue en 2011 dans la revue *ChemCatChem* (Mager-Maury C.; Bonnard G.; Chizallet C.; Sautet P.; Raybaud P. *ChemCatChem*, 2011, 3, 200-207) et sont donc présentés en anglais dans ce qui suit.

## IV.A. Introduction

Due to their optical, magnetic and electronic properties, supported metallic nanoparticles play a central role in nanotechnologies, leading to numerous applications in nanoelectronics, data storage, sensing and catalysis.<sup>[1, 2]</sup> In particular, platinum-based particles are widely used as catalysts in the fields of fine chemistry and petrochemicals through hydrogenation<sup>[3]</sup> and reforming reactions,<sup>[4]</sup> biomass conversion,<sup>[5]</sup> automotive exhaust treatment,<sup>[6]</sup> and fuel cells technologies.<sup>[2]</sup> In numerous chemical reactions, a partial pressure of hydrogen is imposed above the platinum nanoparticles, that are concomitantly in interaction with the support and with the reductive environment. Hence, understanding the chemical interplay between the metallic nanoparticles, the support, and hydrogen is crucial for the prediction of the nature, the number and the electronic properties of metallic active sites. This is even more crucial for sub-nanometer particles highly dispersed over an oxide support that provide a high number of accessible metal sites, but are fluxional and more sensitive to the chemical – in particular reductive - environment, making their *in situ* characterization difficult.

HRTEM<sup>[7, 8]</sup> and STM<sup>[9]</sup> provide precious two dimensional (2D) insights for supported metallic structures, while X-Ray absorption spectroscopy (XAS)<sup>[8, 10, 11]</sup> was successfully applied to get three dimensional (3D) structural insights. However these techniques do not provide a single unambiguous particle model, so that many questions remain open about these systems, exhibiting highly fluxional structures, under reactant pressure. Very often, particles are reduced *in situ* by hydrogen, before analysis or catalysis. Moreover, titration experiments are based on the propensity of the particles to adsorb calibrated amounts of hydrogen (and eventually oxygen), and the general hypothesis for the value of the ratio of the number of

adsorbed H atoms by the number of exposed Pt atoms is:  $H/Pt_{\text{surf}} = 1$ .<sup>[12]</sup> The impact of the hydrogen pressure on the morphology and electronic properties of platinum nanoparticles has to be considered with great care.<sup>[13, 14]</sup>

Herein, the evolution of the widely used  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported platinum system under a pressure of hydrogen is investigated, from periodic Density Functional Theory (DFT) calculations. The comparison with ideal Pt(111) and (100) surfaces mimicking the behavior of particles of large size helps us to address the effects of size, morphology and support in presence of hydrogen. In the present work, small (13 atoms) platinum clusters are considered as being representative of highly dispersed platinum catalysts.<sup>[15-17]</sup> It also corresponds to the smallest number of Pt atoms necessary to build a cuboctahedron (CUB), often considered as a relevant particle morphology.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is known as a support of choice for the stabilization of small particles, and is thus used in many industrial applications.<sup>[18]</sup> The degree of hydroxylation of the support depends on the temperature and the water partial pressure. In previous works, we established a detailed model of the surfaces of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nano-crystallites as a function of the operating conditions.<sup>[19]</sup> Alumina platelets are mainly composed of (100) and (110) surfaces (about 20 and 70 % respectively). For typical reaction conditions (around 600 K), the (100) surface is dehydrated whereas the (110) remains hydroxylated. In a previous work, we showed that in the absence of hydrogen,  $\text{Pt}_{13}$  clusters interact much more strongly with the  $\text{Al}_V$  and  $\text{O}_{III}$  sites present on the dehydrated (100) surface than with the hydroxyls of the (110) one.<sup>[20]</sup> For this reason, small Pt particles are more likely located on the dehydrated (100) alumina surface. Moreover, to optimize the metal-support interaction, among various competitive  $\text{Pt}_{13}$  structures,<sup>[21]</sup> the  $\text{Pt}_{13}$  cluster preferentially lies in a "bipolar" (thereafter called BP) morphology (Figure 1-(a)).<sup>[20]</sup> On the surface model depicted in Figure 1-(a), the cluster's diameter is estimated between 0.63 nm (from the largest Pt atomic core to core distance) and 1 nm (when including metallic radii). This model and the results obtained herein will be thus applicable for sub-nanometer particles such as highly dispersed platinum catalysts used experimentally and industrially.<sup>[15-17]</sup> Twelve over thirteen platinum atoms are accessible, so that the theoretical dispersion is close to 100%. This model, as the most stable one found so far, will be the basis of the present work.

These Pt clusters supported on  $\gamma$ -alumina are shown to be the subject of a remarkable structural reconstruction induced by  $\text{H}_2$ , hence reaching a higher hydrogen adsorption capacity than extended surfaces, with formation of a surface hydride. Important experimental data are revisited.

## IV.B. Results and Discussion

### IV.B.1. The H<sub>2</sub> - Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: driving forces for the BP into CUB reconstruction

The adsorption of  $n$  ( $n = 1$  to 40) hydrogen atoms on Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, leading to Pt<sub>13</sub>- $n$ H/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was investigated by a molecular dynamics (MD) approach, allowing a careful sampling of the configuration space (see Methods and Supplementary Materials S1). Top and bridge sites appear as the most favored adsorption modes, whatever the hydrogen coverage value  $\theta_H$  studied (Figures 1-(b)-(d), and section 3 for a more refined analysis). This is a first difference with the ideal surfaces (Supplementary Materials S2), where hollow fcc and top sites are known to be favored on Pt(111)<sup>[22]</sup> and bridge sites on Pt(100).<sup>[23]</sup> The other main difference between extended planes and the supported cluster is the exothermic adsorption of hydrogen, until a very high coverage for the cluster (40 atoms per cluster ie 3.33 H/surface Pt, see Supplementary Materials S3), while the extended (111) (resp (100)) surface saturates at 1 (resp 1.75) H/surface Pt. In addition, these exothermic adsorptions are accompanied by a strong deformation of the BP cluster (Figure 1-(c)), and by a weakening of the metal-support interaction (Figure 1-(d)) for the highest coverage, by insertion of hydrogen atoms between the particle and the support.

Such a phenomenon suggests that a deeper reconstruction of the cluster may occur for high  $\theta_H$  values, when the metal-support interaction - stabilizing the preferred BP geometry<sup>[20]</sup> - is altered, and when the particle structure is significantly modified.

Thus, we investigated the stability of isolated BP clusters containing 24 hydrogen atoms by MD simulation (800 K, in a 20 Å<sup>3</sup> supercell, Figure 2). The starting geometry was the most stable deformed BP system covered by 24 H atoms found during the exploration on the clusters supported on the (100) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. After 25 ps of MD simulation, the starting deformed BP geometry evolves to a CUB (Figure 2-(d)) which is the most stable geometry found by MD. Its total energy is very close to a regular CUB, on which hydrogen atoms occupy all bridge sites (Figure 2-(f)). In the absence of hydrogen atoms, the reverse evolution was observed: the MD simulation starting from a CUB morphology leads to the BP morphology as one of the preferential morphologies.<sup>[21]</sup> Thus, the presence of hydrogen is the driving force leading to the formation of a symmetric (O<sub>h</sub>) morphology of the cluster maximizing the Pt coordination number (see Supplementary Materials S4). To some extent, this result is consistent with recent DFT calculations of Pt clusters in gas phase<sup>[24]</sup> and of truncated Pt particles supported on graphene<sup>[23]</sup> suggesting that cuboctahedral morphologies cannot be excluded in the presence of hydrogen. Experimentally, reconstruction phenomena were observed for bigger particles, depending on the reductive or oxidative environment.<sup>[25]</sup>

To investigate if the stability of BP clusters is also questioned on the support, we modelled the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CUB cluster at various hydrogen coverage. For that purpose, we first calculated (at 0 K) the energy difference between the supported BP and CUB clusters as a function of hydrogen coverage.

$$\Delta_{\text{rel}} U_{\text{CUB/BP}} = U_{\text{nHPt}_{13}(\text{CUB})/\text{Al}_2\text{O}_3} - U_{\text{nHPt}_{13}(\text{BP})/\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{Eq. 1}$$

A negative value of  $\Delta_{\text{rel}}U_{\text{CUB/BP}}$  means that the CUB morphology is stable, whereas a positive one corresponds to a stable BP. In Figure 3, the evolution of  $\Delta_{\text{rel}}U_{\text{CUB/BP}}$  is represented by the plain line and reveals that the CUB morphology is more stable for  $n \geq 20$ . The value at  $n = 0$  represents the intrinsic instability of the CUB morphology versus the BP one on the support, to be counterbalanced by the hydrogen uptake. The intrinsic higher stability of BP versus CUB in vacuum (by about  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )<sup>[20]</sup> and stronger metal-support interactions (by about  $450 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ensure the stability of the BP *versus* the CUB morphology for low hydrogen coverage ( $n \leq 18$ ). However, at higher coverage ( $n \geq 20$ ), H-cluster interactions prevail and the CUB morphology is preferred. For  $n = 20$  (Figure 1-(e)), two Pt atoms are still interacting with the support. For  $n \geq 22$ , the covalent Pt-Al and Pt-O bonds between the CUB cluster and the support vanish (Figure 1-(f)), due to the saturation of the metal atoms by hydrogen. The very low interaction energy (around  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) of the fully hydrogenated cluster with the support may induce a high clusters mobility on the surface or even a desorption process.

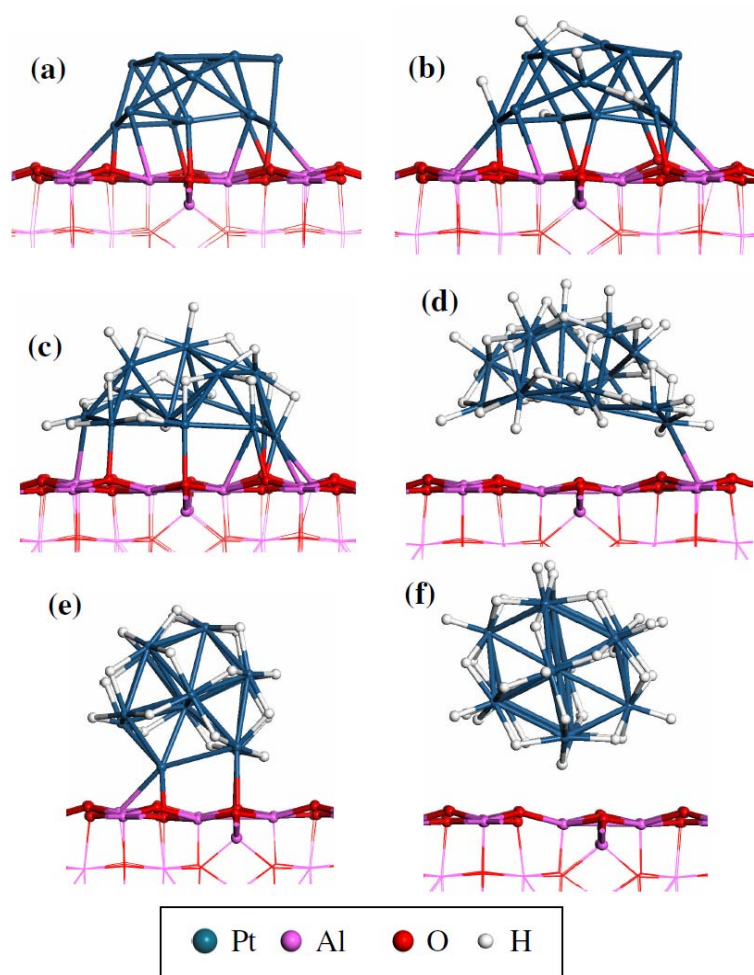


Figure 1. Calculated structures for hydrogen covered  $\text{Pt}_{13-n}\text{H}$  clusters ( $n$  is the number of hydrogen atoms) supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  surface, with  $n = 0$  (a),  $n = 6$  (b),  $n = 18$  (c),  $n = 38$  (meta-stable) (d),  $n = 20$  (e),  $n = 34$  (f).

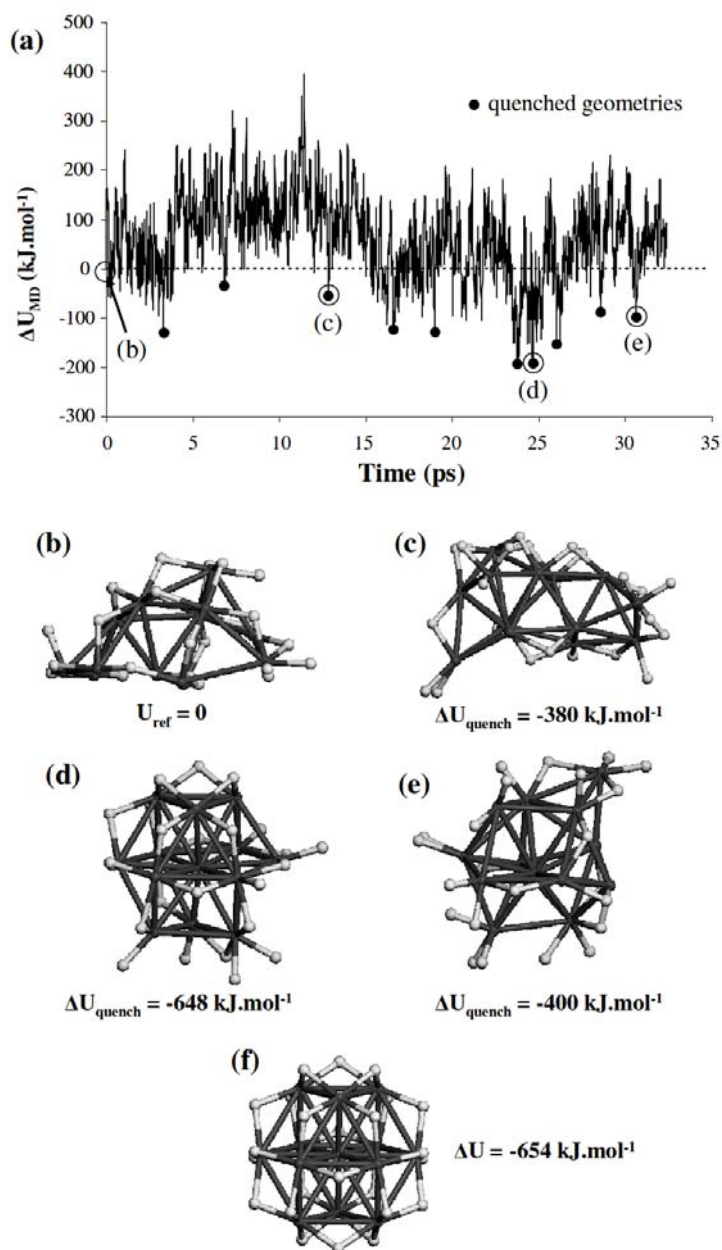


Figure 2: (a) Evolution of the potential energy during the 800 K molecular dynamic run of an isolated H<sub>24</sub>Pt<sub>13</sub> cluster, as obtained from the BP geometry supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Black points correspond to local energy minima that were further quenched. (b) Starting geometry, (c), (d), (e) geometries as quenched from the MD run, corresponding to the energies marked (c), (d) and (e) in figure (a). (f) Regular H<sub>24</sub>Pt<sub>13</sub> cubo-octahedron, with hydrogen atoms adsorbed on bridge sites only. Relative energies (after quench, referenced to the starting structure depicted in figure 2-(b)) are also given.

To better understand the driving force leading to the BP into CUB reconstruction, the  $\Delta_{\text{rel}}U_{\text{CUB/BP}}$  quantity was decomposed into 4 main additive contributions:

- the hydrogenated cluster-support interaction energy:

$$\Delta_{\text{int}} U_{\text{nHPt}_{13}(X)\text{-Al}_2\text{O}_3} = U_{\text{nHPt}_{13}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3} - U'_{\text{nHPt}_{13}(X)} - U'_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{Eq. 2}$$

where  $U'_{\text{nHPt}_{13}(X)}$  is the energy of the hydrogenated  $\text{Pt}_{13}$  cluster sub-system with the same geometry as in the adsorbed state ( $X=\text{BP}$  or  $\text{CUB}$ ).  $U'_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  is the energy of the alumina surface sub-system also with the same geometry as in the presence of the adsorbate.

- the interaction energy of hydrogen with the CUB or BP clusters:

$$\Delta_{\text{int}} U_{\text{nH-Pt}_{13}(X)} = U'_{\text{nHPt}_{13}(X)} - U'_{\text{Pt}_{13}(X)} - \frac{n}{2} U_{\text{H}_2} \quad \text{Eq. 3}$$

where  $U'_{\text{Pt}_{13}(X)}$  is the energy of the  $\text{Pt}_{13}$  cluster sub-system with the same geometry as in the adsorbed state (with hydrogen).

- the deformation energy of the metallic clusters, as compared to the reference isolated BP cluster ( $n=0$ ):

$$\Delta_{\text{def}} U_{\text{Pt}_{13}(X)} = U'_{\text{Pt}_{13}(X)} - U_{\text{Pt}_{13}}^{\text{BP}} \quad \text{Eq. 4}$$

where  $U_{\text{Pt}_{13}}^{\text{BP}}$  is the energy of the isolated cluster with the BP morphology.

- the deformation energy of the alumina surface:

$$\Delta_{\text{def}} U_{\text{Al}_2\text{O}_3} = U'_{\text{Al}_2\text{O}_3} - U_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{Eq. 5}$$

Figure 3 plots the evolution of the CUB-BP difference for these four contributions as a function of the hydrogen coverage. It becomes clear that the interaction energy between the hydrogenated cluster and the support is always strongly in favor of the BP morphology. In particular, the cluster-support interaction for the CUB morphology reaches a value close to zero when more than 24 hydrogen atoms are adsorbed. This coverage value corresponds to the full occupation of bridge sites. Then, the platinum cluster is no longer bonded to the alumina because of H insertion at the metal-support interface.

In contrast, the deformation energy of the alumina surface is always in favor of the CUB morphology, as a consequence of the weaker metal-support interaction. However, the most striking result is obtained for  $n \geq 20$ , where the deformation energy of the cluster and the hydrogen interaction with the cluster are strongly favoring the CUB morphology. As a result, the sum of these two components added to the deformation energy of the alumina surface counterbalances the cluster-support interaction energy term and stabilizes the CUB morphology. This structure is able to adsorb significant amounts of hydrogen and simultaneously pays a moderate deformation energy cost.

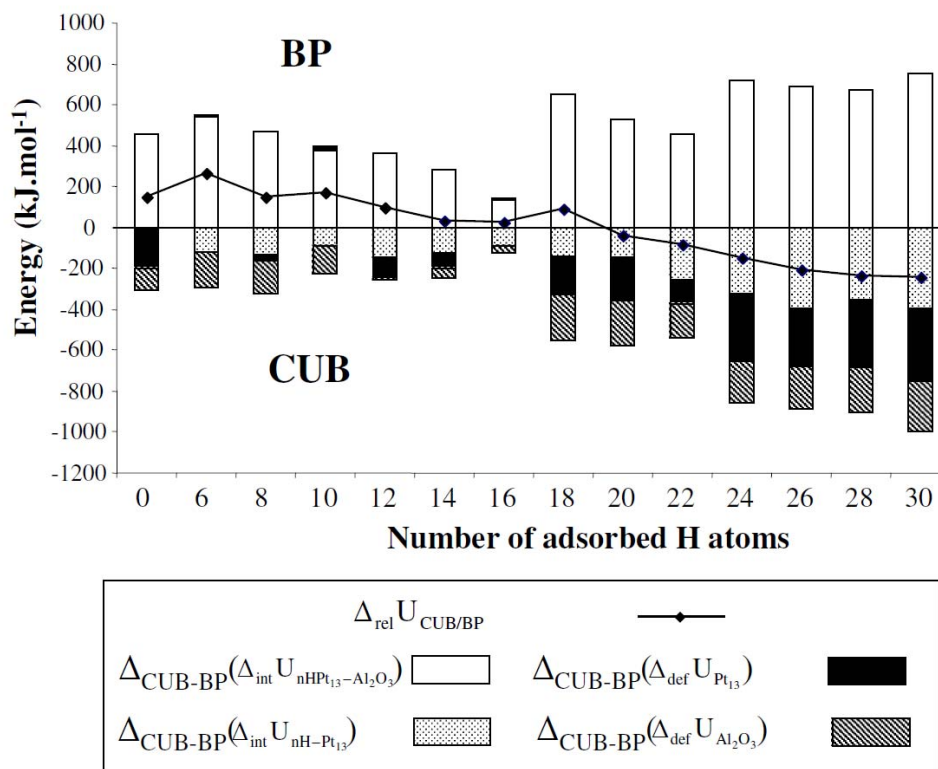


Figure 3. Evolution of the 4 energy components contributing to the BP/CUB relative stability as a function of the hydrogen coverage (see text for definitions). The relative stability of the supported BP and CUB morphologies is given by the solid line.

#### IV.B.2. Thermodynamics of the H<sub>2</sub> - Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

The thermodynamic diagrams plotted in Figure 4-(a) shows the evolution of the most stable cluster structures and the optimum H coverages as a function of the pressure of H<sub>2</sub>. These diagrams are determined by combining the 0 K DFT energies (discussed in the previous paragraph) with a thermodynamic model as explained in the Methods section and in Supplementary Materials S5. Due to far more exothermic adsorptions of hydrogen on the Pt<sub>13</sub> cluster (for a wide range of n values, see Supplementary Materials S3), the H uptake of the supported Pt<sub>13</sub> cluster encompasses that of extended Pt(111) (Figure 4-(b)) and Pt(100) (Figure 4-(c)) surfaces. Hence at P(H<sub>2</sub>) = P° = 1 bar, ideal surfaces exposed by large particles are depleted from H atoms at T > 900 K, whereas the Pt<sub>13</sub> cluster still contains 6 H atoms (H/Pt ~ 0.5 in the same conditions). Moreover, according to Figure 4-(a), the thermodynamic conditions for the transition between BP and CUB morphologies are reached for H/Pt ratio exceeding 1.4 (n ≥ 18-20). Typically, for P(H<sub>2</sub>) = P°, such a transition occurs at T ~ 675 K. For T < 675 K, the cluster exhibits 3D (CUB) structure with its outer sphere fully covered by hydrogen atoms, while no Pt-O and Pt-Al bonds exist (only for the transition at n = 20, a few residual bonds are present). Each external Pt atom exhibits a high C4 symmetry: bonding with 4 external Pt and the central one, and with 4 bridging H atoms (plus a top one when n > 24). The cluster is "encapsulated" by hydrogen, and can be defined as a surface hydride structure with local PtH<sub>3</sub> formula (for n = 36). In contrast, for higher temperatures (lower H concentration), only one side of the cluster interacts with hydrogen, and the other side of the raft-like cluster "wets" the support by means of Pt-O and Pt-Al bonds. In what follows, we



illustrate how this DFT model not only meets a wide set of experimental observations, but also provide new insights for their rationalization.

Hydrogen Temperature Programmed Desorption (TPD), is commonly used to evaluate the hydrogen-metal interaction strength. For highly dispersed samples (around 98%) Ferreira-Aparicio et al.<sup>[26]</sup> report a main peak at 420 K for an evacuation pressure of  $\sim 10^{-9}$  bar. In such conditions, our model predicts (figure 4-(a)) desorption between 300 and 373 K of most of the adsorbed hydrogen (from 32 to 6 H atoms per cluster). Considering the typical incertitude for transition temperatures calculated by our method ( $\sim 100$  K), and the experimental distribution of the particle sizes, the model provides a satisfactory account of the observed feature. Peaks are also observed at higher temperatures<sup>[26, 27]</sup> ( $> 673$  K), attributed by some authors to strongly bonded hydrogen on defect sites of the platinum particles,<sup>[26]</sup> in agreement with figure 4-(a), showing persistent H atoms up to 600 K at  $P(\text{H}_2) = 10^{-9}$  bar. Kramer et al.<sup>[28]</sup> and Miller et al.<sup>[27]</sup> assigned these high temperature peaks to spillover of hydrogen, located on the support thanks to its activation by the metal in the  $\text{H}_2$  adsorption step. We tried to model such a process but failed to find an exothermic value on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100) surface at moderate  $\theta_{\text{H}}$  values. This result is also consistent with previous investigations showing that the dissociative adsorption of  $\text{H}_2$  on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100) surface is energetically unfavorable.<sup>[29]</sup> Only for the highest loading ( $n = 36$ , CUB morphology), hydrogen transfer from the metal to the support was observed (see Supplementary Materials S6), which corresponds to extremely reductive conditions (near the liquefaction of hydrogen).

We showed in a previous work<sup>[20]</sup> that reverse spillover could take place on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110) surface, but only in a limited extent (2H at maximum for 13 Pt atoms). Spillover alone can thus not be considered as the source of high temperature peaks in TPD, while strongly adsorbing sites of highly dispersed particles can be. Finally, Levy and Primet<sup>[30]</sup> assigned these peaks to sub-surface hydrogen atoms, but we show here that such species are disfavoured when compared to bridging hydrogen atoms on reconstructed small particles. The fact that small particles retain hydrogen at higher temperature than bigger ones<sup>[31]</sup> is quantitatively explained by our model (comparison of figures 4-(a), (b) and (c)).

The high H/Pt ratios (reaching 3, Figure 4-(a)) in certain conditions have crucial implications in the interpretation of titration experiments. At room temperature, and even after careful hydrogen evacuation, our model suggests that at least 20 H remain adsorbed on the CUB-Pt<sub>13</sub> cluster (so called "irreversibly adsorbed hydrogen"). Heating above 550 K is thus mandatory to remove residual H atoms. If  $\text{H}_2$  chemisorption experiments are performed at room temperature, after *in situ* reduction of the metal precursors, increasing  $P(\text{H}_2)$  will at most lead to 34 H, so that the number of extra-adsorbed hydrogen atoms ("reversibly" adsorbed hydrogen  $\Delta H_{\text{rev}}$ , as compared to the "reference" state at 20 H) will be about 14 H. By chance, this corresponds to the generally assumed  $\Delta H_{\text{rev}}/\text{Pt} \sim 1$  value. "Irreversibly" adsorbed hydrogen at room temperature, is sometimes measured to determine metal dispersion values,<sup>[14]</sup> leading to  $\Delta H_{\text{irrev}}/\text{Pt} \sim 1.5$  according to our calculations. This explains why  $\text{H}/\text{M} > 1$  are reported in the literature for ultradispersed metallic particles.<sup>[8, 32]</sup> Our model thus provides an explicit molecular validation of the conclusion of Kip et al.<sup>[32]</sup> who deduced from EXAFS that H/M ratio obtained from  $\text{H}_2$  chemisorption, often above one for very small particles, are due to multiple adsorption on metal surface atoms. Thus, adsorption stoichiometries should be considered with great care, so that at worst essentially "consistent errors"<sup>[33]</sup> are made. For bigger metal particles, represented by Pt(111) and Pt(100) planes, careful evacuation (and light heating) leads to  $\theta_{\text{H}} = 0\text{ML}$  (figures 4-(b) and (c)), and  $P(\text{H}_2) = 1$  bar provides  $\theta_{\text{H}} = 1\text{-}1.3$

ML, so that the  $H/Pt_{\text{surf}} = 1$  is indeed a satisfactory approach, as checked by microscopy and spectroscopic techniques.<sup>[12]</sup>

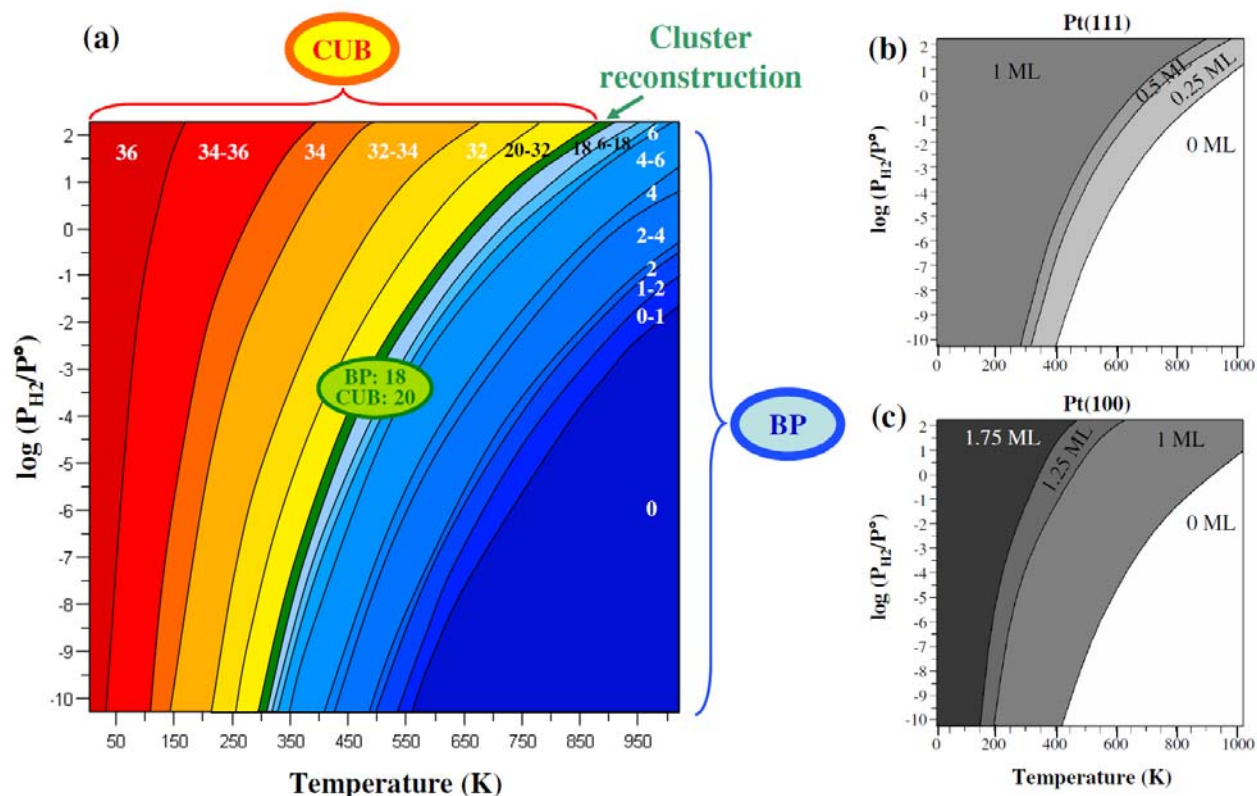


Figure 4. Thermodynamic diagrams depicting the most stable hydrogen coverage, as a function of the temperature and the hydrogen partial pressure. (a) Pt<sub>13</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) (the number of hydrogen atoms per cluster is given in the corresponding zones). The yellow-red areas correspond to conditions where a cuboctahedral (CUB) geometry is preferred for Pt<sub>13</sub>, whereas BP-like clusters (see figure 1) are more stable in the conditions depicted by the blue areas. The green zone depicts the BP-CUB reconstruction domain. All systems within a  $\Delta_rG$  difference of 10 kJ.mol<sup>-1</sup> are indicated in a given zone. (b) Pt(111) and (c) Pt(100) surfaces (the hydrogen coverage of the most stable system in the given conditions is indicated in the corresponding zones, ML = Mono-Layer).

Beyond the experimental analytic aspect, one interesting application case is the catalytic reforming where such types of highly dispersed Pt particles in reductive environment are used,<sup>[4]</sup> even though it is often used in combination with an other metallic element.<sup>[34]</sup> According to reaction conditions used in this process (with T close to 800 K and p(H<sub>2</sub>) around 10 bars), we predict that a Pt<sub>13</sub> particles would contain between 6 and 18 hydrogen atoms and exhibit a BP morphology, as represented in Figure 1 (b) and (c). This important insight reveals that the working state of the system remains below the BP/CUB transition domain where the structural and electronic nature of the system significantly change as explained in what follows.

### IV.B.3. Structural analysis

For so small metal particles dispersed on poorly crystalline supports, microscopy techniques usually fail in depicting accurately the metallic phase. X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) then provides the most reliable information to be compared with

theoretical models. Information about distances and coordination numbers related to Pt-X bonds (X = Pt and O usually) can be discussed.

In agreement with EXAFS,<sup>[13, 14, 16, 35]</sup> the mean Pt-Pt distance increases with H coverage (Figure 5-(a)), and reaches the calculated Pt bulk value (2.82 Å) in the CUB morphology. The mean coordination number  $N_C(\text{Pt-Pt})$  (Figure 5-(b)), even if fluctuating, follows two regimes depending on the cluster geometry. It increases under H<sub>2</sub> pressure, in qualitative agreement with EXAFS analyses<sup>[13,14,35]</sup> (the absolute values found experimentally vary a lot as a function of the particle size). We assign this feature to the transition from a "raft like"<sup>[15]</sup> geometry to a CUB one, also corresponding to a gain in "ordering" thanks to hydrogen, in line with XAS observations.<sup>[35]</sup> Thus, controlling the evacuation of hydrogen after *in situ* reduction, before the XAS analysis, is of paramount importance; otherwise the Pt-Pt distances can be strongly overestimated. Our theoretical model accounts for these structural changes and provides thermodynamic data for an optimal evacuation procedure.

We can also improve the three-site model for H adsorption, proposed by Koningsberger et al.<sup>[11]</sup> on the basis of XANES analyses and calculations performed on a small Pt<sub>4</sub> model. This model states that top sites are preferred at very low coverage, then bridge (two-fold) and hollow (three-sites) sites at higher hydrogen pressure, then atop sites combined to two- or three-fold sites for the highest pressures. Figure 5-(c) depicts the number of top and bridge sites occupied on the most stable systems for a given hydrogen coverage. According to our model, top sites are indeed very abundant for low H/Pt ( $n = 1-6$ ) on the BP morphology, as compared to other modes. Bridge sites alone are found at H/Pt = 1.5-1.8 ( $n = 20-24$ ) on the CUB morphology. Then, for H/Pt values higher than 2 ( $n = 26-36$ ), top sites co-exist with the former bridge sites on CUB. We thus provide an interpretation of top-n-fold-atop sites population for 13 atoms particles, associated to the particle reconstruction as a response to the reductive medium.

The presence of H atoms at the metal/support interface, when the sample is reduced at "low" temperature (573K), was proposed as an explanation of the appearance in the EXAFS analysis of long Pt-O distances (2.66 Å), in contrast with "high" temperature reductions (723 K,  $d(\text{Pt-O}) = 2.25 \text{ \AA}$ ).<sup>[15]</sup> Our model first shows that Pt-Al distances near 2.5-2.6 Å (with similar contribution as Pt-O distances) cannot be excluded (figures 5-(a)-(b)) for the BP geometry. Then, the Pt-O and Pt-Al coordination numbers (figure 5-(b)) decrease as the hydrogen coverage increases, and vanish soon after the BP to CUB reconstruction at low temperature. So both Pt-Al distances and interfacial hydrogen found for CUB clusters can be responsible for the long metal-support distances.

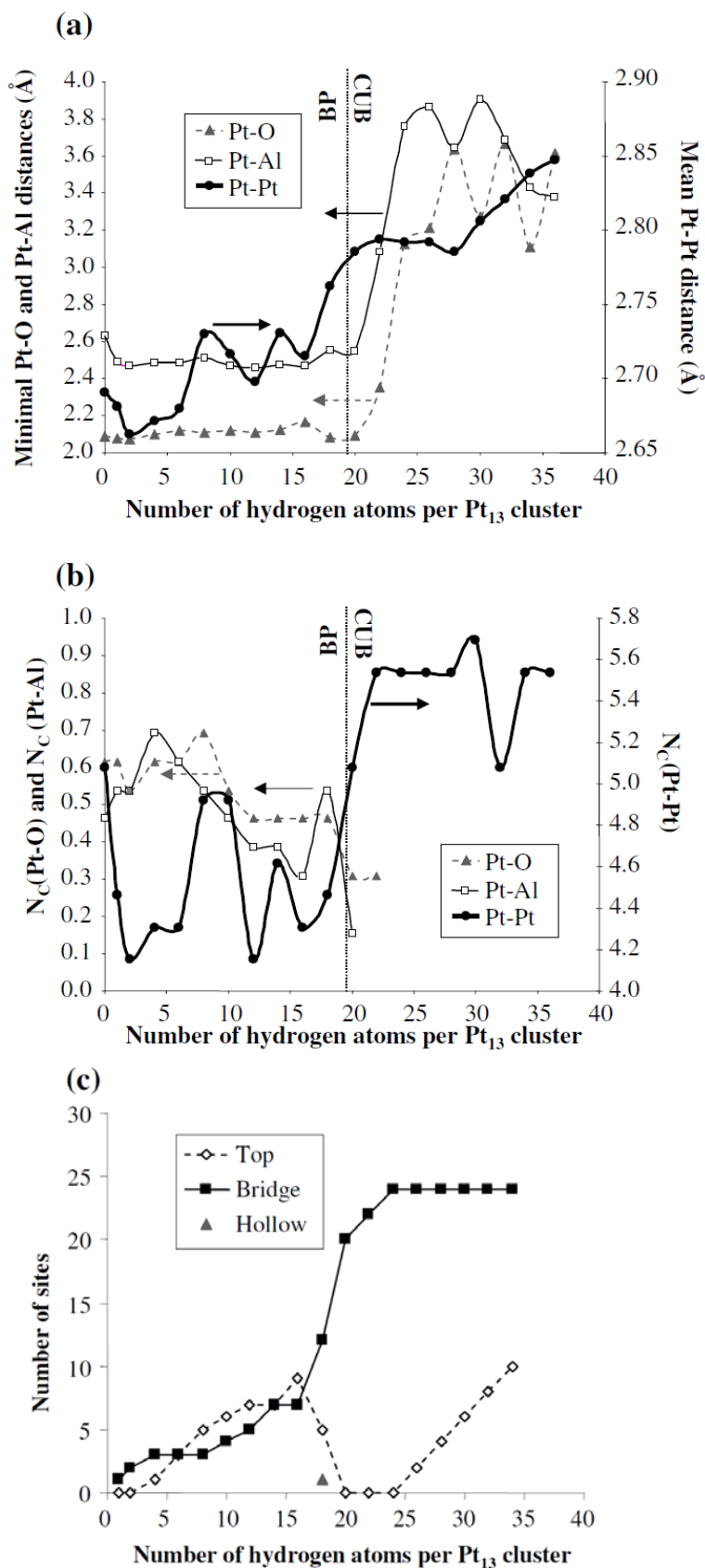


Figure 5. (a) Mean Pt-Pt distances (over Pt-Pt distances  $\leq 3$  Å), and minimal Pt-O and Pt-Al distances for Pt<sub>13</sub>-H<sub>n</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100). (b) Average Pt coordination numbers (for Pt-X distances  $\leq 3$  Å). (c) Number of top, bridge and hollow occupied sites. All data are drawn for the most stable cluster geometry for a given n value (the BP-CUB transition is represented by the dotted line).

## IV.B.4. Electronic properties of the system

Figure 6-(a) provides electrostatic charges obtained with a Bader analysis. In the absence of hydrogen, the  $\text{Pt}_{13}$  cluster is negatively charged, and receives electron density from the support, in agreement with XANES experiments.<sup>[16]</sup> In the BP structure, H atoms exhibit a weak hydride nature, the small negative charge decreasing with H coverage. After the BP to CUB transition, the  $\text{Pt}_{13}\text{-H}_n$  sub-system suddenly becomes almost neutral, due to the loss of metal-support interactions. The system acquires a stronger metal-hydride character, as seen from the sudden negative (respectively positive) charge on the  $\text{H}_n$  (respectively  $\text{Pt}_{13}$ ) fragment, the absolute value never exceeding +2.

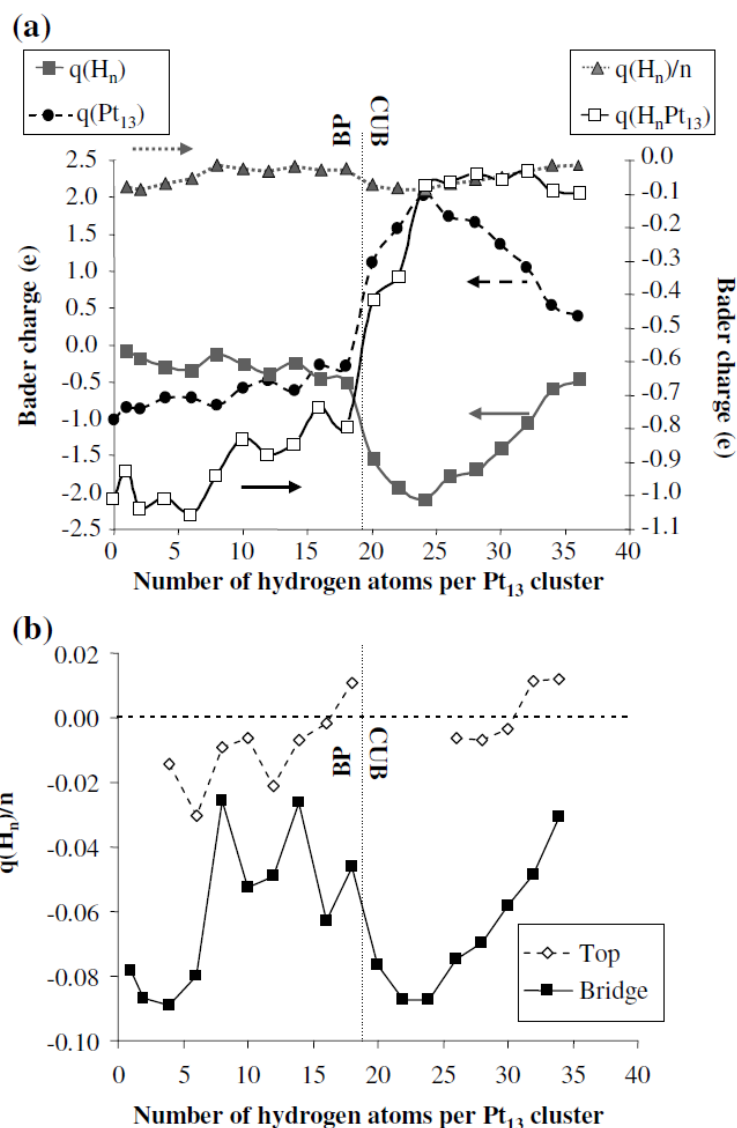
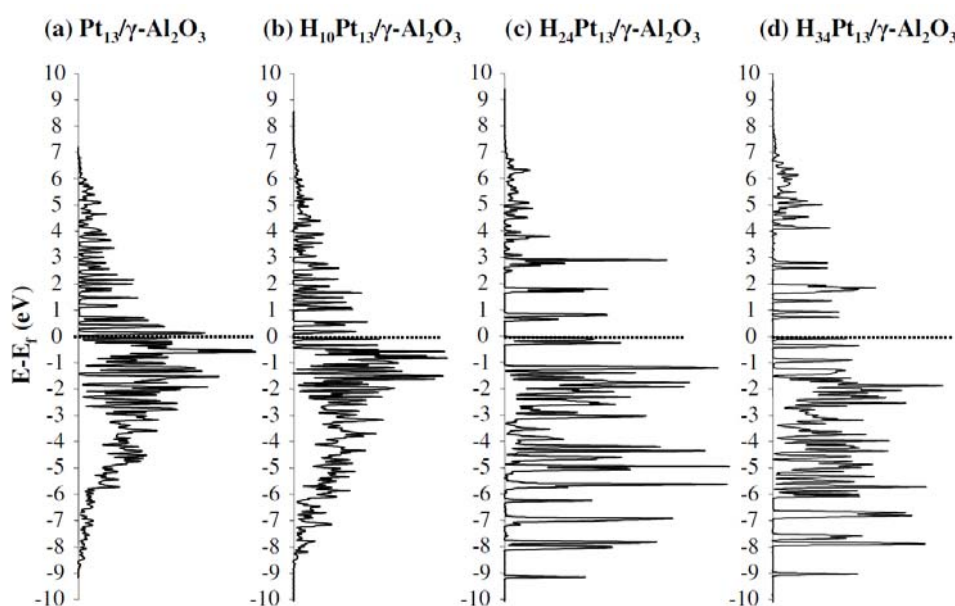


Figure 6. (a) Bader charge analysis of the  $\text{H}_n$  (total charge and mean charge per H atom),  $\text{Pt}_{13}$  and  $\text{Pt}_{13}\text{-H}_n$  subsystems. (b) Mean Bader charge per H atoms of the  $\text{H}_n$  subsystem for top and bridge sites. All data are drawn for the most stable cluster geometry for a given  $n$  value (the BP-CUB transition is represented by the dotted line).

H atoms adsorbed on bridge sites exhibit a more pronounced hydride character than those on top sites (figure 6-(b)), whatever the number of H atom adsorbed. This is likely due

to a more intense interaction with Pt atoms. Moreover, for the highest loading, it appears that the presence of occupied top sites limits the electron withdrawing power of occupied bridge sites, explaining the decrease observed in the calculated mean Bader charge of bridge sites between 8 to 18 and 26 to 34 adsorbed hydrogen atoms. Thus, H atoms are even more strongly negatively charged in the CUB morphology because they sit on bridge sites and thus induce stronger electronic transfer from the metal than top sites.

This trend is corroborated by the evolution of the density of Pt 5d valence states (DOS). Upon hydrogen loading, it reveals a shift of the 5d states towards the low energy values and the appearance of a small gap at the Fermi level associated with a more localized nature of the electronic states (Figure 7). To a certain extent, this trend is also consistent with the observations of recent inelastic X-ray scattering (RIXS) experiments.<sup>[17]</sup> This trend characterizes the partial loss of the metallic character of the cluster and confirms the previous Bader analysis, showing that the Pt atoms are becoming positively charged.



**Figure 7.** Density of states of the 5d-Pt valence states for relevant hydrogen coverage values of the supported clusters: (a) 0 H on BP, (b) 10 H on BP, (c) 24 H on CUB, (d) 34 H on CUB. The energy is referenced to the Fermi level.

In the reaction conditions of the reforming process (as already discussed in paragraph 2), where the BP structure is favored with  $n = 6-18$ , the hydride nature of H atoms is weak and the charge of Pt atoms slightly negative. In addition, Figure 7 (b) reveals that the occupancy of the 5d-Pt valence states close to the Fermi level remains significant which is certainly in favor of a high intrinsic reactivity of the metallic sites.

## IV.C. Conclusion

DFT calculations coupled with thermodynamics hence provide an original molecular model of small platinum particles dispersed on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as a function of the temperature and the hydrogen pressure. Small Pt clusters are subject to a strong structural reconstruction under  $\text{H}_2$  pressure resulting from two competitive ligand effects: one induced by the alumina support and one induced by hydrogen. The cuboctahedron structure is stabilized by the formation of a

surface metal hydride of local stoichiometry  $\text{PtH}_3$ , hence explaining why the H/Pt ratio largely exceeds 1 even at high hydrogen pressure / low temperature. In that case, the platinum atoms loose part of their metallic character. This model sheds light on a wide set of experimental questions, and provides a deeper understanding of the reactivity of highly dispersed metallic particles used in reductive environment. In the case of catalytic reforming conditions, the biplanar structure with moderate H/Pt ratio is stabilized: the platinum site keeps its metallic character. The study generally shows that the structure and surface nature of small metal particles can be strongly modified under pressure of reactants, with important implications in catalysis but also in the hydrogen storage capabilities of such clusters.

## IV.D. Methods

Periodic DFT calculations were carried out with the PW91<sup>[36]</sup> exchange-correlation functional, and an expansion of one electron states on a plane wave basis set, as implemented in VASP 4.6.<sup>[37]</sup> Spin polarization was included, with the interpolation formula of Vosko, Wilk and Nusair.<sup>[38]</sup> The PAW<sup>[39]</sup> method was used to describe the core and valence electron interactions, with a plane wave cut-off energy of 400 eV. Partial occupancies were determined by a Gaussian smearing with a width of 0.02 eV. Systems modelling the supported clusters were described with a  $16.71 \times 16.79 \text{ \AA}^2$  surface cell and energies calculated at the  $\Gamma$  point. Periodic slabs consist of four alumina layers separated by a vacuum thickness corresponding to more than two equivalent empty layers. Platinum clusters were adsorbed only on one-side of the slab and a dipolar correction following the axis perpendicular to the ionic surface was applied. Structures were optimized until atomic forces were lower than  $0.05 \text{ eV/\AA}$ . For Density of States calculations (DOS), the wavefunction is projected onto spherical harmonics in a sphere around each ion of a specified Wigner Seitz radius (Al:  $1.089 \text{ \AA}$ , O:  $1.485 \text{ \AA}$ , Pt:  $1.695 \text{ \AA}$  and H:  $0.714 \text{ \AA}$ ). Aluminum and oxygen Wigner Seitz radii were optimized on the bare alumina slab, then the platinum Wigner Seitz radius was optimized on the bare  $\text{Pt}_{13}$  cluster supported on alumina model. Finally, the hydrogen Wigner Seitz radius was optimized on the  $\text{H}_4\text{Pt}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  system (BP morphology). Atomic charges were calculated with the Bader charge analysis.<sup>[40]</sup> Velocity scaled molecular dynamics was used to optimize the adsorption sites configurations of hydrogen atoms. The thermodynamic model used for establishing the relative stability of  $\text{Pt}_{13}\text{-nH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as a function of the temperature and  $P(\text{H}_2)$  is given by the following equations:

$$\Delta_r G = \frac{n}{2} \Delta_{\text{ads}} U - \frac{n}{2} \left( \mu_{\text{H}_2} - h_{\text{H}_2}^{0\text{K}} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \right) \quad (1)$$

$$\frac{n}{2} \Delta_{\text{ads}} U = U_{\text{Pt}_{13}\text{-H}_n/\text{Al}_2\text{O}_3}^{0\text{K}} - U_{\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3}^{0\text{K}} - \frac{n}{2} E_{\text{H}_2}^{0\text{K}} \quad (2)$$

$\Delta_{\text{ads}} U$  is the mean adsorption energy of  $n/2 \text{ H}_2$  molecules (or  $n \text{ H}$  atoms). A similar approach was applied to Pt(111) and Pt(100) surfaces. The typical incertitude for transition temperatures obtained by this method is  $\sim 100 \text{ K}$ . More specific details are given in Supplementary Materials.



## References

- [1] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 511-522; C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231-325; H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 271-299; A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688-1691; F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2190-2209.
- [2] A. Chen, P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3767-3804.
- [3] G. A. Somorjai, H. Frei, J. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16589-16605; E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, A. Baiker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12358-12367.
- [4] J. H. Sinfelt, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, E. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley, Weinheim, **1997**, pp. 1939-1955.
- [5] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1549-1551.
- [6] R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catal. Today* **1999**, *51*, 351-360.
- [7] P. D. Nellist, S. J. Pennycook, *Science* **1996**, *274*, 413-415.
- [8] Y. Ji, A. M. J. van der Eerden, V. Koot, P. J. Kooyman, J. D. Meeldijk, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2005**, *234*, 376-384.
- [9] M. Klimenkov, S. A. Nepijko, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1997**, *391*, 27-36; A. K. Santra, D. W. Goodman, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, R31-R62; M. Sterrer, T. Risse, L. Giordano, M. Heyde, N. Nuilius, H. P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8703-8706.
- [10] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2009-2010; J. Lynch, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **2002**, *57*, 281-305.
- [11] M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1530-1540.
- [12] D. J. O'Rear, D. G. Löffler, M. Boudart, *J. Catal.* **1990**, *121*, 131-140.
- [13] E. Bus, J. T. Miller, A. J. Kropf, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3248-3258.
- [14] E. Bus, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2894-2902.
- [15] M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1996**, *163*, 294-305.
- [16] J. H. Kang, L. D. Menard, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12068-12069.
- [17] J. Singh, R. C. Nelson, B. C. Vicente, S. L. Scott, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5668-5677.
- [18] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J. L. Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, in *Handbook of Porous Solids* (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [19] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1-5; M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54-68.
- [20] C. H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2010**, *274*, 99-110.
- [21] C. H. Hu, C. Chizallet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195416.
- [22] R. A. Olsen, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 11155-11163; G. W. Watson, R. P. K. Wells, D. J. Willock, G. J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4889-4894.
- [23] L. L. Wang, D. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3658-3664.



- [24] C. Zhou, S. Yao, J. Wu, L. Chen, R. C. Forrey, H. Cheng, *J. Comput. Th. Nanosci.* **2009**, *6*, 1320-1327.
- [25] M. Cabié, S. Giorgio, C. R. Henry, M. Rosa Axet, K. Philippot, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2160-2163.
- [26] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3563-3567.
- [27] J. T. Miller, B. L. Meyers, F. S. Modica, G. S. Lane, M. Vaarkamp, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1993**, *143*, 395-408.
- [28] R. Kramer, M. Andre, *J. Catal.* **1979**, *58*, 287-295.
- [29] C. Arrouvel, H. Toulhoat, M. Breyse, P. Raybaud, *J. Catal.* **2004**, *226*, 260-272.
- [30] P. J. Levy, M. Primet, *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 263-276.
- [31] A. Rochefort, F. Le Peltier, J. P. Boitiaux, *J. Catal.* **1992**, *138*, 482-490.
- [32] B. J. Kip, F. B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.* **1987**, *105*, 26-38.
- [33] M. Boudart, *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 27-38.
- [34] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, *J. Catal.* **2010**, *272*, 275-286.
- [35] S. I. Sanchez, L. D. Menard, A. Bram, J. H. Kang, M. W. Small, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7040-7054.
- [36] J. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [37] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251-14269; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **1996**, *6*, 15-50.
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [39] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- [40] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson, *Comput. Mat. Sci.* **2006**, *36*, 354-360; E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 899-908.

## Supplementary Materials

### S1. Investigation of the stability of the $\text{Pt}_{13}\text{-H}_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100) system: molecular dynamic approach

Velocity scaled molecular dynamics (MD) was used to optimize hydrogen atoms adsorption sites configurations for H coverage between 2 to 20 H atoms adsorbed on  $\text{Pt}_{13}$ -BP clusters. Velocities are scaled each step to the chosen temperature. The DFT calculation accuracy was decreased to limit computational cost. In particular a cut-off energy of 300 eV was used. As a configuration exploration tool, a MD time step of 5 fs was used and the hydrogen atomic weight was increased to 10 g/mol to limit the description of Pt-H vibrations. Atoms from the support (aluminum and oxygen) were kept fixed. The energetically most stable geometries from MD (pink circles in Figure S1.1) were quenched by 0 K geometry optimization with usual accuracy (see the "Methods" section in the manuscript) and the most stable quenched structures are assumed to give the best estimate of the most energetically favorable configurations for each explored coverage value.

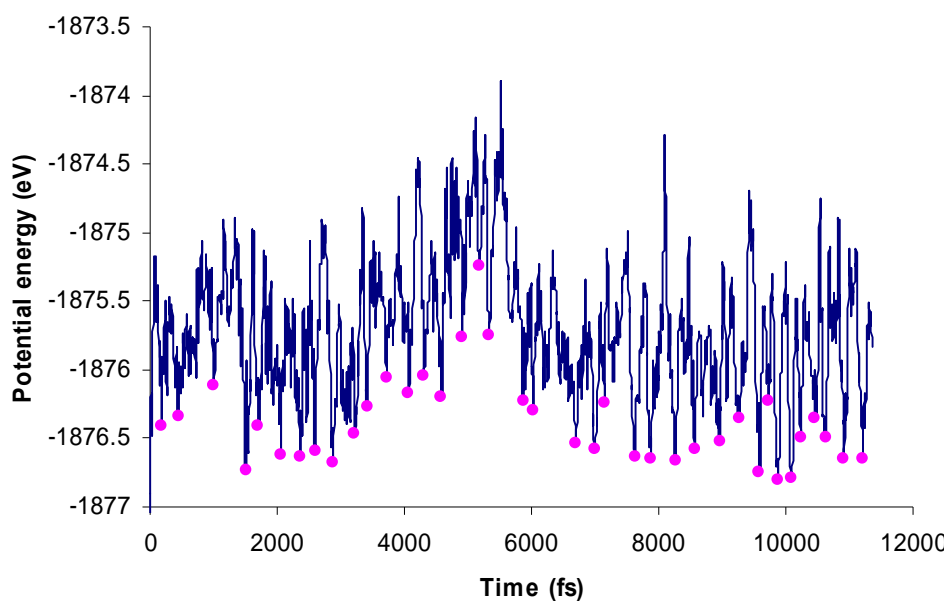
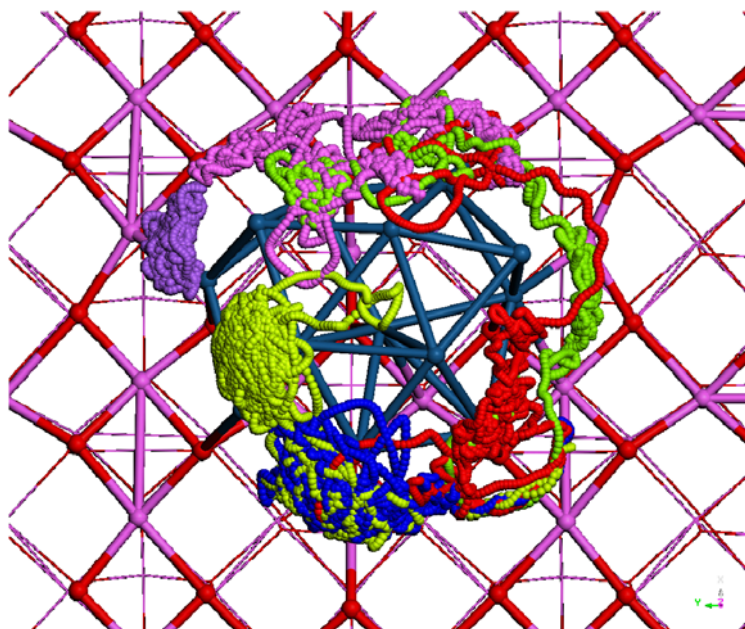


Figure S1.1: Evolution of the potential energy during MD of the  $\text{Pt}_{13}\text{-BP-H}_6$  cluster supported on  $\gamma$ -alumina as function of time (Al, O and Pt atoms were kept fixed). Pink circles are the local minima corresponding to configurations which were quenched in order to get the most stable system for this H coverage.

In a first approach, only H atoms were allowed to move in order to explore the H adsorption configuration space on the  $\text{Pt}_{13}$  cluster and to identify the most stable adsorption configurations. A temperature of 1200 K was applied. The trajectories of the hydrogen atoms are reported in figure S1.2 in the case of the adsorption of 6 hydrogen atoms. Most atoms explored several adsorption sites on the cluster.

Following the observation that important modifications of Pt<sub>13</sub> cluster occur at H coverage higher than 14, a second approach allowing Pt and H atoms to move was performed for systems including 14 to 20 H adsorbed atoms, starting from the most stable configurations from the first MD, with a temperature of 800 K. Thus cluster configurations were optimized and adsorption energies refined by MD are reported in figure S3.1 of Supplementary Materials S3.



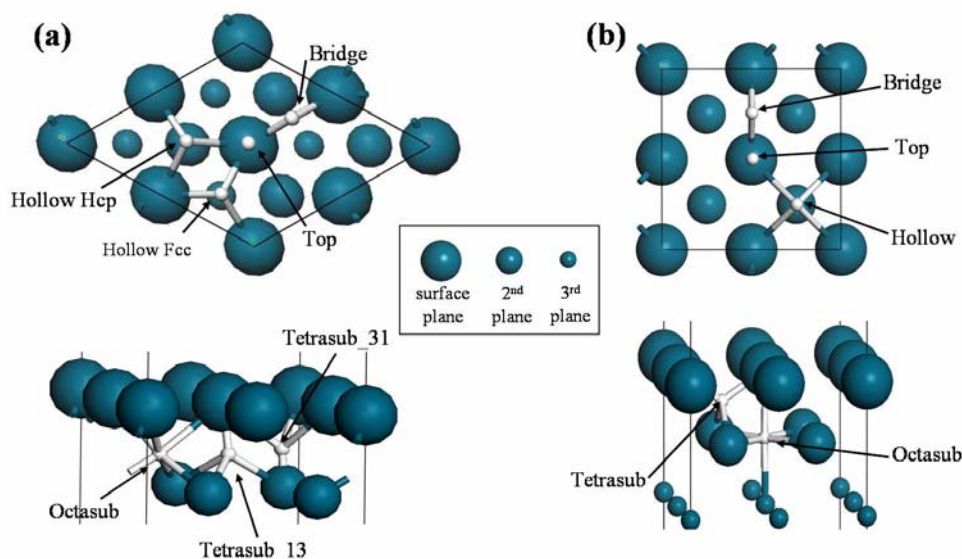
**Figure S1.2.** Trajectory of the 6 hydrogen atoms adsorbed of the BP cluster supported on  $\gamma$ -alumina, throughout the velocity scaled MD simulation at 1200 K. In this MD run (long of about 11400 fs), only the H atoms were allowed to move.

MD simulations with the same level of theory were used during the H atoms adsorption study on the cuboctahedral (CUB) morphology. H coverage between 14 and 20 H were explored by MD in order to optimize their adsorption sites and the configurations of Pt atoms. Adsorption energies and mean adsorption energies of the most stable geometries including MD refining are reported in Supplementary Materials S3 for both morphologies.

## S2. Simulation of hydrogen adsorption on Pt(111) and Pt(100)

Pt(111) and Pt(100) surfaces were modeled by periodic slabs made of  $2 \times 2$  and  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  surface multiplicities respectively. The systems consist in five layer slabs, where the two lower ones are frozen and the three upper relaxed. The vacuum layer is of 20 Å. A dipolar correction following the axis perpendicular to the surface was applied. The sampling of the Brillouin zone was achieved with a K-points mesh of  $8 \times 8 \times 1$  and  $7 \times 7 \times 1$  for the Pt(111) and Pt(100) surfaces respectively. Methfessel-Paxton smearing<sup>1</sup> ( $\sigma = 0.1$  eV) was applied. Geometries were relaxed until residual forces on atoms were lower than  $0.02$  eV.Å<sup>-1</sup>.

Various adsorption sites for hydrogen atoms were investigated: top, bridge and hollow sites (hcp or fcc in the case of the Pt(111) surface), as well as octahedral and tetrahedral subsurface sites. Their location and the terminology used is given in figure S2.1. Dissociation of H<sub>2</sub> on such surfaces being non-activated,<sup>2</sup> only dissociated states are systematically considered. The hydrogen coverage was varied from 0 to 2 ML, by steps of 0.25 ML (1ML being defined as the coverage at which  $H/Pt_{\text{surf}} = 1$ ). This corresponds to  $\theta_H = 0 - 25.7$  H.nm<sup>-2</sup> for Pt(111) and  $\theta_H = 0 - 28.2$  H.nm<sup>-2</sup> for Pt(100).



**Figure S2.1. (a) Pt(111) and (b) Pt(100) surface models, with adsorption positions of H atoms (upper part: surface sites, lower part: sub-surface sites).**

The relative stability of the hydrogen adsorption modes is established thanks to the calculation of mean adsorption energy of H<sub>2</sub> defined in eq. S2.1, where  $U_{nH-Pt_{\text{surf}}}$ ,  $U_{Pt_{\text{surf}}}$  and  $U_{H_2}$  are the energies of the platinum surface with  $nH$  atoms adsorbed, of the bare platinum surface, and of the isolated H<sub>2</sub> molecule, respectively.

$$\Delta_{\text{ads}} U = \frac{U_{nHPt_{\text{surf}}} - U_{Pt_{\text{surf}}} - \frac{n}{2} U_{H_2}}{n/2} \quad \text{Eq. S2.1}$$

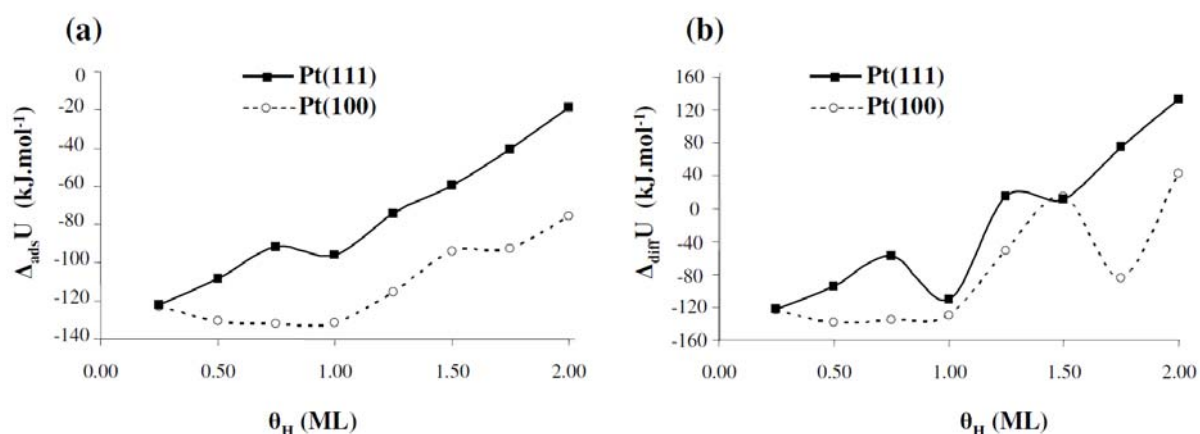
<sup>1</sup> M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616.

<sup>2</sup> R. A. Olsen, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 11155.

The incremental stability provided by increasing the hydrogen coverage is quantified by the differential adsorption energy defined by eq. S2.2.

$$\Delta_{\text{diff}}U = 2 \left( U_{\text{nHPt}_{\text{surf}}} - U_{(\text{n}-1)\text{HPt}_{\text{surf}}} - \frac{1}{2} U_{\text{H}_2} \right) \quad \text{Eq. S2.2}$$

Note that these definitions of energetic components,  $\Delta_{\text{ads}}U$  and  $\Delta_{\text{diff}}U$ , can be easily extended to the  $\text{Pt}_{13}$  clusters supported on alumina by replacing  $\text{Pt}_{\text{surf}}$  by  $\text{Pt}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3$  in the previous equations (see also Supplementary Materials S3).



**Figure S2.2.** Adsorption energies and differential adsorption energies of H<sub>2</sub> molecules on Pt(111) (squares, bold lines) and Pt(100) (circles, dotted lines). 1ML = 14.5 H.nm<sup>-2</sup> for Pt(111) and 12.6 H.nm<sup>-2</sup> for Pt(100).

For each hydrogen coverage value investigated,  $\Delta_{\text{ads}}U$  and  $\Delta_{\text{diff}}U$  values of the most stable adsorption configurations, are given in figure S2.2. Fcc hollow and top sites are competitive on Pt (111) for a hydrogen coverage  $\theta_{\text{H}} = 0.25$  ML (i.e. one H atom for four Pt surface atoms, equivalent on this surface to  $\theta_{\text{H}} = 3.6$  H.nm<sup>-2</sup>), in agreement with the literature.<sup>3</sup> Bridge sites are preferred on Pt (100), also in agreement with the literature.<sup>4</sup> On Pt(111), increasing the hydrogen coverage up to 1ML leads to the full saturation of the top or the hollow Fcc sites ( $\Delta_{\text{ads}}U \sim -100$  kJ.mol<sup>-1</sup>), and to their coexistence up to 2ML ( $\Delta_{\text{ads}}U \sim -10$  to  $-40$  kJ.mol<sup>-1</sup> but positive  $\Delta_{\text{diff}}U$  values between 1 and 2 ML). On Pt(100), 1ML corresponds to the filling of half of the bridge sites ( $\Delta_{\text{ads}}U$  and  $\Delta_{\text{diff}}U \sim -130$  kJ.mol<sup>-1</sup> between 0 and 1 ML), 2ML to all bridge sites occupied by H atoms ( $\Delta_{\text{ads}}U \sim -80$  kJ.mol<sup>-1</sup> between 1 and 2 ML, positive  $\Delta_{\text{diff}}U$  values starting from 2ML). The energetic features of those extended surfaces was inserted in a thermodynamic model (see supplementary materials S5), providing the phase diagrams depicted in Figures 4-(b) and (c) in the manuscript. The higher affinity for hydrogen of Pt(100) as compared to Pt(111) appears, especially at high  $P(\text{H}_2)$  and low temperatures, where the (100) surface is covered by nearly twice as more hydrogen atoms per surface Pt atom than the (111) surface.

<sup>3</sup> R. A. Olsen, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 11155; G. W. Watson, R. P. K. Wells, D. J. Willock, G. J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4889.

<sup>4</sup> L. L. Wang, D. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3658.

### S3. Energetic data for hydrogen adsorption on the Pt<sub>13</sub>-H<sub>n</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) system

$\Delta_{\text{ads}}U$  and  $\Delta_{\text{diff}}U$ , as defined in equations S2.1 and S2.2 of Supplementary Materials S2 for the platinum surface were also calculated for the supported clusters. Figure S3.1 reports cumulated adsorption energies and differential adsorption energies calculated thanks to the investigation of H adsorption on the supported Pt<sub>13</sub> cluster with the BP geometry. Except two cases, the differential adsorption energy remains negative up to 40 adsorbed hydrogen atoms. Table S3.1 also reports the values of the effective adsorption energies, using as a reference the BP supported cluster in each case, defined as follows:

$$\Delta_{\text{eff}}U_{\text{nHPt}_{13}(\text{X})/\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{U_{\text{nHPt}_{13}(\text{X})/\text{Al}_2\text{O}_3} - U_{0\text{HPt}_{13}(\text{BP})/\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{n}{2}U_{\text{H}_2}}{n/2} \quad \text{Eq. S3.1}$$

$U_{\text{nHPt}_{13}(\text{X})/\text{Al}_2\text{O}_3}$  is the energy of the hydrogenated supported cluster either with the BP or the CUB morphology (X = BP or CUB).  $U_{0\text{HPt}_{13}(\text{BP})/\text{Al}_2\text{O}_3}$  is the energy of the BP supported cluster, without any adsorbed hydrogen atom.  $\Delta_{\text{eff}}U_{\text{nHPt}_{13}(\text{X})/\text{Al}_2\text{O}_3}$  can be directly compared to the values reported in Supplementary materials S2 for the ideal surfaces. It illustrates the different energetics with respect to hydrogen adsorption between supported clusters and Pt ideal surfaces. This result explains why the small Pt<sub>13</sub> clusters contains up to 3 H / Pt, whereas Pt surfaces do not exceed 1.0 or 1.75 ML.

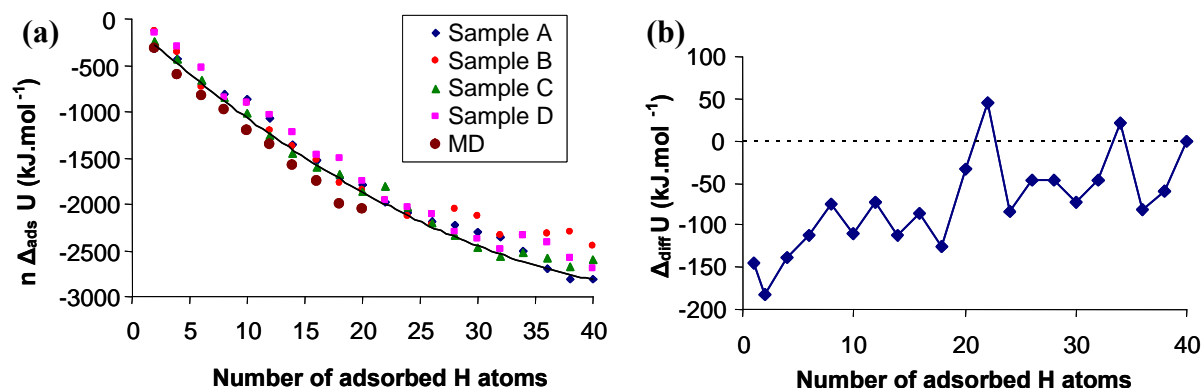


Figure S3.1: (a) Evolution of the adsorption energy of H<sub>2</sub> ( $n\Delta_{\text{ads}}U$ ) as a function of the number of hydrogen atoms adsorbed on Pt<sub>13</sub> cluster for the BP morphology. Samples A, B, C and D were obtained by a static study and MD result from molecular dynamics approach. (b) Evolution of the differential adsorption energy as function of the number of H atoms adsorbed on Pt<sub>13</sub> cluster for the BP morphology (for the most stable configurations found at a given H coverage). The positive value observed for 22 H atoms adsorbed comes from the fact that the 22 H system was not refined by MD simulation.

Table S3.1. Effective adsorption energy of H<sub>2</sub> on supported BP and CUB Pt<sub>13</sub> clusters (- means that the values was not calculated).

Number of adsorbed H atoms	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
$\Delta_{\text{eff}}U$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-144	-164	-151	-139	-123	-120	-113	-113	-109	-111	-103	-90	-89	-86	-83	-83	-80	-74	-75	-74	-70
	CUB	-	-	-	-51	-86	-86	-95	-108	-106	-100	-107	-102	-102	-100	-99	-98	-95	-91	-	-76

## S4. Quantum Molecular Dynamic of isolated hydrogenated Pt<sub>13</sub> cluster

We investigated the stability of isolated BP clusters containing 24 hydrogen atoms by MD simulation (800 K, in a 20 Å<sup>3</sup> supercell, Figure 2). The starting geometry was the most stable deformed BP system covered by 24 H atoms found during the exploration on the (100) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. After 25 ps of MD simulation, the starting deformed BP geometry evolves to a CUB (Figure 2-(d)) which is the most stable geometry found by MD. The evolution of the Pt coordination number during MD indicates an overall increase from 3.4 to 4.6 as illustrated in Figure S4.1. The stability of the isolated hydrogenated CUB explains how we found the stability of CUB cluster supported on the (100) dehydrated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface, when the support-metal interaction is weak.

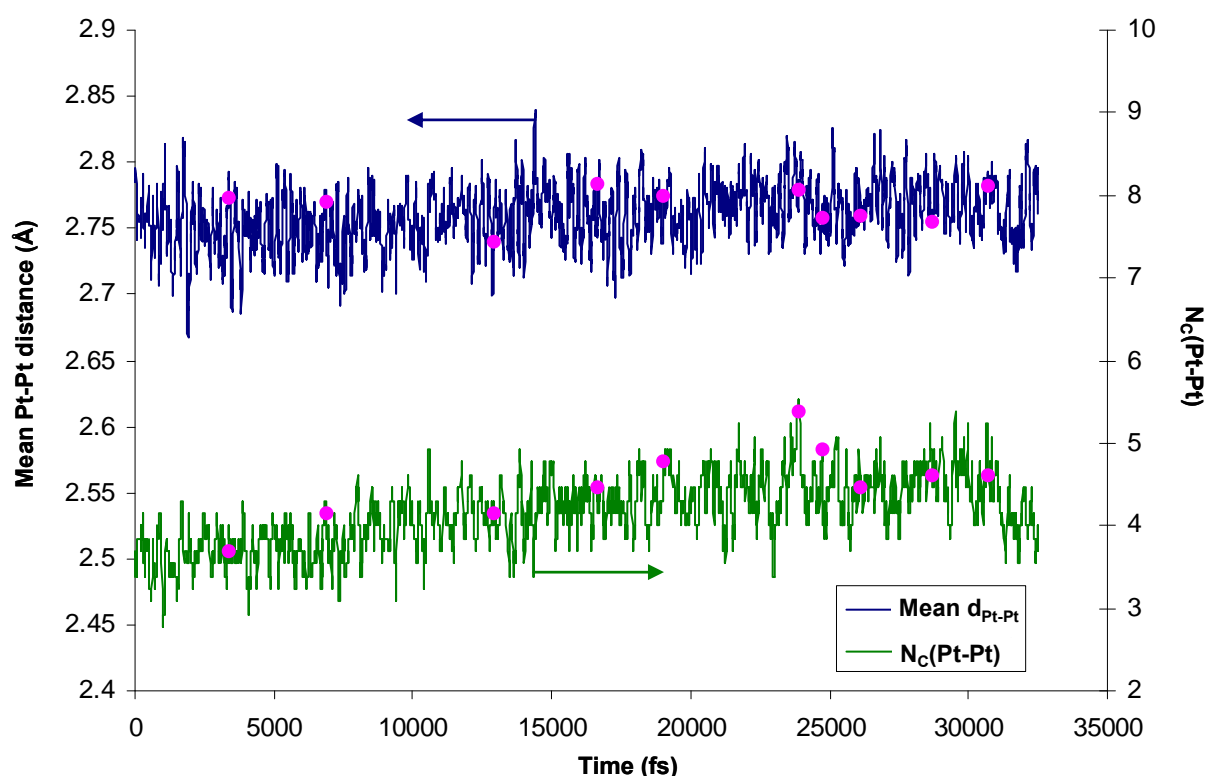


Figure S4.1: Evolution of the mean Pt-Pt distance and of the coordination number per Pt atom during MD (only Pt-Pt distances lower than 3 Å were considered). Pink circles are the values of the local energy minima described in Figure 2 in the manuscript.



## S5. Thermodynamic model

A thermodynamic model was constructed to compare the Gibbs free energy of adsorption,  $\Delta_r G$ , for each hydrogen coverage value:

$$\Delta_r G = \frac{n}{2} \Delta_{\text{ads}} U - \frac{\theta_H S}{2N_A} \left( \mu_{\text{H}_2}^0 - h_{\text{H}_2}^{0\text{K}} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right) \quad \text{Eq. S5.1.}$$

$\theta_H$  is the hydrogen coverage,  $S$  the alumina surface in the cell,  $N_A$  the Avogadro constant,  $\mu_{\text{H}_2}^0$  the standard chemical potential of hydrogen,  $h_{\text{H}_2}^{0\text{K}}$  the hydrogen molar enthalpy at 0 K.  $\mu_{\text{H}_2}^0$  and  $h_{\text{H}_2}^{0\text{K}}$  were calculated with the Dmol<sup>3</sup> program (Accelrys), at the GGA-PW91 level, with the DNP basis set.

$\Delta_r G$  thus directly depends on the chemical potential of hydrogen including both entropic loss and adsorption energy gain during adsorption. The thermodynamically stable composition of the system in equilibrium with a reactive atmosphere described by its hydrogen partial pressure can be thus determined.

Figures S5.1 and S5.2 plot the evolution of  $\Delta_r G$  as a function of temperature for several H coverages for hydrogen partial pressure of 5 bars for BP and CUB morphologies respectively. The lower  $\Delta_r G$ , the more stable the system at the given H coverage is. Stability domains are given by the lower envelope of  $\Delta_r G$  of Figure S5.1, which is reported in Figure S5.2 (red curve) in order to compare the relative stability between BP and CUB morphologies. Figure 4-(a) in the article was thus built by taking into account continuous H coverage and a 10 kJ.mol<sup>-1</sup> uncertainty in stability domains for hydrogen partial pressures varying between 10<sup>-10</sup> and 100 bars and temperature between 0 and 1000 K.

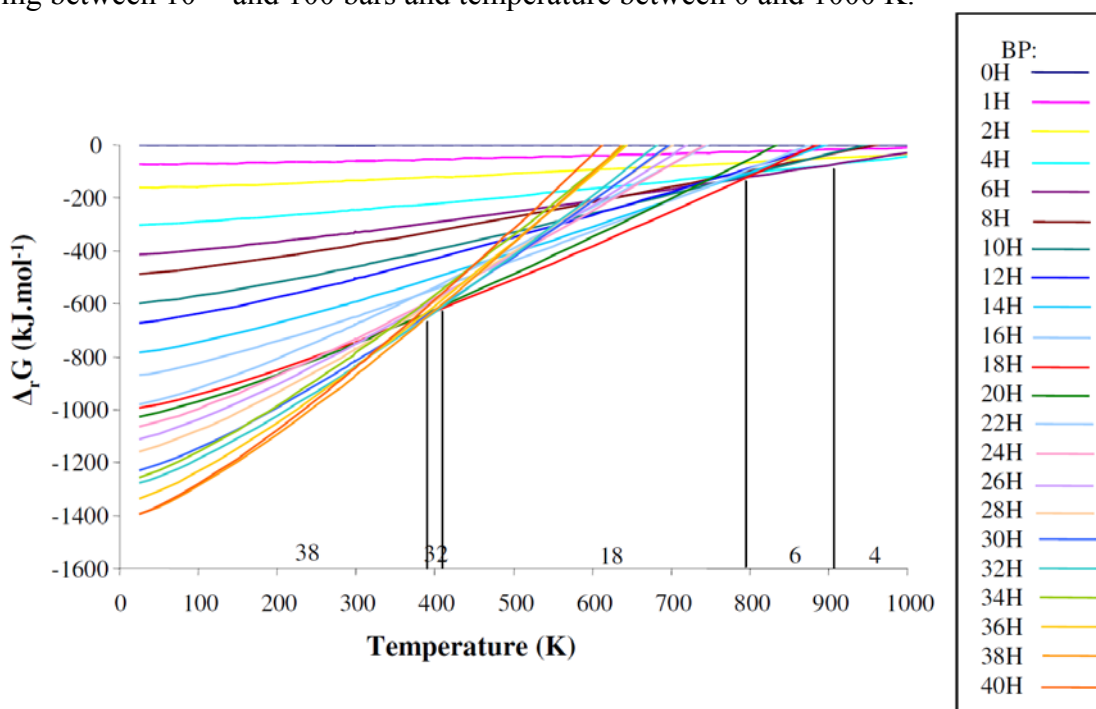


Figure S5.1: Evolution of  $\Delta_r G$  as a function of the temperature under a hydrogen partial pressure of 5 bars for the BP morphology. Stability domains are given in the corresponding zone, as well as the number of H atoms adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster.



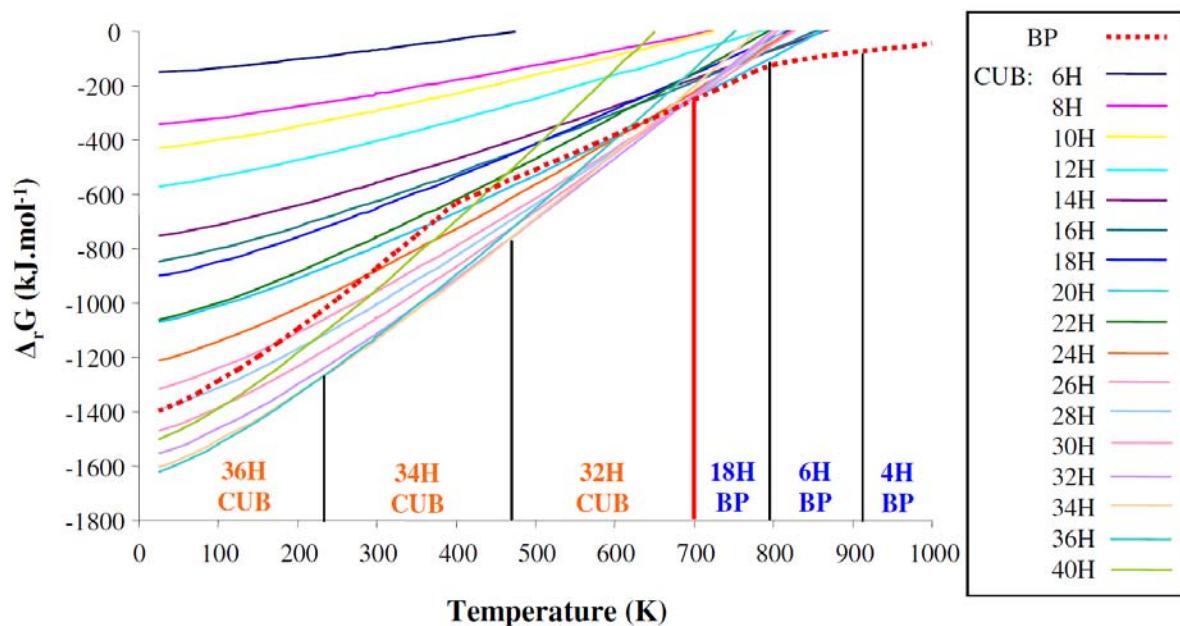


Figure S5.2: Evolution of  $\Delta_r G$  as a function of the temperature under a hydrogen partial pressure of 5 bars for the CUB morphology. The lower envelope from Figure S5.1 (BP morphology) is plotted in red. Stability domains are given in the corresponding zone, as well as the number of H atoms adsorbed on the  $\text{Pt}_{13}$  cluster.

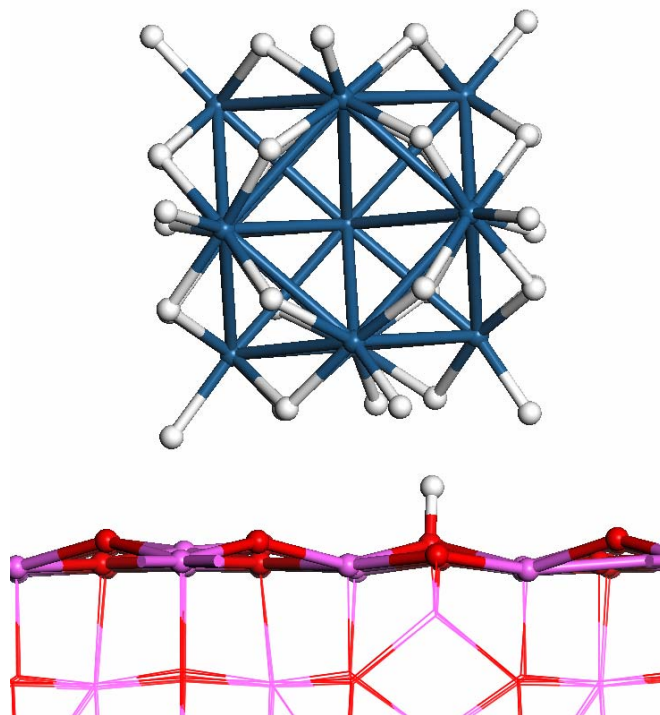
**S6. Hydrogen spillover for  $n = 36$** 

Figure S6.1. More stable structure for  $n = 36$  (CUB morphology, same colours as in the manuscript, figure 1). One hydrogen atom spontaneously migrates from the metallic cluster to the support.







CHAPITRE V - IMPACT DE L'HYDROGÈNE SUR LA  
DISSOCIATION DE L'ETHANE SUR L'AGRÉGAT Pt<sub>13</sub>  
SUPPORTÉ SUR ALUMINE- $\gamma$



À la lumière de la littérature détaillée au chapitre I, le dihydrogène apparaît comme une molécule clef pour la réactivité des catalyseurs métalliques hyper-dispersés sur support oxyde notamment en reformage catalytique. Son impact sur la structure ainsi que sur les propriétés électroniques des catalyseurs à base de platine sur alumine démontré au cours du chapitre IV motive l'étude de son impact sur la réactivité des hydrocarbures (notés ultérieurement HC).

À partir des travaux sur le modèle Pt<sub>13</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentés au chapitre IV, l'étude de l'impact de l'hydrogène sur l'interaction d'un hydrocarbure modèle (éthane) avec l'agrégat métallique a été engagée. Les produits des réactions de rupture de liaisons C-H et C-C sont modélisés. La stabilité relative des espèces partiellement déshydrogénées correspondantes (notée C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> avec x = 1 ou 2 et 0 ≤ y ≤ 5) est évaluée en fonction du taux de recouvrement en hydrogène de la particule. La construction d'un modèle thermodynamique à partir des calculs ab initio permet de comparer l'effet des conditions de température et de pressions partielles d'hydrogène et d'éthane sur la stabilité des intermédiaires carbonées. Trois conditions réactionnelles sont étudiées en détails, où le rapport  $J = P(\text{H}_2) / P(\text{C}_2\text{H}_6)$  varie entre 0.01 et 100.

Ce chapitre reprend le texte d'un projet de publication, et est donc rédigé en anglais.

## V.A. Introduction

The transformation of hydrocarbons (HC) in industrial processes brings into operation transition metal catalysts, key point in the petroleum industry. Highly dispersed platinum (Pt) nanoparticles supported on  $\gamma$ -alumina is a very versatile catalyst notably used in catalytic reforming process in oil refinery<sup>[1]</sup>. In numerous chemical reactions, a hydrogen partial pressure is present in the reactive medium (either because H<sub>2</sub> is produced during the reaction, or because it is introduced at purpose) in addition to the hydrocarbon pressure. Hence understanding the interplay between gaseous species (hydrogen and hydrocarbons), metallic nanoparticles and the support is of crucial interest for the prediction of the catalytic reactivity.

Pt catalysts are well known for their capacity to activate HC by the breaking of C-H bonds<sup>[1,2]</sup>. However C-C bonds can also be activated leading to the formation of carbonaceous deposits on the active phase, precursor for coking<sup>[1,2]</sup>. On the other hand, the excess of hydrogen is responsible of the hydrogenolysis activity of the catalysts. This side reaction produces light HC (methane, ethane) and decreases the yields of industrial processes. The equilibrium between these two extremes is optimized in many industrial process by the control of the ratio of partial pressure of hydrogen and hydrocarbons.

Experimental studies based on EXAFS/XANES<sup>[3-5]</sup> analysis allow a detailed description of the evolution of the metallic cluster size of highly dispersed catalyst in reactive conditions but is insufficient to describe the reactivity of the catalyst at the atomic scale. The help of infra-red (IR) spectrometry<sup>[6-9]</sup> and low energy electron diffraction (LEED)<sup>[10-12]</sup> allow one to identify the coordination of adsorbed species and in some extend to reveal information on the intermediates at stake in the reaction on extended surfaces. Transformation of small hydrocarbons (ethane, propane and butane) on Pt extended surfaces has been used as simple model systems to study their reactivity in experimental<sup>[6-17]</sup> and theoretical<sup>[6-17]</sup> works. Reactivity of hydrocarbons on supported metal has been investigated as well both experimentally<sup>[3-5,18-20]</sup> and theoretically<sup>[19,21-23]</sup>. These latter works demonstrated the relative



stability and reactivity of HC on bare extended surfaces and clusters of Pt. Notably, they revealed the high stability of alkylidyne species H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>C (i = 0-3) adsorbed on the metal and identified several intermediates which may be involved in the C-C bond breaking. However to our knowledge, no study on nanometric clusters took into account the impact of the support. Neither the investigation of the impact of H pressure on the reactivity were undertaken with the exception of Ir<sub>4</sub> supported cluster<sup>[24]</sup>.

To better describe and understand the impact of hydrogen in the catalytic reactions, we report here the adsorption of a variety of intermediates likely formed upon adsorption of ethane on supported Pt<sub>13</sub> clusters at variables hydrogen coverages. These species can be noted C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (x = 1 or 2 and 0 ≤ y ≤ 5) and are expected to be issued from C-H and C-C bonds breaking. In a previous work, a model of highly dispersed Pt catalyst was built based on a Pt<sub>13</sub> cluster supported on the dehydrated (100)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface<sup>[25]</sup>. We investigated the impact of hydrogen on the supported nanoparticle<sup>[26]</sup> and demonstrated the flexibility and the sensitivity of the metallic phase to the reductive environment. In the absence of hydrogen, Pt<sub>13</sub> clusters supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preferentially lie in a biplanar (BP) morphology due to strong interaction with the support. The increase of hydrogen coverage above 1.4 H/Pt induces a reconstruction of the BP to a cuboctahedral (CUB) morphology. We thus demonstrated that hydrogen modifies both morphology and electronic distribution<sup>[26]</sup>. The present work thus takes into account the effect of the support on the morphology as well as the impact of reaction conditions (via J the ratio of hydrogen and ethane pressures, J = P(H<sub>2</sub>)/P(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)) on the adsorption of carbonaceous species on Pt nanoclusters.

In the first part, the geometric and energetic description of the adsorbed species on supported bare Pt<sub>13</sub> cluster will be detailed and compared with previous experimental and theoretical works. The use of a thermodynamic model allows us to take into account the influence of the entropic energy in the adsorption of gaseous molecule. The calculated Gibbs free energy describes the thermodynamic stability of each C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> adsorbed species depending on the temperature and the partial pressures of hydrogen and ethane. This allows an efficient understanding of the impact of hydrogen on the reactivity of ethane with Pt based catalysts described in the following parts for three sets of reaction conditions. These results are finally discussed in term of reactivity of the Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in catalytic reforming conditions.

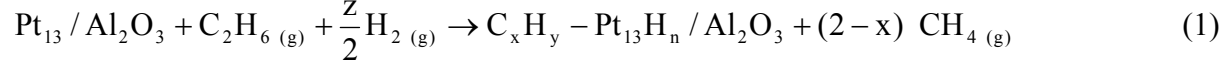
## V.B. Computational methods

### V.B.1. Total energy calculations

Planewaves-based periodic DFT calculations were carried out with the PW91<sup>[27]</sup> exchange-correlation functional as implemented in VASP 4.6<sup>[28,29]</sup>. The PAW<sup>[30]</sup> method was used to describe the core-electrons interactions and the planewave basis set was limited to a kinetic cut-off energy of 400 eV. Partial occupancies were determined with a Gaussian smearing with a width of 0.02 eV. Systems were modeled with a 16.71 x 16.78 Å<sup>2</sup> surface cells of dehydrated (100)  $\gamma$ -alumina surface which consist in four alumina layers separated by a vacuum thickness of more than two empty layers (15.4 Å). Energies were calculated at the  $\Gamma$  point and a dipolar correction following the axis perpendicular to the surface was applied due to the adsorption of the platinum clusters only on one-side of the alumina slab. Structures were optimized until the forces were lower than 0.05 eV.Å<sup>-1</sup>.

## V.B.2. Thermodynamic model

Calculation of Gibbs free energy was performed with a thermodynamic model to describe the relative stability of adsorbed C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (Equation (1)) as a function of temperature, J ratio and the sum of hydrogen and ethane pressure P<sub>T</sub>. Δ<sub>r</sub>G is calculated by Equation (13).



with h/2 is the number of hydrogen molecules adsorbed ( $z = y + n + 2 - 4x$ , for  $x \leq 2$ ).

$$\Delta_r G = \Delta_{\text{ads}} U + (2-x) (\mu_{\text{CH}_4} - h_{\text{CH}_4}^{\text{OK}}) - (\mu_{\text{C}_2\text{H}_6} - h_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{OK}}) - \frac{z}{2} (\mu_{\text{H}_2} - h_{\text{H}_2}^{\text{OK}}) \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{ads}} U = U_{\text{C}_x\text{H}_y - \text{Pt}_{13}\text{H}_n / \text{Al}_2\text{O}_3} + (2-x) U_{\text{CH}_4} - U_{\text{Pt}_{13} / \text{Al}_2\text{O}_3} - U_{\text{C}_2\text{H}_6} - \frac{z}{2} U_{\text{H}_2} \quad (3)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \text{ with } i = \text{H}_2, \text{CH}_4 \text{ or } \text{C}_2\text{H}_6 \quad (4)$$

We assumed that gas phase the thermodynamic equilibrium is reached for the following reaction:



$$\text{thus } \mu_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} \mu_{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} \text{ and} \quad (6)$$

$$P_{\text{CH}_4} = P^0 \exp \left( \frac{1}{2RT} [\mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 - 2 \mu_{\text{CH}_4}^0] + \ln \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P^0} + \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right) \quad (7)$$

We can thus rewrite Equation (2) as a function of the chemical potentials of H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:

$$\Delta_r G = \Delta_{\text{ads}} U + \Delta h^0 + \frac{1}{2} [t \mu_{\text{H}_2} - x \mu_{\text{C}_2\text{H}_6}] \quad (8)$$

$$\text{with } \Delta h^0 = h_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{OK}} + \frac{h}{2} h_{\text{H}_2}^{\text{OK}} - (2-x) h_{\text{CH}_4}^{\text{OK}} \text{ and } t = 3x - y - n \quad (9)$$

$$\Delta_r G = \Delta_{\text{ads}} U + \Delta h^0 + \frac{1}{2} [t \mu_{\text{H}_2}^0 - x \mu_{\text{C}_2\text{H}_6}^0] + \frac{RT}{2} \left[ t \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} - x \ln \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P^0} \right] \quad (10)$$

$$\text{If we define } J = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} \text{ and } P_T = P_{\text{H}_2} + P_{\text{C}_2\text{H}_6}, \quad (11)$$

$$\text{thus } P_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{1}{J+1} P_T \text{ and } P_{\text{H}_2} = \frac{J}{J+1} P_T \quad (12)$$

In definitive:

$$\Delta_r G = \Delta_{\text{ads}} U + \Delta h^0 + \frac{1}{2} [t \mu_{\text{H}_2}^0 - x \mu_{\text{C}_2\text{H}_6}^0] + \frac{RT}{2} \left[ x \ln J + (t-x) \ln \left( \frac{J P_T}{J+1} \right) \right] \quad (13)$$

Chemical potentials are temperature and partial pressure dependent (Equation (4)). J, the ratio of partial pressure of hydrogen and ethane (Equation (11)), allows the description of the three reaction conditions investigated, to demonstrate the impact of hydrogen on the thermodynamic stability of adsorbed carbonaceous species on Pt<sub>13</sub> cluster (namely low, medium and high J ratio with respective J values of 0.01, 1 and 100). The temperature is fixed to 800 K, a typical temperature of catalytic reforming process. The sum of hydrogen and ethane pressures (P<sub>T</sub>) is fixed at 20 bars for low and medium J ratio and 100 bars for the high J ratio. Chosen reaction conditions are resumed in Table 1.

**Table 1 - Details on the sum of H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pressures (P<sub>T</sub>) and partial pressure (in bars) involved in the three reaction conditions for the thermodynamic model**

	J = 0.01	J = 1	J = 100
P <sub>T</sub>	20	20	100
P(H <sub>2</sub> )	0.2	10	99
P(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	19.8	10	1

## V.C. Results

### V.C.1. Clusters morphology and H content

In order to describe the effect of adsorbed hydrogen on the stability of carbonaceous species, three regimes of relevant H coverage were considered in the present work. Predictions from our previous work<sup>[26]</sup>, in the absence of HC, and under a temperature of 800 K and a hydrogen partial pressure of 0.2, 10 and 99 bars (desired reaction conditions as described earlier) give H coverages of 4, 18 and 26 adsorbed H atoms per Pt<sub>13</sub> cluster respectively. The clusters exhibiting 4 and 18 H atoms exhibit a biplanar-like (BP) morphology, whereas the cluster on which 26 H atoms are adsorbed exhibits a cuboctahedral shape (CUB). In the presence of adsorbed hydrocarbons, the H coverage is expected to fluctuate around these critical values as a function of the nature of the C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> intermediates. Hence, in the calculation, the H coverage needs to be optimized at each stage of the reaction pathway.

The bare Pt cluster (Figure 16a) is relevant in the absence of H<sub>2</sub> pressure, and will be the simplest system to consider in a first step. Its morphology (BP) is close to the that of the system on which 4 H atoms are adsorbed on. For P(H<sub>2</sub>) = 10 bars, the system with 6 H/Pt<sub>13</sub> (Figure 16b) is close in energy with the one including 18 H/Pt<sub>13</sub> (-22 kJ.mol<sup>-1</sup> more stable). In order to study a wider range of H coverage and to study a scenario with medium H content, we chose to start our work with the system containing 6 adsorbed H atoms. Indeed, C-H dissociation from ethane will mechanically increase the H coverage on the cluster. The presence of 20 and more H atoms adsorbed on the cluster induced a structural transformation from a biplanar morphology (BP) to a cuboctahedron (CUB) due to the higher stability of the hydrogenated CUB as described in ref [26] (Figure 16c). Furthermore the adsorption of HC on the highly hydrogenated Pt<sub>13</sub> cluster is supposed to induce the desorption of H<sub>2</sub> to allow the formation of Pt-C bonds. Therefore the higher H coverage chosen as starting point of the calculations is 20.

In conclusion, three typical H coverage (0, 6 and 20 H atoms adsorbed per Pt<sub>13</sub> cluster, Figure 16a-c) have been chosen as starting points to further sample a significant interval of H coverages. In a first approach, the adsorption of the C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (x = 1 or 2 and 0 ≤ y ≤ 5) species was performed on the Pt<sub>13</sub>H<sub>n+6-y</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> models (n = 0, 6, 20) which H atoms positions had been optimized beforehand<sup>[26]</sup>. In this first approach, we considered that H atoms from dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster, increasing the H coverage. In a second approach, H coverages were modified and C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species were kept in the most stable adsorption sites found in the first approach. In this last approach, the desorption of H atoms were performed following the decreasing order of stability obtained from our previous work<sup>[26]</sup>.

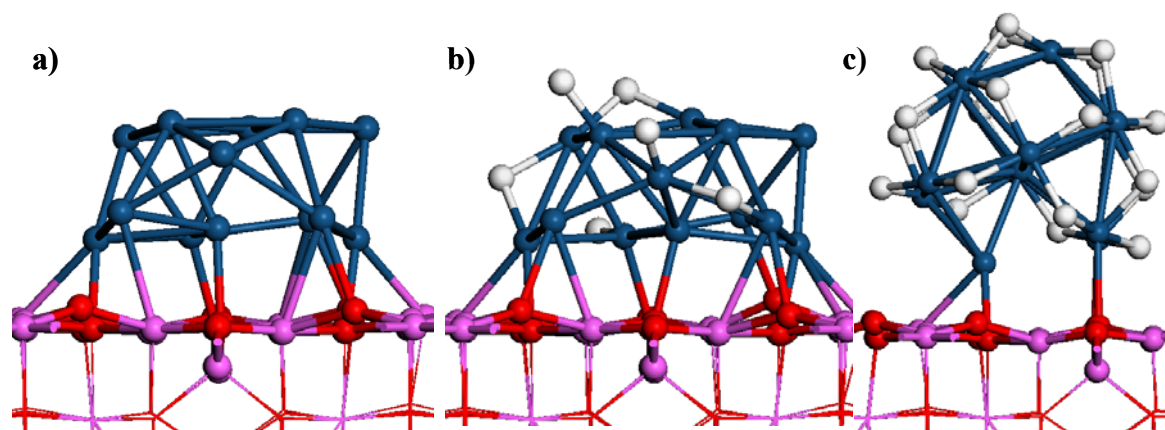


Figure 16 - Structure of  $Pt_{13}H_n/(100)-Al_2O_3-\gamma$  for a)  $n = 0$ , b) 6 and c) 20 H atoms

In what follows, we will first address the behavior of the  $Pt_{13}/\gamma-Al_2O_3$ , in the absence of any pre-adsorb H atom, to unravel the geometry and energy of critical intermediates (section V.C.2) involved in C-H and C-C bond breaking. Then, in sections V.C.3 to V.C.5, we consider the modulation of the hydrogen coverage to evaluate the thermodynamic feature ( $\Delta_r G$ ) of each intermediate in relevant operating conditions (Table 1). Note that tetravalent C atoms are always favored whatever the  $C_xH_y$  species (with the exception of ethyne which favors the di- $\sigma$  mode adsorption on  $Pt_{13}H_4$  system, see Figure 17e).

## V.C.2. Dissociative adsorption of ethane on the $Pt_{13}/(100)-Al_2O_3-\gamma$

### V.C.2.1. Case of the symmetric dehydrogenation

The symmetric dehydrogenation reaction of ethane consists of the monodehydrogenation of both C atoms alternatively. The successive intermediates starting from ethane ( $H_3CCH_3$ ) are ethyl ( $H_3CCH_2$ ), ethylene ( $H_2CCH_2$ ), vinyl ( $H_2CCH$ ), acetylene ( $HCCH$ ) and ethynyl ( $HCC$ ). Note that we did not consider the molecular (non dissociative) adsorption of ethane on the cluster, which is mainly driven by dispersion interactions that are badly taken into account in our approach. Each carbonaceous compound was adsorbed on the  $Pt_{13}/\gamma-Al_2O_3$  model and H atoms from monodehydrogenation reactions were adsorbed on the cluster. Note that we provide the results for the most stable conformations found, even if the position of the intermediates on the clusters may change along the reaction scheme.

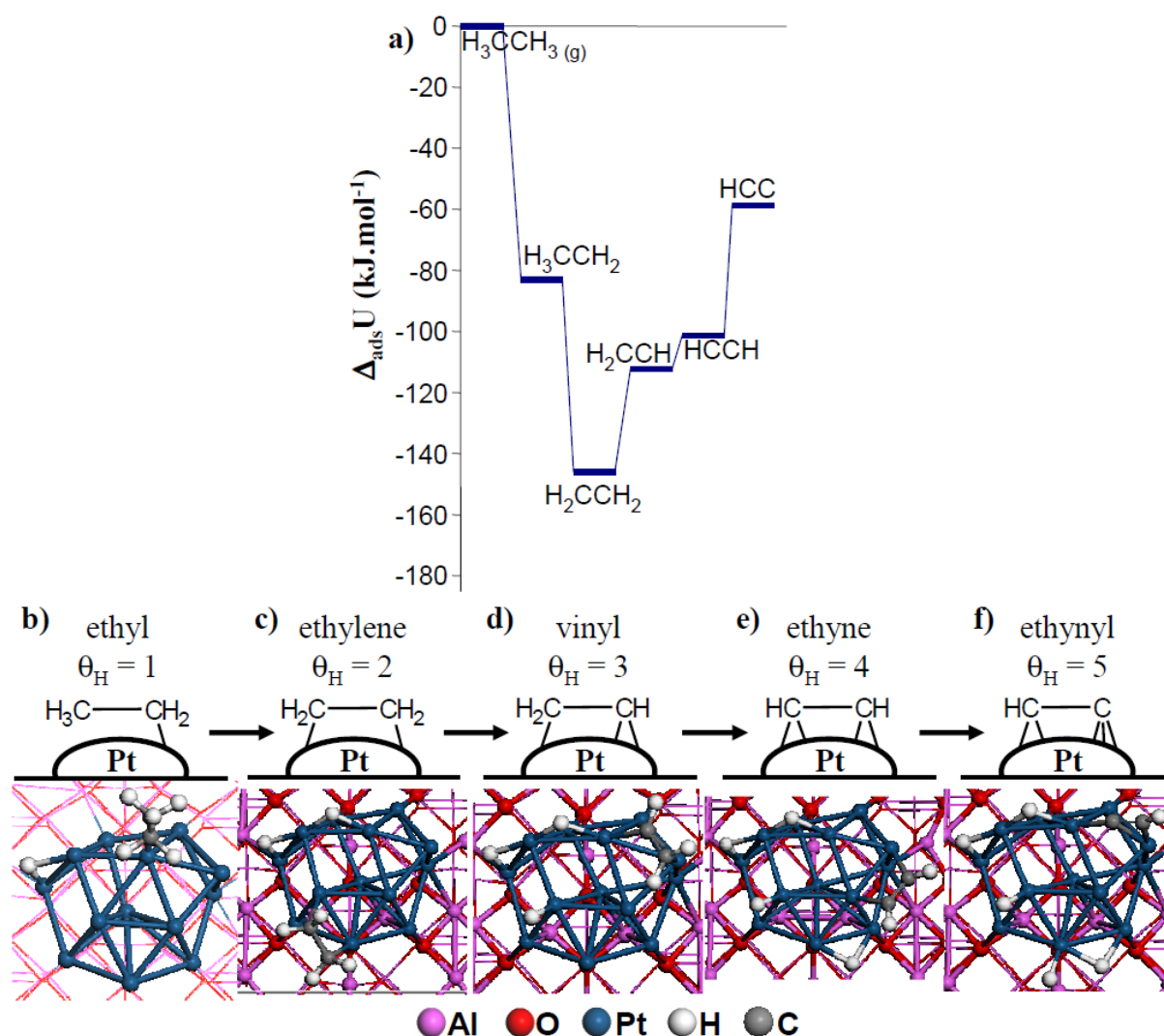


Figure 17 – Symmetric dehydrogenation  $C_xH_y$  intermediates on  $Pt_{13}H_{6-\gamma}/\gamma-Al_2O_3$  model. a)  $\Delta_{ads}U$  for the most stable configurations depicted in figures b) to f).

The  $\Delta_{ads}U$  of each intermediates (referenced to the bare cluster and the gaseous ethane molecule) is plotted in Figure 17a. The dissociative adsorption of ethane to ethyl and ethylene on the cluster is thermodynamically favored ( $\Delta_{ads}U < 0$ ) and a minimum is obtained for the coadsorption of ethylene with 2 H atoms on the cluster (Figure 17c with  $\Delta_{ads}U = -142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Starting from adsorbed ethylene, the formation of adsorbed acetylene (through a vinyl species) is energetically disfavored.

A  $\Delta_{ads}U$  value of  $-142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  is calculated for the dissociative adsorption of ethane giving ethylene. When referenced to ethylene in the gas phase, and to a  $Pt_{13}$  cluster holding two H atoms, the adsorption energy is  $-153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , more exothermic than the  $-99$  to  $-127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculated on extended Pt(111) surface<sup>[31-38]</sup>. This suggests either a size or a support effect. Microcalorimetric experiments measured a heat of ethylene adsorption of  $-120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 173 K on Pt powder<sup>[39]</sup>, conditions for which di- $\sigma$  bonded ethylene are predominant on the surface, in agreement with our calculations. Calculations on  $Pt_{10}$ <sup>[22,23]</sup> and  $Pt_{19}$ <sup>[40]</sup> clusters revealed values of  $-149$  and  $-153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively for the adsorption of gas phase ethylene in good agreement with our results. Similarly for ethyne, the calculated adsorption energy is  $-247 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , more exothermic than on Pt(111), evaluated at  $-218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in reference [31]. The higher stabilization on clusters can thus be assigned to the size of the

cluster, due to the well-known higher reactivity of small clusters. No significant support effect can be detected from the comparison of our calculations to the literature.

### V.C.2.2. Case of the asymmetric dehydrogenation

The asymmetric dehydrogenation reaction is the complete monodehydrogenation of the first C atom followed by the dehydrogenation of the second one. The intermediates involved in this reaction path starting from ethane (H<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>) are the ethyl (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>), ethylidene (H<sub>3</sub>CCH), ethylidyne (H<sub>3</sub>CC), vinylidene (H<sub>2</sub>CC) and ethynyl (HCC) species (Figure 18b-f). Calculated  $\Delta_{\text{ads}}U$  values are displayed in the Figure 18a.

The dissociation of ethane is favored ( $\Delta_{\text{ads}}U < 0$ ), as it was by the symmetric dissociation pathway. A deep energy minimum is obtained with ethylidyne H<sub>3</sub>CC ( $\Delta_{\text{ads}}U$  of -172 kJ.mol<sup>-1</sup>). The vinylidene species is only slightly higher in energy ( $\Delta_{\text{ads}}U = -161$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Moreover, in contrast with ethylene and acetylene, these compounds can not desorb from the particle. They are thus likely dormant species on the catalyst. Dehydrogenation along this reaction path is thus energetically limited to the formation of ethylidyne and vinylidene species adsorbed on the cluster. Ethylidyne is furthermore the most stable carbonaceous species on the cluster modeled so far in our work. These results explain the observation of ethylidyne and vinylidene covered surfaces as revealed by experiments<sup>[10-12,41]</sup>.

First principle calculations on Pt(111) extended surface also found ethylidyne as the most stable adsorbed carbonaceous species<sup>[23,37,38,42-44]</sup>. Values referenced to gas phase ethylene including H atoms adsorbed on the surface varied from -139 to -155 kJ.mol<sup>-1</sup>. These values are slightly less exo-energetic than our calculations (-178 kJ.mol<sup>-1</sup> for the dissociative adsorption of gas phase ethylene). Calculation on Pt<sub>10</sub> cluster from Watwe *et al.*<sup>[22,23]</sup> found an adsorption energy of -152 kJ.mol<sup>-1</sup> (-109 kJ.mol<sup>-1</sup> for the H<sub>3</sub>CC<sub>ads</sub> + 0.5 H<sub>2</sub> (g) system). As mentioned earlier, the higher stability is thus explained by the small size of the cluster. Our results are also in agreement with microcalorimetric measurements: values for the dissociative ethylene adsorption of -174 kJ.mol<sup>-1</sup> were obtained for Pt(111)<sup>[45]</sup>, -160 kJ.mol<sup>-1</sup> for Pt powder<sup>[39]</sup> and from -150 to -157 kJ.mol<sup>-1</sup> for Pt supported on SiO<sub>2</sub><sup>[19,20]</sup>.

Comparing symmetric and asymmetric dehydrogenation pathways, once H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub> is formed, it can either provide H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> (Figure 17c) or H<sub>3</sub>CCH (Figure 18c), if one considers a single C-H bond dissociation. This step is more favorable by symmetric dehydrogenation (forming ethylene). However, the following step provide either H<sub>2</sub>CCH (symmetric) or H<sub>3</sub>CC (asymmetric). At this stage, the preferred pathway of the two cannot be easily identified, in the absence of a more refined thermodynamic approach (which will be addressed in the following sections) and kinetic data.

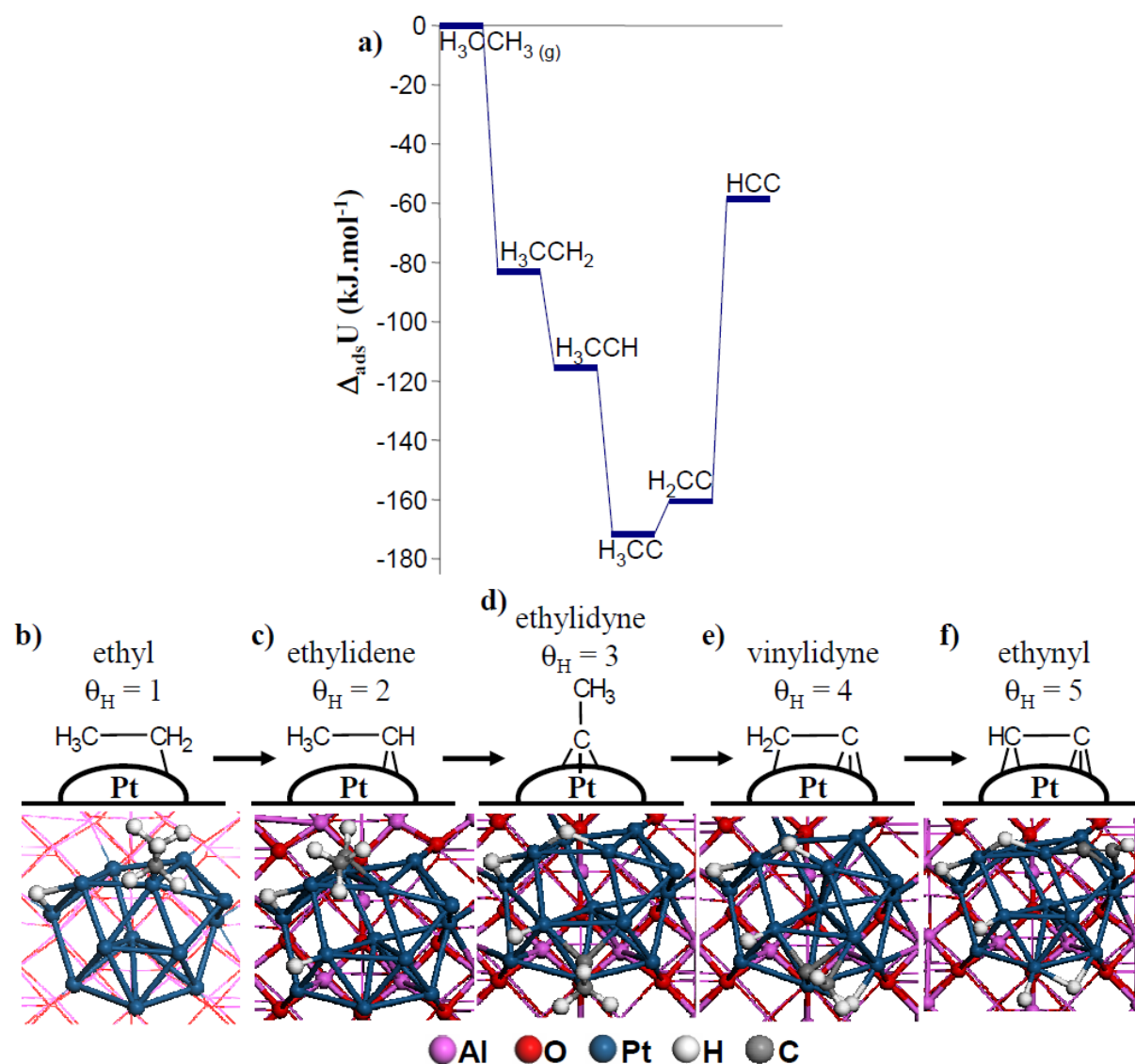


Figure 18 - Asymmetric dehydrogenation  $C_xH_y$  intermediates on  $Pt_{13}H_{6-\gamma}/\gamma-Al_2O_3$  model. a)  $\Delta_{ads}U$  for the most stable configurations depicted in figures b) to f).

### V.C.2.3. Case of the C-C bond breaking combined with C-H bond breaking

The C-C bond breaking is responsible for the formation of light hydrocarbons. Starting from ethane, the breaking of the C-C bond leads to the formation of monocarbonaceous species which can either be hydrogenated to form methane<sup>[46]</sup>, or dehydrogenated to form carbonaceous deposits on the cluster<sup>[1,8]</sup>, supposed to be the precursors of coke or carbide formation. Platinum nanoclusters are known to activate both reactions depending on the reaction conditions. Calculated  $\Delta_{ads}U$  values are displayed in Figure 19a and b respectively following the symmetric and the asymmetric dehydrogenation steps.

Coadsorption of monocarbonaceous species are still energetically favored ( $\Delta_{ads}U < 0$ ) in all cases.



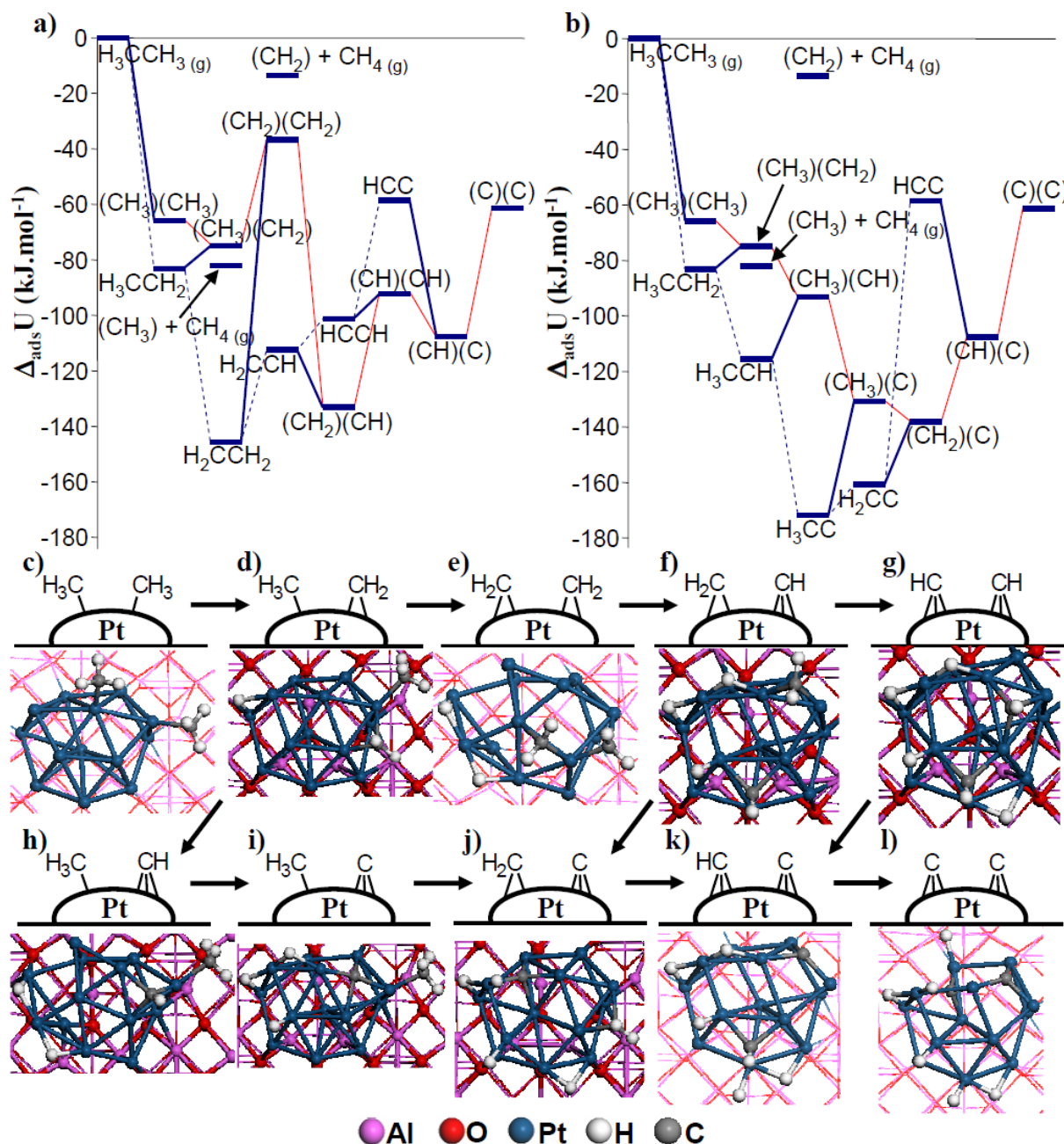


Figure 19 – a) b) Evolution of the adsorption energy for the intermediates issued from C-H plus C-C bond breaking on the  $Pt_{13}H_{6-\gamma}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model. Parenthesizes delimit the monocarbonaceous species adsorbed on the cluster after the C-C bond breaking following a) the symmetric dehydrogenation and b) the asymmetric dehydrogenation. Plain blue lines correspond to C-C bond breaking reactions whereas dashed blue lines are the reaction paths of a) the symmetric and b) the asymmetric dehydrogenation reactions. Red lines represent the dehydrogenation reaction paths after the C-C bond breaking. c) to l) : most stable structures where the C-C bond was broken.

Focusing on the symmetric dehydrogenation of monocarbonaceous species (Figure 19a), three local minima are observed along the dehydration pathway of dissociated  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ , which are  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$ ,  $(\text{CH}_2)(\text{CH})$  and  $(\text{CH})(\text{C})$  with  $\Delta_{\text{ads}}U$  of -75, -133 and -108  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively. Moreover,  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ,  $(\text{CH}_2)(\text{CH})$  and  $(\text{CH})(\text{C})$  result from energetically favorable C-C bond breaking. In the case of the HCC species, the C-C bond breaking is favored mainly due to the low stability of HCC. The C-C bond breaking of ethyl  $\text{H}_3\text{CCH}_2$  and acetylene  $\text{HCCH}$  are slightly endo-energetic ( $\Delta_{\text{ads}}U$  variations of +8 and +9



kJ.mol<sup>-1</sup> respectively) and produce relevant intermediates of the reaction. On the contrary, the adsorbed ethylene molecule is not energetically prone to dissociation into (CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>), which is the least stable species issued from a C-C bond breaking.

Regarding the asymmetric dehydrogenation of (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>) (Figure 19b), the profile is mainly downhill, with a local minimum for (CH<sub>2</sub>)(C). Note that this latter species is the most stable one of all issued from a C-C bond breaking. It is however slightly less stable than the C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> species it comes from (H<sub>2</sub>CC).

Recent first principle calculations from Chen and Vlachos<sup>[44]</sup> investigated the C-C bond cleavage on extended Pt(111) surface. They indicated that the C-C bond breaking is favored from H<sub>3</sub>CCH, HCCH and HCC species whereas it was nearly isoenergetic via H<sub>2</sub>CCH. These results agree with ours in the case of C-C cleavage of HCC. However we found the C-C bond rupture of H<sub>3</sub>CCH and H<sub>2</sub>CCH endothermic and exothermic respectively. Furthermore, the C-C bond breaking of HCCH was slightly endothermic in our case. These differences may be explained by the size effect of Pt clusters on which the relative stabilities of carbonaceous species are modified. Calculations on Pt<sub>10</sub> cluster<sup>[22]</sup> were performed by Watwe et al., who reported dissociative adsorption energies of gas phase CH<sub>4</sub> of -36 and +33 kJ.mol<sup>-1</sup> for respectively CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> coadsorbed with H atoms (+6 and +118 kJ.mol<sup>-1</sup> for the CH<sub>3</sub> + 0.5 H<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> systems respectively). Our results referenced to gas phase CH<sub>4</sub> indicate an adsorption energy of -35 and -10 kJ.mol<sup>-1</sup> including H atoms adsorbed on the cluster for CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> respectively. A good agreement is obtained for the adsorption of CH<sub>3</sub> however, the adsorption energy observed for CH<sub>2</sub> is lower in our case. This may be due to the larger cluster size modelled (Pt<sub>13</sub> versus Pt<sub>10</sub>) and the metal-support interaction involved in our model.

Finally, we also investigated the desorption of methane from the cluster after C-C bond breaking. The  $\Delta_{\text{ads}}U$  of (CH<sub>y</sub>) + CH<sub>4(g)</sub> (y = 2 and 3) take into account the formation of gas phase methane released after C-C bond breaking (in the case of y = 3, we consider the consumption of 1/2 hydrogen molecule from the gas phase). As can be observed in Figure 19a and b, the calculated  $\Delta_{\text{ads}}U$  are negative in both cases. However, the formation of (CH<sub>2</sub>)+CH<sub>4(g)</sub> from (CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>) is energetically improbable, whereas the formation of (CH<sub>3</sub>)+CH<sub>4(g)</sub> from (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>) is favorable. From the energetic point of view, the formation of CH<sub>4(g)</sub> upon hydrogenolysis of ethane is thus more likely on poorly dehydrogenated species.

However, entropy factors (in particular relative to the desorption of methane) could counterbalance these effects. The use of a thermodynamic model (section V.B.2) to calculate the Gibbs free energy is necessary to take this contribution into account. Moreover, depending on the ethane and H<sub>2</sub> partial pressures, variable amounts of hydrogen atoms will be present on the cluster, whereas we considered constant stoichiometry (starting from the bare Pt<sub>13</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6(g)</sub> systems) so far. Three reaction conditions were investigated (Table 1) These conditions, respectively representative of low, medium (close to catalytic reforming conditions) and high hydrogen partial pressure, will now be discussed and the impact of hydrogen adsorbed on the particle will be emphasized in the following paragraphs.

### V.C.3. Study of the thermodynamic stability of hydrocarbons for low P(H<sub>2</sub>)/P(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ratio (J = 0.01)

This first set of thermodynamic conditions is representative of an atmosphere mainly composed of ethane molecules, thus no significant differences are expected from the energetic point of view with regards to our preliminary investigation (section V.C.2). However, the variations of H content and the consideration of the entropy of gaseous species (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>) will make the  $\Delta_r G$  profiles differ a lot from  $\Delta_{ads} U$  profiles reported before. Table 2 reports the features (H coverage and  $\Delta_r G$  calculated according to Equation (13)) for all the species investigated.

#### V.C.3.1. Case of the symmetric and asymmetric dehydrogenation pathways

$\Delta_r G$  (Table 2) are calculated as described in Equation (13) with T=800 K, P<sub>T</sub> of 20 bars and a low J ratio (J = 0.01). Most stable systems are the same as in sections III.2.1 and III.2.2 (same H content), with exception of the ethyl CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> species which  $\Delta_r G$  is slightly lower on the Pt<sub>13</sub>H<sub>7</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than on Pt<sub>13</sub>H<sub>1</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (stabilization of -5 kJ.mol<sup>-1</sup>). The shape of the curves (Figure 20a and b) thus barely change compare to Figure 17a (minimum for H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> with  $\Delta_r G = +38$  kJ.mol<sup>-1</sup>) and Figure 18a (minimum for H<sub>3</sub>CC with  $\Delta_r G = +12$  kJ.mol<sup>-1</sup>). However the  $\Delta_r G$  values are shifted to positive values, due to the entropy loss of ethane after its adsorption. For this reason, the first dehydrogenation of ethane to form ethylene or ethynidyne is limited by the low stability of the ethyl species (+96 kJ.mol<sup>-1</sup>). Note that we neglected the entropy of the adsorbed phases, which could be at the origin of an underestimation of the stability of the adsorbed HC species.

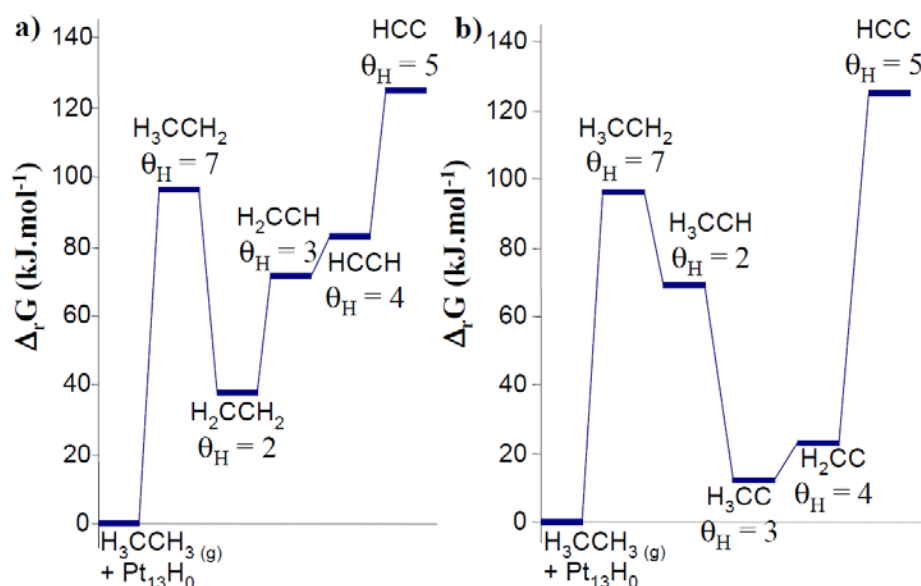


Figure 20 –  $\Delta_r G$  of the most stable configuration of C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species on the Pt<sub>13</sub>H<sub>n</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model (including H coverage optimization) relative to the a) symmetric b) asymmetric dehydrogenation pathways for the low J ratio (J = 0.01) at 800 K.

**Table 2 – Gibbs free energies (kJ.mol<sup>-1</sup>) of the most stable C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species adsorbed on the Pt<sub>13</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model for low, medium and high ratio of hydrogen on ethane pressure (J = 0.01, 1 and 100 respectively). H coverage ( $\theta_H$ ) is indicated. Parentheses represent the rupture of the C-C bond and the consecutive CH<sub>y</sub> species adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster. Bold values correspond to the most stable cluster morphology between biplanar (BP) and cuboctahedral (CUB) for J = 1.**

Structure	J = 0.01		J = 1				J = 100	
	$\theta_H$	$\Delta_rG$	BP		CUB		$\theta_H$	$\Delta_rG$
Pt <sub>13</sub> H <sub>n</sub>	4	-62	<b>18</b>	<b>-151</b>	20	-132	26	-297
(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )	6	108	<b>6</b>	<b>35</b>	20	68	20	-69
H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	7	96	<b>7</b>	<b>23</b>	21	39	21	-98
(CH <sub>3</sub> ) + CH <sub>4(g)</sub>	5	-30	<b>5</b>	<b>-93</b>	19	-69	19	-207
(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> )	1	109	7	81	<b>19</b>	<b>79</b>	19	-43
H <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	2	38	<b>8</b>	<b>4</b>	20	8	20	-114
H <sub>3</sub> CCH	2	69	<b>8</b>	<b>30</b>	18	63	20	-49
(CH <sub>2</sub> ) + CH <sub>4(g)</sub>	6	-5	<b>6</b>	<b>-68</b>	20	-49	20	-187
(CH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> )	0	146	8	91	<b>18</b>	<b>55</b>	18	-52
(CH <sub>3</sub> )(CH)	2	91	<b>8</b>	<b>55</b>	20	63	20	-59
H <sub>2</sub> CCH	3	72	9	55	<b>19</b>	<b>46</b>	19	-60
H <sub>3</sub> CC	3	12	<b>9</b>	<b>1</b>	17	59	17	-32
(CH <sub>2</sub> )(CH)	3	51	<b>3</b>	<b>56</b>	23	150	23	13
(CH <sub>3</sub> )(C)	3	53	<b>3</b>	<b>57</b>	20	168	9	29
H <sub>2</sub> CC	4	23	<b>4</b>	<b>28</b>	20	110	20	7
HCCH	4	83	4	88	<b>16</b>	<b>81</b>	20	-7
(CH)(CH)	4	92	<b>4</b>	<b>96</b>	24	225	24	87
(CH <sub>2</sub> )(C)	4	46	<b>4</b>	<b>50</b>	24	163	24	26
HCC	5	125	5	130	<b>20</b>	<b>110</b>	20	11
(CH)(C)	0	44	<b>5</b>	<b>81</b>	25	295	5	96
(C)(C)	0	54	<b>0</b>	<b>127</b>	26	340	12	137

### V.C.3.2. Case of the C-C bond breaking combined with C-H bond breaking

Calculated  $\Delta_rG$  values (Table 2) for the C-C bond scission are displayed in Figure 21a and b for the symmetric and the asymmetric dehydrogenation reaction paths. Contrary to  $\Delta_{ads}U$ ,  $\Delta_rG$  values referenced to ethane in the gas phase are positive for this low J ratio, except when methane desorption is assumed. The consideration of the H coverage variation stabilized several carbonaceous species. H coverage variations stabilizes (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>),

$(CH_2)(CH_2)$ ,  $(CH)(C)$ ,  $(C)(C)$ ,  $(CH_3)$  and  $(CH_2)$  by -10, -2, -33, -69, -34 and -17  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively. The most stable H coverages are reported in Table 2.

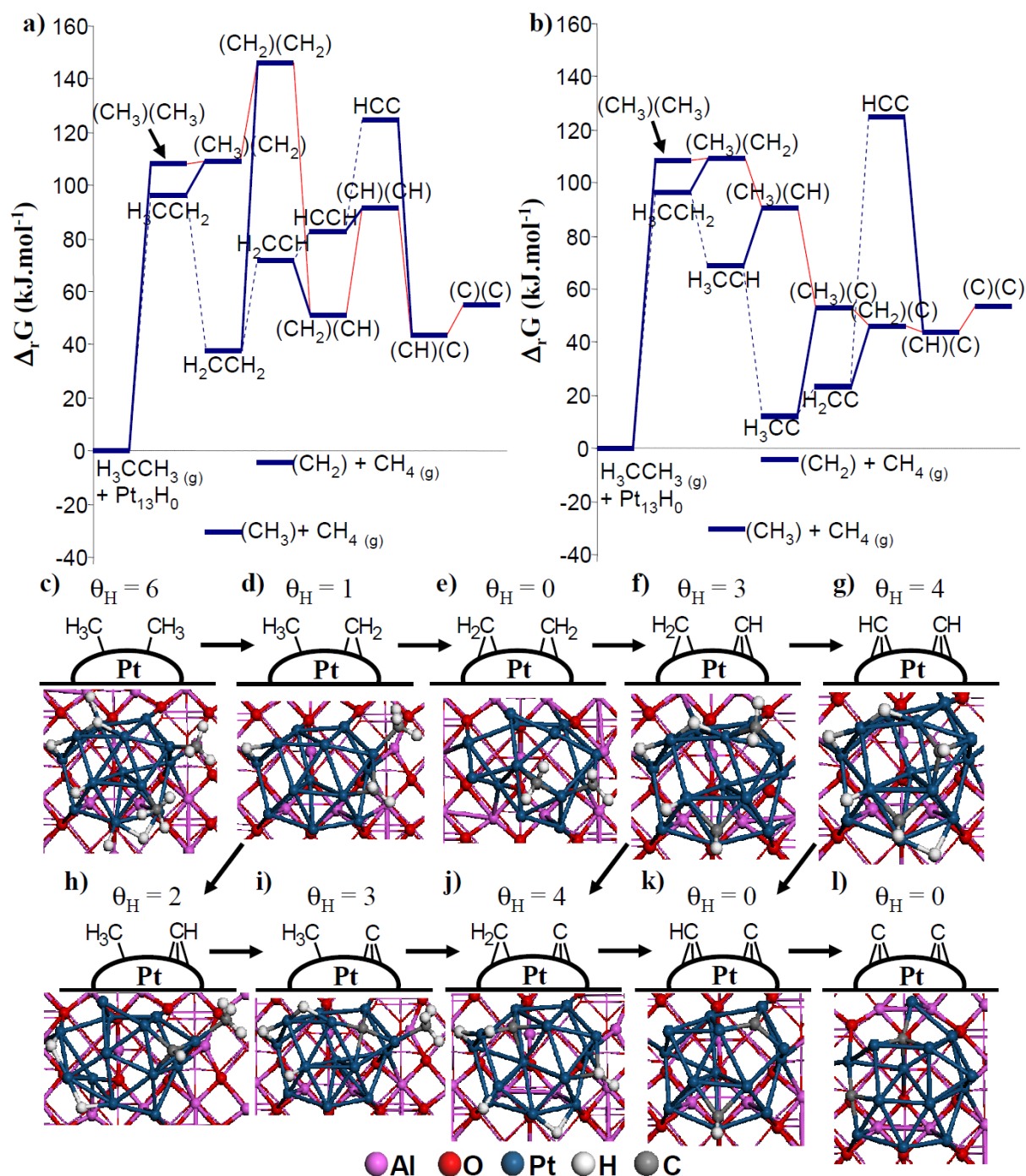


Figure 21 – a-b) Evolution of  $\Delta_r G$  value of the most stable configuration of  $C_xH_y$  intermediates issued from C-H plus C-C bond breaking on the  $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model (including H coverage variation) for the low J ratio ( $J = 0.01$ ). Parenthesizes delimit the monocarbonaceous species adsorbed on the cluster after the C-C bond breaking. a) the symmetric dehydrogenation and b) the asymmetric dehydrogenation. Plain blue lines correspond to C-C bond breaking reactions whereas dash blue lines are the reaction paths of a) the symmetric and b) the asymmetric dehydrogenation reactions. Red lines represent the dehydrogenation reaction path after the C-C bond breaking. c) to l) : most stable structures where the C-C bond was broken.

Conclusions on the highly hydrogenated carbonaceous species are similar to the ones of section V.C.2.3. However, the stabilization of  $(CH)(C)$  and  $(C)(C)$  species due to the

increase in H coverage modify the conclusions for the highly dehydrogenated carbonaceous species. (CH)(C) is now the most stable species ( $\Delta_rG = +44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) in these thermodynamic conditions, where two carbon atoms are adsorbed. On the asymmetric dehydrogenation reaction path, the formation of (CH)(C) species adsorbed on the cluster is favored in competition with (CH<sub>3</sub>)(C), (CH<sub>2</sub>)(CH), (CH<sub>2</sub>)(C) and (C)(C) species ( $\Delta_rG = +53, +51, +46$  and  $+54 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectively). Observation of methylidyne on Pt(111)<sup>[7]</sup> is in line with the metastability ( $\Delta_rG > 0$  but local minimum) of the monocarbonaceous CH species in the dehydrogenation of ethane after the C-C bond scission.

Finally, we also investigated the desorption of methane from the cluster after C-C bond breaking. The  $\Delta_rG$  values of (CH<sub>y</sub>) + CH<sub>4(g)</sub> (y = 2 and 3) include the gas phase entropy of methane released after C-C bond breaking. Calculated  $\Delta_rG$  are negative in both cases. This may explain why hydrogenolysis pathways are favored on Pt clusters.

These calculations demonstrate that when the C-C bond is broken, monocarbonaceous intermediates will react to form either methane or monocarbonaceous deposits for low J ratios. We will now describe the impact of an increase of the J ratio to J = 1.

#### V.C.4. Study of the thermodynamic stability of hydrocarbons for medium P(H<sub>2</sub>)/P(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ratio (J = 1)

We recall that J = 1 corresponds to reactions conditions close to catalytic reforming.  $\Delta_rG$  is calculated as described in the Equation (13) with a total pressure of 20 bars and a J ratio of 1 (P(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) = P(H<sub>2</sub>) = 10 bars).  $\Delta_rG$  values are reported in Table 2. For this P(H<sub>2</sub>), the H coverage favored without carbonaceous adsorbed species is 18 H adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster. As described in previous work<sup>[26]</sup>, Pt<sub>13</sub> is then in the biplanar morphology for this H coverage. However the limit for the reconstruction to the cuboctahedral morphology (reached at 20 H atoms adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster) is close. Some of the most stable systems at medium J ratio involve the Pt<sub>13</sub> cuboctahedral morphology with a high H coverage. Thus, we reported in Table 2 the results obtained for both morphologies for J = 1. In particular, the cuboctahedral morphology is preferred for the H<sub>2</sub>CCH, HCCH, HCC, (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>) and (CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>) species (see Table 2). Not that when such species are adsorbed on the CUB cluster, the H coverage can sometimes be lower than 20 atoms (the limit for the reconstruction), due to the fact that C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species are coordinated by several C-Pt bonds which compensate several H atoms adsorption sites. This is a factor of entropy gain, as H<sub>2</sub> molecules are desorbed due to the dissociation of ethane.

As observed for the low J, when J = 1 the only negative values for  $\Delta_rG$  are obtained for CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> cumulated with the formation of methane in the gas phase (-93 and -68 kJ.mol<sup>-1</sup>,  $\mu_{\text{CH}_4} = 31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). However, a clear stabilization of the most hydrogenated carbonaceous species is observed, due to the H coverage modulation and to the morphology change. These modifications of the relative stabilities directly modify the reactivity of the catalyst for the three reaction paths described.

##### V.C.4.1. Case of the symmetric dehydrogenation

As observed for the low J ratio, ethylene is a minimum at this medium J ratio for the symmetric dehydrogenation reaction. All calculated  $\Delta_rG$  values are positive and the formation of ethylene adsorbed on the cluster is nearly athermic (+4 kJ.mol<sup>-1</sup>). Further dehydrogenation

of ethylene is disfavored ( $\Delta_r G = +46$  and  $+81$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for vinyl  $\text{H}_2\text{CCH}$  and acetylene  $\text{HCCH}$  respectively). In comparison to low J ratio, highly hydrogenated  $\text{C}_x\text{H}_y$  are stabilized by the increase of H coverage (Figure 22a) as already mentioned. An important stabilization of  $-73$ ,  $-34$  and  $-26$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  is observed for the adsorption of ethyl  $\text{H}_3\text{CCH}_2$ , ethylene  $\text{H}_2\text{CCH}_2$  and vinyl  $\text{H}_2\text{CCH}$  species respectively.

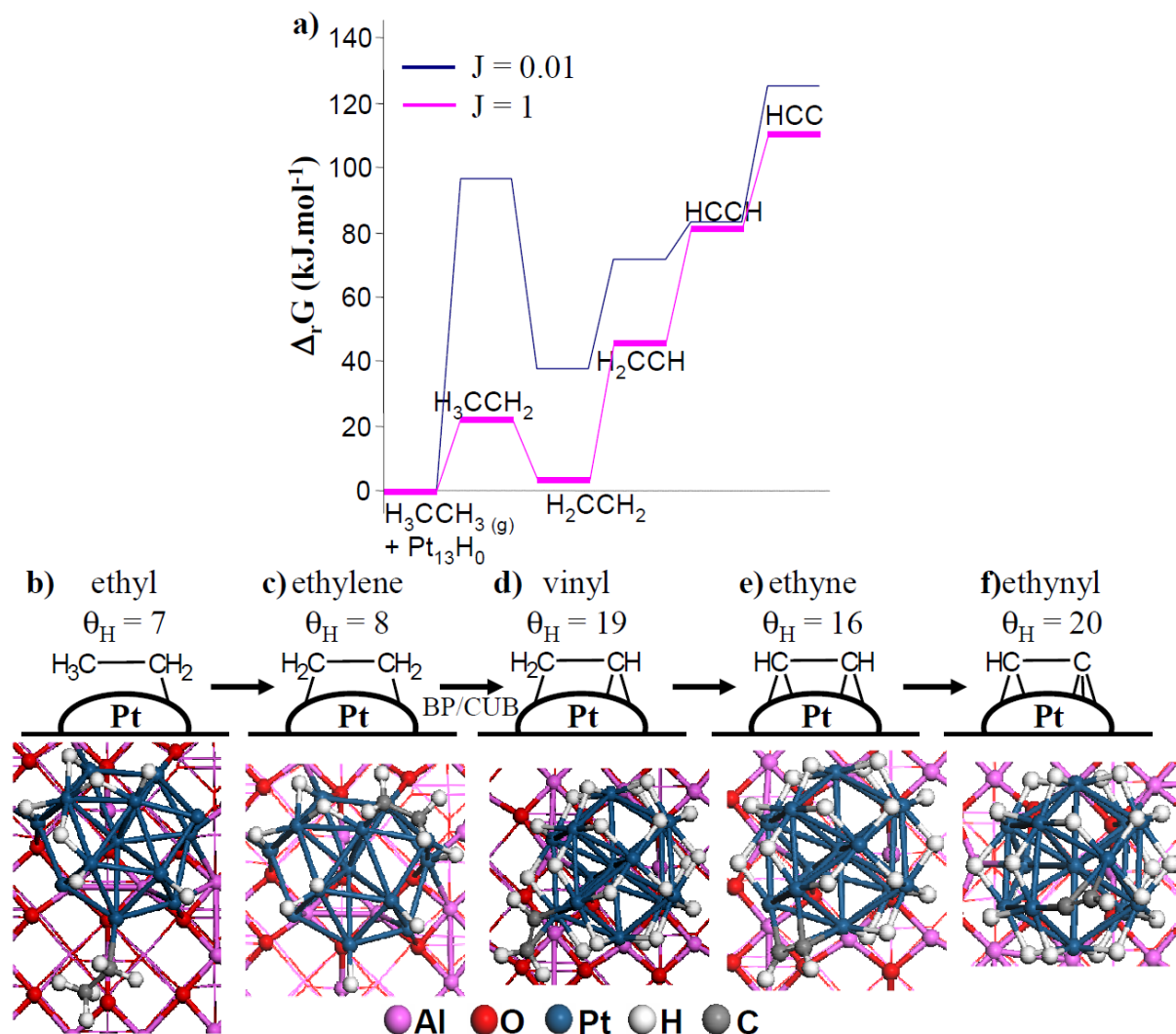


Figure 22 – a)  $\Delta_r G$  of the most stable configuration of  $\text{C}_x\text{H}_y$  species on the  $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model (including H coverage optimization) relative to the symmetric dehydrogenation pathways for the medium J ratio ( $J = 1$ ). The results for the low J ratio ( $J = 0.01$ ) described in Figure 20a are recalled in blue. b) to f) Most stable structures found for  $J = 1$ .

Globally, it appears that the G difference between much dehydrogenated species ( $\text{HCCH}$ ,  $\text{HCC}$ ) and more hydrogenated species ( $\text{H}_3\text{CCH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ) is more pronounced at  $J = 1$  than at  $J = 0.01$ . Indeed,  $\text{H}_3\text{CCH}_2$  and  $\text{H}_2\text{CCH}_2$  are relatively more favorable than dehydrogenated species at  $J = 1$ . This agrees with the fact that strong dehydrogenation is hindered by a higher  $\text{H}_2$  pressure. On the catalyst, this is reflected by the needed reconstruction of the cluster during the dehydrogenation pathway, to accommodate much hydrogen atoms.



## V.C.4.2. Case of the asymmetric dehydrogenation

In the case of asymmetric dehydrogenation reaction (Figure 23a),  $\Delta_r G$  values are positive (Table 2) as observed for the low J ratio. Ethylidyne is still the most stable  $C_2H_y$  adsorbed compound (stabilized by  $-11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G = +1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) as observed previously for the low J ratio. However the higher stability of the ethylidene  $H_3CCH$  species may also facilitate the hydrogenation of ethylidyne to form gaseous species. Thus ethylidyne is still a reaction trap but the reverse reaction may be favored to undergo the formation of ethylene or ethane in the gas phase. The presence of H atoms adsorbed on the cluster thus stabilizes the highly hydrogenated intermediates which may be one way to facilitate the hydrogenation of ethylidyne to gaseous species. The trapping nature of ethylidyne may thus be slightly decreased.

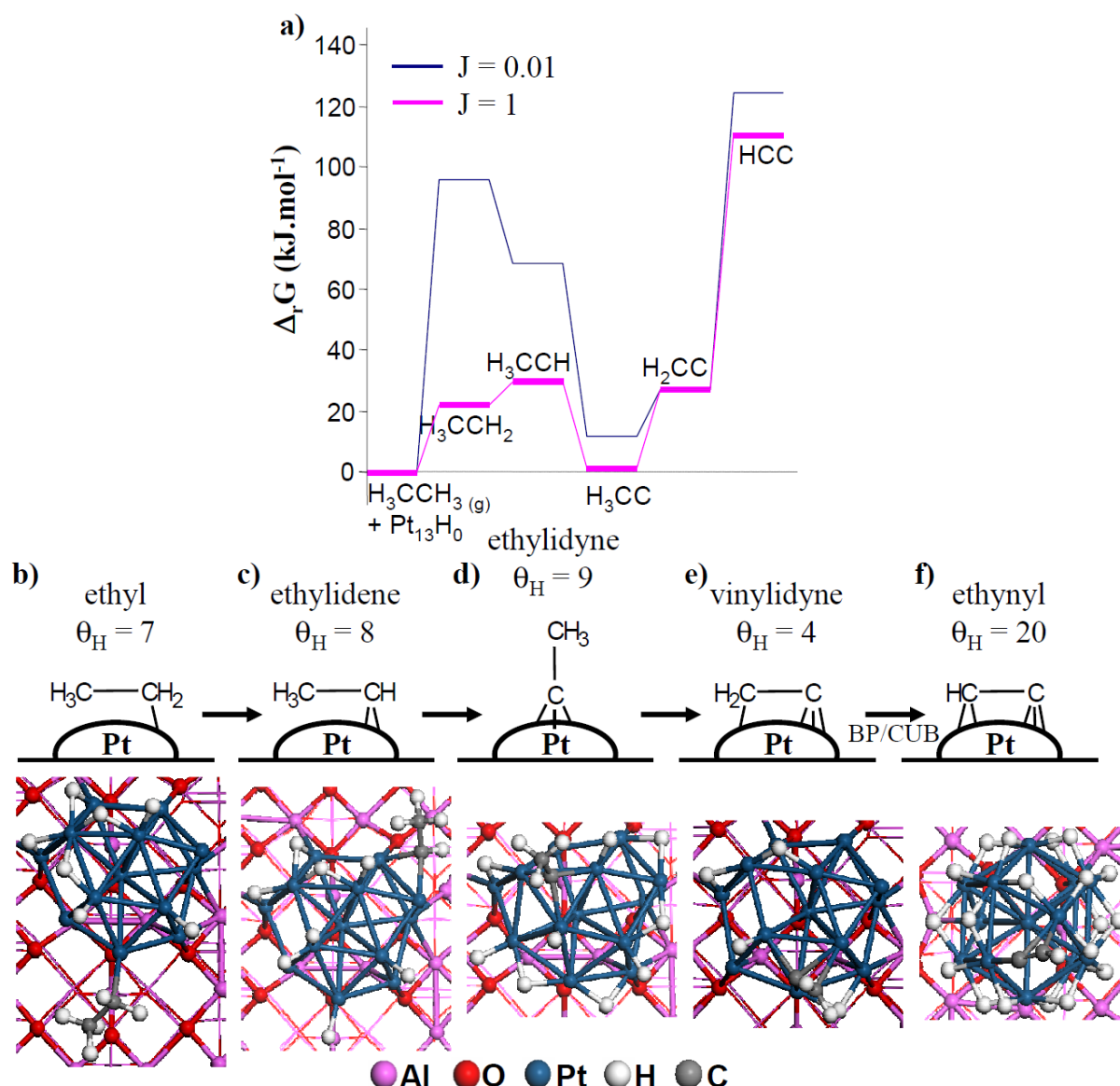


Figure 23 – Energetic evolution of the asymmetric dehydrogenation intermediates on  $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model for the medium J ratio ( $J = 1$ ). a)  $\Delta_r G$  of the most stable configuration of  $C_xH_y$  species on the  $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model (including H coverage variation) for the low J ratio ( $J = 0.01$ ) described in Figure 21a and the medium J ratio ( $J = 1$ ) in blue and pink curves respectively.

Moreover, the  $\Delta_r G$  values of ethylene is close to that of ethylidyne in these conditions, whereas for  $J = 0.01$  ethylidyne was a clear minimum. This suggests that the formation of ethylene (versus ethylidyne) will be more probable at  $J = 1$  than at  $J = 0.01$ .

The stabilities of the highly dehydrogenated species (such as the vinylidene H<sub>2</sub>CC and ethynyl HCC species) are only slightly modified by the presence of hydrogen adsorbed on the cluster (variation of +5 and -15 kJ.mol<sup>-1</sup> respectively). Ethynyl HCC species adsorbed on the cluster is very high in energy, its formation on the cluster at this moderate  $J$  ratio is unlikely.

### V.C.4.3. Case of the C-C bond breaking combined with C-H bond breaking

The adsorption of H atoms on the cluster significantly impacts the relative stability of coadsorbed monocarbonaceous species depending on the H proportion in the carbonaceous species.  $\Delta_r G$  values are positive as described at the low  $J$  ratio. On one hand, calculations at  $J = 1$  shows that highly dehydrogenated species are destabilized compared to  $J = 0.01$  (+37 and +73 kJ.mol<sup>-1</sup> for (CH)(C) and (C)(C) respectively). The increase of the hydrogen pressure thus limits the formation of coke precursor and highly dehydrogenated carbonaceous species by thermodynamically destabilizing their adsorptions on the cluster. This effect is the reason why the presence of hydrogen is necessary in the reforming process to improve the catalyst's life cycle<sup>[11]</sup>. On the other hand, highly hydrogenated monocarbonaceous species are stabilized at this higher  $J$  values: -73, -30, -91 and -36 kJ.mol<sup>-1</sup> for (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>), (CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>) and (CH<sub>3</sub>)(CH) species respectively. Calculated  $\Delta_r G$  for the most stable systems are displayed in Figure 24a and b for the scission of C-C bond in the symmetric and asymmetric dehydrogenation paths respectively.

The (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>) species ( $\Delta_r G = +35$  kJ.mol<sup>-1</sup>) is the most stable system where two CH<sub>x</sub> species are co-adsorbed at  $J = 1$ . Its significant stabilization makes it a relevant intermediate to the formation of methane. It is however difficult to attribute its formation to direct C-C bond breaking of ethane H<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub> or by hydrogenation of monocarbonaceous species through the (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>) species. The second possible species are (CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>) and (CH<sub>2</sub>)(CH) with similar  $\Delta_r G$  values, +55 and +56 kJ.mol<sup>-1</sup> respectively. A third relevant species is the (CH)(C) species (+81 kJ.mol<sup>-1</sup>) as observed for  $J = 0.01$ . At  $J = 1$ , the C-C bond breaking of the ethynyl HCC species is thermodynamically stabilized ( $\Delta_r G$  change of -29 kJ.mol<sup>-1</sup>) and slightly endothermic for acetylene HCCH (+15 kJ.mol<sup>-1</sup>). This is in agreement with observations at low  $J$  ratio. However, the formation of (CH<sub>2</sub>)(CH) from vinyl H<sub>2</sub>CCH species is slightly endothermic at medium  $J$  ratio (+10 kJ.mol<sup>-1</sup>) instead of exothermic at low  $J$  ratio. This is the direct consequence of the stabilization of the vinyl H<sub>2</sub>CCH species for  $J = 1$ . This result is also observed in the case of ethyl H<sub>3</sub>CCH species C-C bond scission in a more significant manner. In this case the rupture is clearly endothermic (+56 kJ.mol<sup>-1</sup>) at medium  $J$  ratio instead of slightly endothermic at low  $J$  ratio.

On the asymmetric dehydrogenation path, 2 kinds of relevant species are observed. As described for the symmetric dehydrogenation path. The first one involves the (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>) species. The second one involved (CH<sub>3</sub>)(CH), (CH<sub>3</sub>)(C) and (CH<sub>2</sub>)(C) nearly at same  $\Delta_r G$  ( $\Delta_r G$  values of +55, +57 and +50 kJ.mol<sup>-1</sup> respectively). The only favored C-C bond scission is the formation of (CH)(C) from the ethynyl HCC species, as already discussed. However, since the high cost of formation of HCC, this C-C scission pathway is highly questionable.



Desorption of methane is also strongly stabilized by entropic effects (stabilization of -63 for both  $(CH_3) + CH_4(g)$  and  $(CH_2) + CH_4(g)$  cases). The formation of monocarbonaceous adsorbed species and gas phase methane is thermodynamically favored versus adsorbed state.

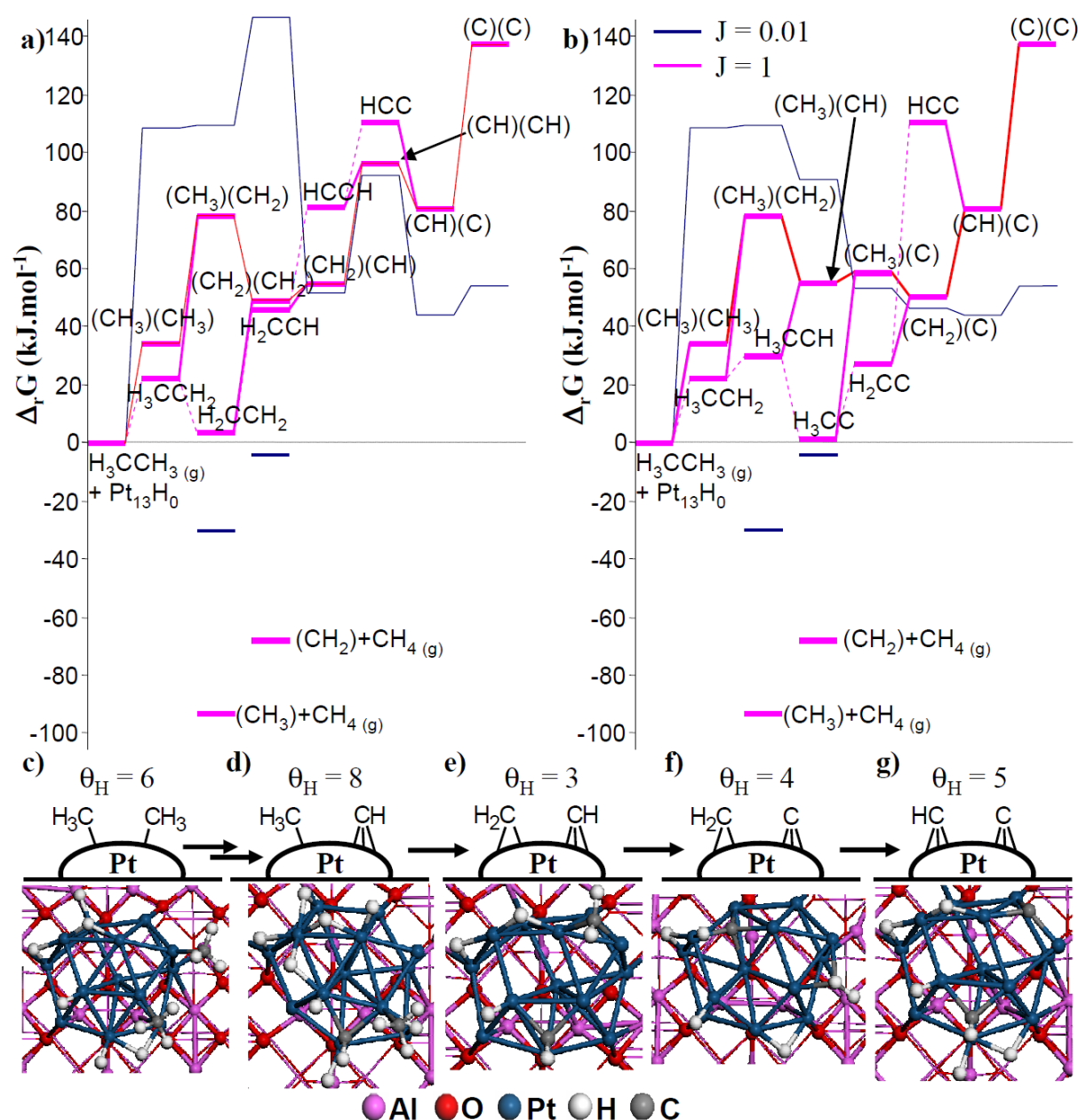


Figure 24 – C-C bond breaking intermediates on the  $Pt_{13}H_n/\gamma-Al_2O_3$  model for the low J ratio ( $J = 0.01$  in blue from Figure 21a and b) and the medium J ratio ( $J = 1$  in pink). Parenthesizes delimit the monocarbonaceous species adsorbed on the cluster after the C-C bond breaking.  $\Delta_r G$  of the most stable configuration of  $C_xH_y$  species on the  $Pt_{13}H_n/\gamma-Al_2O_3$  model (including H coverage variation) following a) the symmetric dehydrogenation and b) the asymmetric dehydrogenation. Plain pink lines correspond to C-C bond breaking reactions whereas dash pink lines are the reaction paths of a) the symmetric and b) the asymmetric dehydrogenation reactions. Red lines represent the dehydrogenation reaction path after the C-C bond breaking. c) – g) Selected most stable structures at  $J = 1$ .

In conclusion, the increased J ratio from 0.01 to 1 involved a drastic impact on the relative stability of C-C bond breaking intermediates. The presence of hydrogen destabilizes the formation of coke precursors and highly dehydrogenated species which is an advantage in the catalytic reforming process. However, hydrogen also stabilized the highly hydrogenated

monocarboneous species on the cluster, promoting the hydrogenolysis reaction through methane formation. At medium J ratio, the relevant intermediates for the C-C scission reaction are the vinyl H<sub>2</sub>CCH and the ethynyl HCC species. The significant stabilization of the (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>) species is also of prior interest to explain the formation of methane.

### **V.C.5. Study of the thermodynamic stability of hydrocarbons in excess of hydrogen: J = 100**

The  $\Delta_rG$  values are calculated as described by Equation (13) with a total pressure of 100 bars and a high J ratio of 100. We here explore simultaneously the effect of a significant excess of hydrogen and a strong augmentation of the total pressure.  $\Delta_rG$  values are reported in Table 2. For this high P(H<sub>2</sub>), the H coverage favored without carbonaceous species is 26 H adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster in the CUB morphology, as described in previous work<sup>[26]</sup>. All  $\Delta_rG$  values are significantly lower than at J = 0.01 and J = 1, due to the reference used (cluster with no H atom). In general, coadsorption of carbonaceous species and hydrogen tends to decrease the H coverage for the most stable C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> adsorbed on the Pt<sub>13</sub> cluster, again due to the fact that the C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> moieties can compensate several coordination sites of H atoms.

#### **V.C.5.1. Case of the symmetric dehydrogenation**

In the case of symmetric dehydrogenation (Figure 25), the  $\Delta_rG$  profile looks rather similar than for J = 0.01 and J = 1 starting from the ethyl species. Ethylene remains the most stable system along this pathway. The relatively higher Gibbs free energies of vinyl and acetylene at this high J ratio limit the second dehydrogenation of ethane, as compared to lower J values. For high J value, the symmetric dehydrogenation favors the formation of adsorbed ethylene on the cluster.

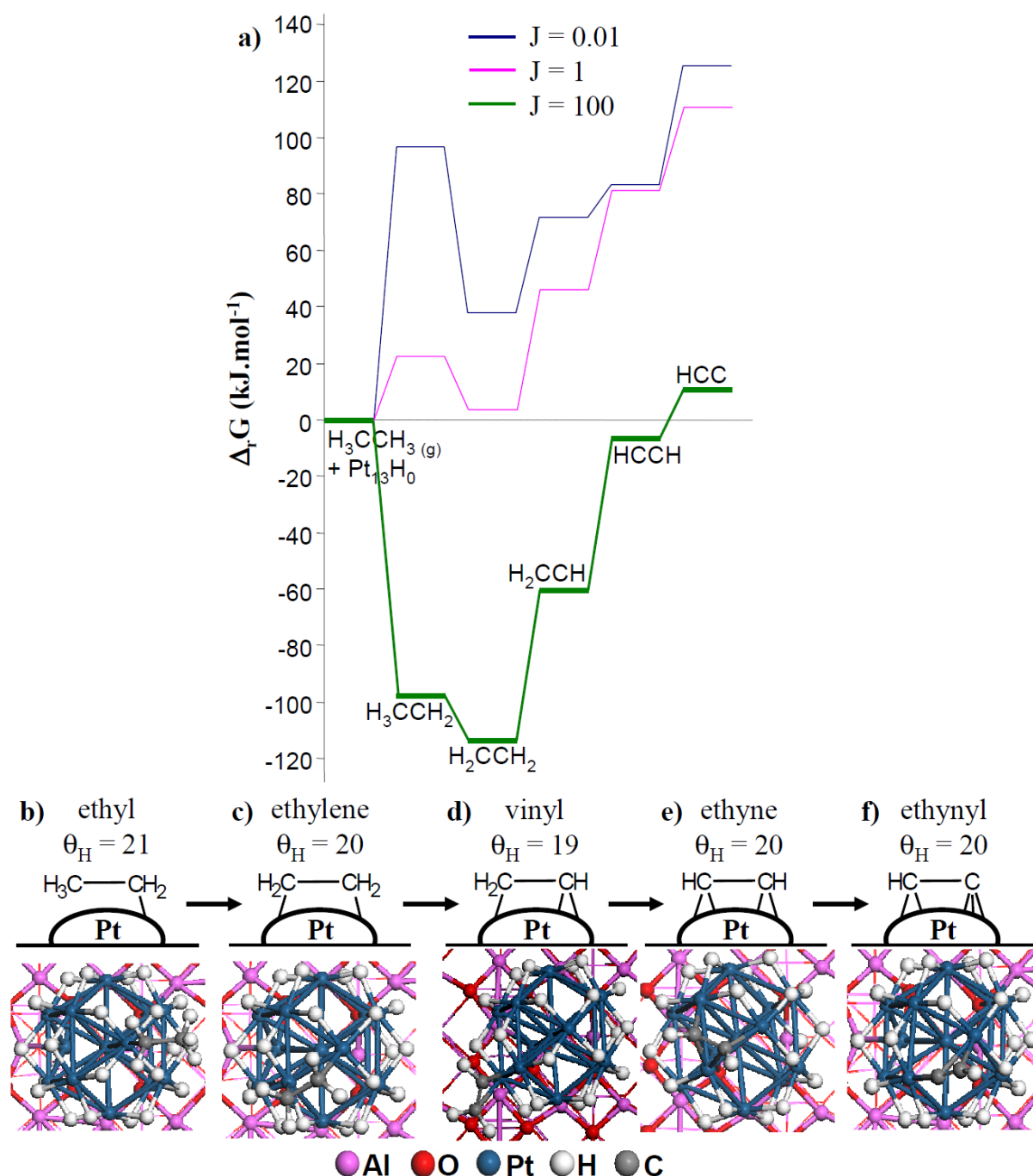


Figure 25 – Symmetric dehydrogenation intermediates on  $Pt_{13}H_n/\gamma-Al_2O_3$  model for the high J ratio ( $J = 100$ ). a)  $\Delta_r G$  of the most stable configuration of  $C_xH_y$  species on the  $Pt_{13}H_n/\gamma-Al_2O_3$  model (including H coverage variation) at  $J = 100$ . Pathways for  $J = 0.01$  and  $J = 1$  are recalled. Top views of the most stable configuration of  $C_xH_y$  species on the  $Pt_{13}H_n/\gamma-Al_2O_3$  model (including H coverage variation) respectively for b) ethyl, c) ethylene, d) vinyl, e) acetylene and f) ethynyl species.

### V.C.5.2. Case of the asymmetric dehydrogenation

At reverse, the reaction path for the asymmetric dehydrogenation (Figure 26) is strongly modified by the high pressure of hydrogen. Ethylidyne is no longer a minimum ( $\Delta_r G = -32$  kJ.mol<sup>-1</sup>) due to the significant stabilization of ethyl and ethylidene ( $\Delta_r G = -98$  and  $-49$  kJ.mol<sup>-1</sup> respectively). Thus the formation of ethylidyne is limited by the thermodynamic

profile along the path. This can be tentatively assigned to the cuboctahedral shape of the cluster, which may not fit, together with a high H content, the ethylidyne species.

Formation of vinylidene and ethynyl are unlikely due to their significantly lower stability ( $\Delta_r G = +7$  and  $+11$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively).

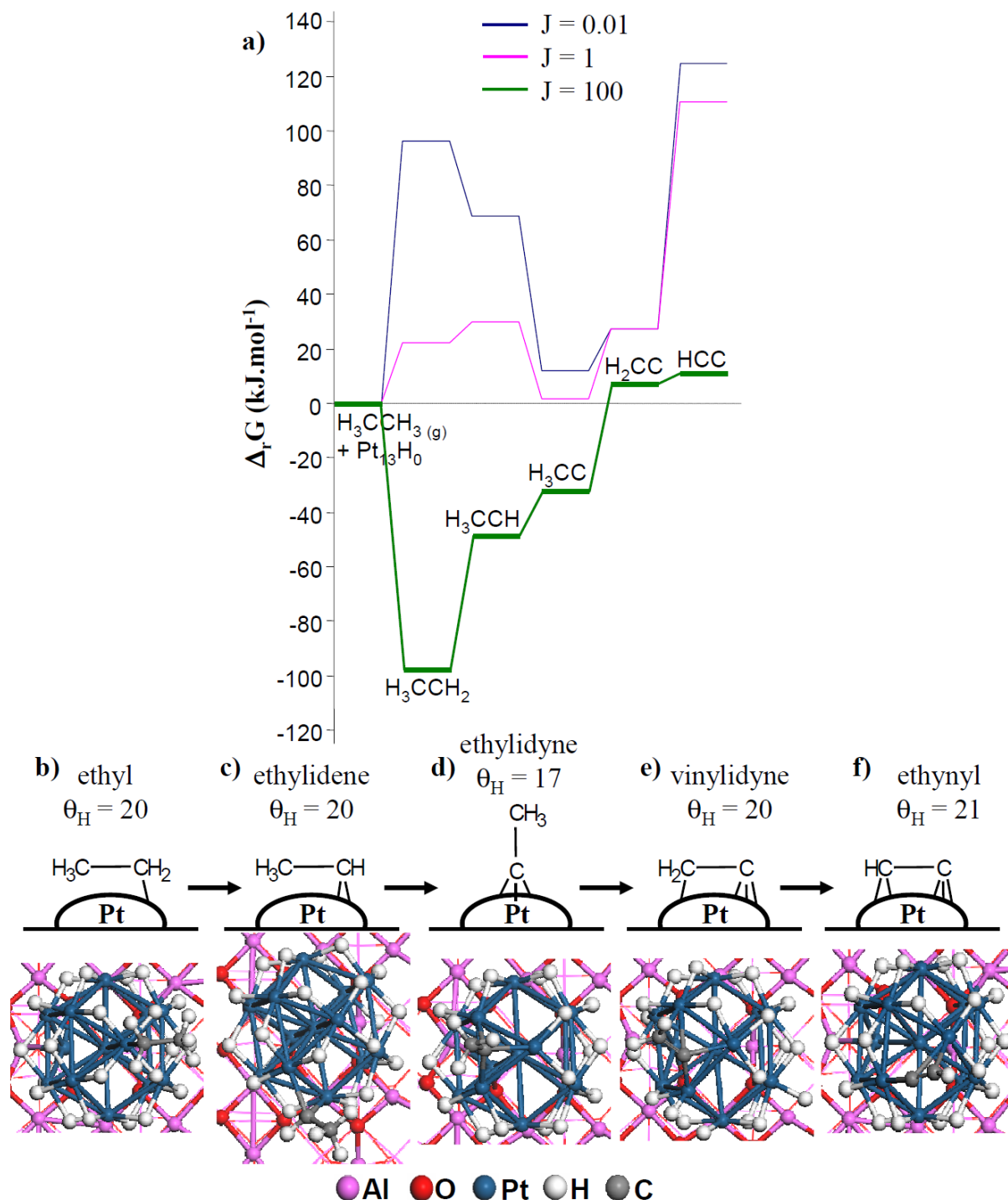


Figure 26 – Asymmetric dehydrogenation intermediates on  $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model for  $J = 100$ . a)  $\Delta_r G$  of the most stable configuration of  $C_xH_y$  species on the  $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model (including H coverage variation) for  $J = 0.01$ ,  $J = 1$  and  $J = 100$  (blue, pink and green curves respectively). b)-f) Most stable structures found.

In these hydrogen rich conditions, ethynylidyne is thus no longer a poison of the dehydrogenation of ethane into ethylene.

### V.C.5.3. Case of the C-C bond breaking combined with C-H bond breaking

Results are reported in Figure 27. The scission of C-C bonds is thermodynamically favored in the case of the ethylidene H<sub>3</sub>CCH species ( $\Delta_r G$  variation of -10 kJ.mol<sup>-1</sup> respectively). In all the other cases, the cost of the scission is high and should thus limit the C-C bond scission. However, the very high stability of CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> with the desorption of methane is a thermodynamic driving force which might favor the hydrogenolysis in the case of high J values. A kinetic study is needed to confirm these hypotheses. In addition, the high instability of highly dehydrogenated monocarbonaceous compounds indicates that the formation of carbide and coke precursors is not favored in strong excess of H<sub>2(g)</sub>. By contrast, their hydrogenation into methane or recombination into ethylene or ethyl is favored.

Note that in the case of (CH<sub>3</sub>)(C), (CH)(C) and (C)(C) species, the H coverage of the most stable system is equal to 9, 5 and 12 respectively (Table 2), which is very low in this thermodynamic conditions. The morphology in these cases is not a CUB anymore, but rather a BP-type structure (Figure 27e and f). This can be assigned to the presence of (C) atoms, which need to form three to four C-Pt bonds to be stabilized. We observed that this is not compatible with a dense CUB morphology, which becomes excessively distorted in the presence of an adsorbed C atom. The BP morphology can more easily accommodate such species, but as it implies a lower H content, the corresponding  $\Delta_r G$  values are at last very high. Thus the instability of coke and carbide precursors at J = 100 can both be assigned to their easy hydrogenation and to morphology effects of the particles (CUB) which tends to destabilize these species.

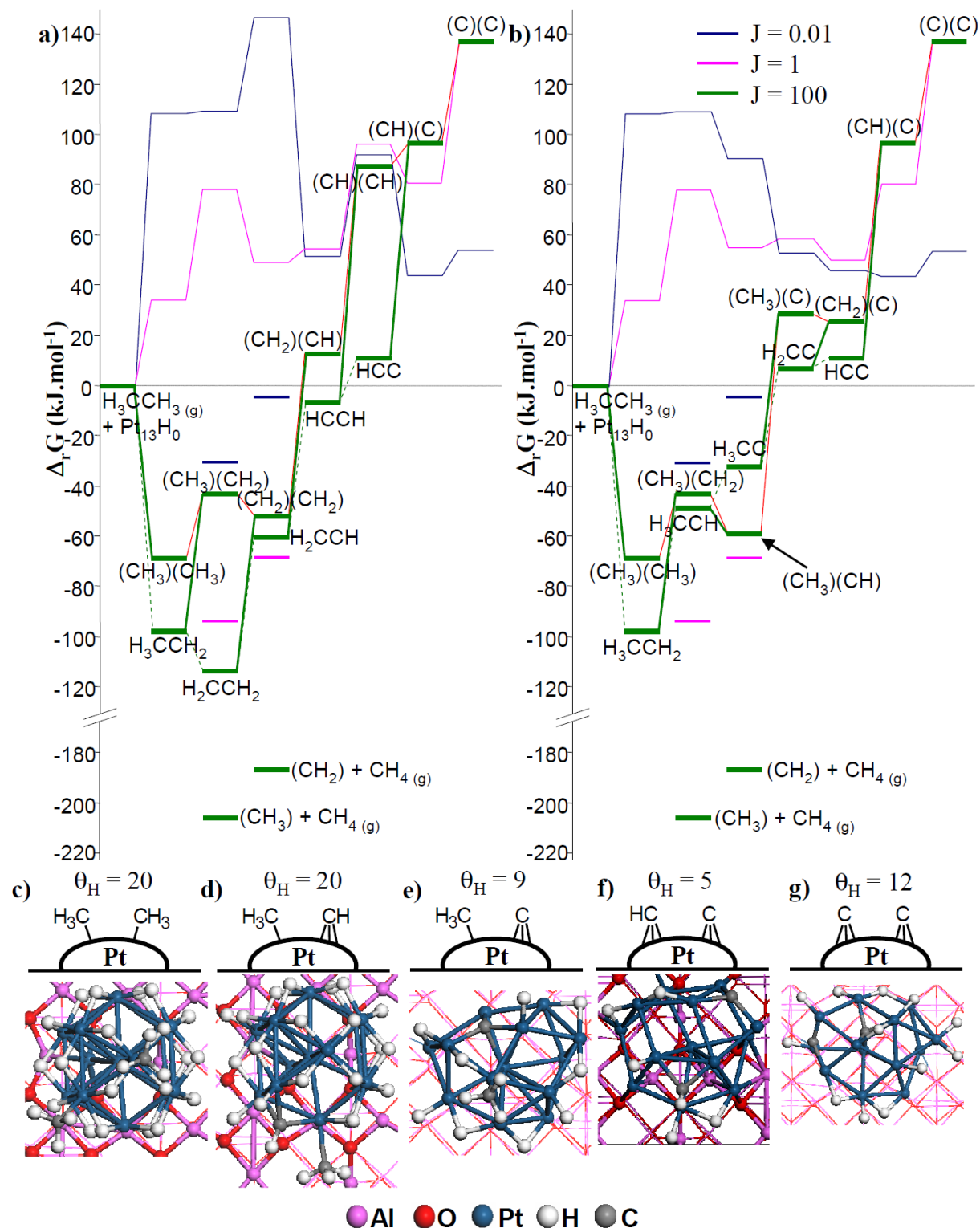


Figure 27 –  $\Delta_r G$  of the C-C bond breaking intermediates on the  $Pt_{13}H_n/\gamma-Al_2O_3$  model for the  $J = 0.01$ ,  $J = 1$  and  $J = 100$ . (including H coverage variation) following a) the symmetric dehydrogenation and b) the asymmetric dehydrogenation pathways. Parenthesizes delimit the monocarbonaceous species adsorbed on the cluster after the C-C bond breaking. Plain green lines correspond to C-C bond breaking reactions whereas dash green lines are the reaction paths of a) the symmetric and b) the asymmetric dehydrogenation reactions. Red lines represent the dehydrogenation reaction path after the C-C bond breaking. c-f) selected optimized structures.

## V.D. Discussion

### V.D.1. Impact of hydrogen on the thermochemistry of C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>

In agreement with Le Châtelier's law, the increase of partial pressure increases the stability of adsorbed species. As already demonstrated by our model, the increase of J ratio from 0.01 to 1 increases the H coverage on the particle. The same trend is observed for J = 100 (which includes an increase of the total pressure from 20 to 100 bars). Moreover Pt<sub>13</sub> clusters, from the most stable systems under this high H pressure, present a cuboctahedral morphology in accordance with results in previous work<sup>[26]</sup>.

In addition to this effect on the H coverage, our results show evidence of the impact of H content and of cluster morphology on the stability of adsorbed C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species (x = 1 or 2 and 0 ≤ y ≤ 5). Figure 28 represents the evolution of stability of the carbonaceous species for the three thermodynamic conditions described previously. In order to facilitate the lecture of the graphic, three envelopes encompassing the points relative to the involved carbonaceous species – except when methane is released - are drawn for each J value (J = 0.01, 1 and 100 in blue, pink and green respectively). As observed on Figure 28 the shape and position of the envelopes directly depend on J. Following the increase of H<sub>2</sub> partial pressure and thus the J value, the width of the envelopes varies from large (blue envelope) to fine (green envelope). This reveals the narrowing of the interval of stability between the different intermediates when increasing P(H<sub>2</sub>). In other words, at low P(H<sub>2</sub>), and for a given reaction step, the system is thermodynamically selective towards the formation of one well defined intermediate. By contrast, high P(H<sub>2</sub>) induces a leveling of the stability of the different adsorbed intermediates at a given step.

Furthermore, the free energy minimum is displaced from ethylidyne H<sub>3</sub>CC (J = 0.01) to ethylene H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> (J = 100). At the same time, the lowest  $\Delta_rG$  pathways (thick lines of the envelopes) exhibit an increased slope along the intermediates subsequent to ethylene, when P(H<sub>2</sub>) increases. This illustrates the increase of stability for highly hydrogenated species (ethyl H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>, ethylene H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> and ethylidyne H<sub>3</sub>CC) and the decrease of stability for highly dehydrogenated species ((CH)(C) and (C)(C)) namely coke / carbide precursors. Moreover, the higher the J ratio, the more stable is the desorption of gaseous methane after the C-C bond breaking (brown arrow in Figure 28. This reveals that hydrogenolysis pathways may become predominant.

All these observations are consistent with experimentally observed impacts of hydrogen on the reactivity of supported catalysts based on Pt highly dispersed<sup>[1,2]</sup>. The presence of hydrogen in the medium allows the catalyst to hydrogenate the highly dehydrogenated carbonaceous compounds. Our calculations demonstrate that this is favored by the destabilization of their Gibbs free formation energy on the metallic phase, and also driven by morphology changes of the metallic phases.



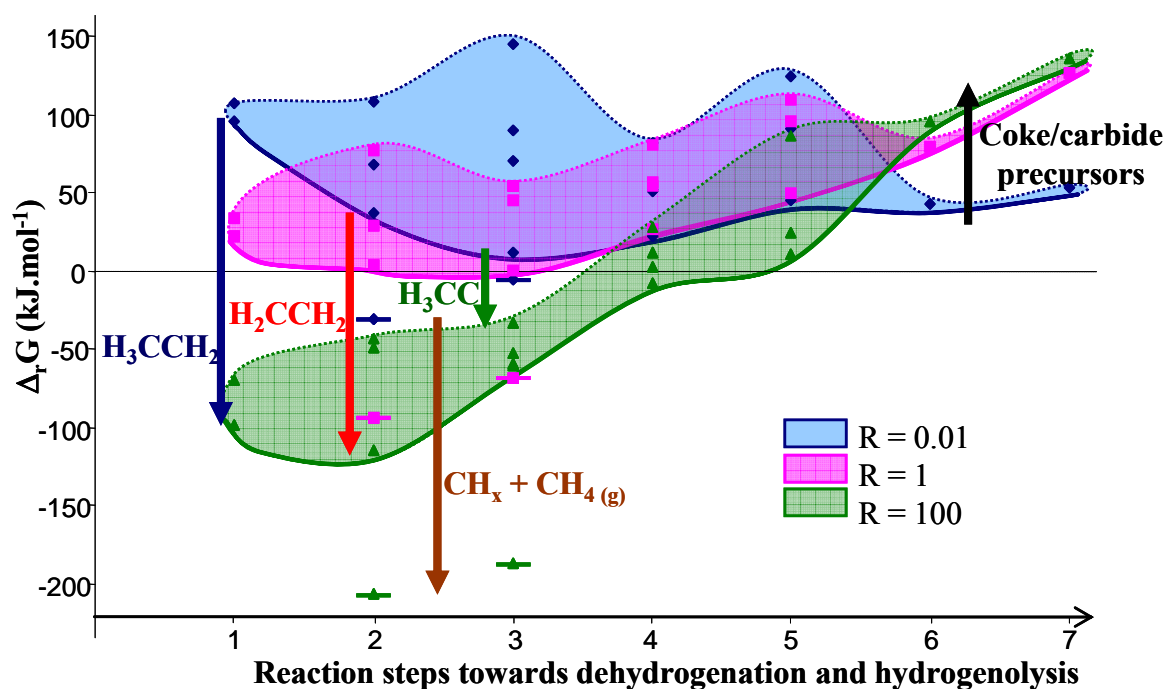


Figure 28 - Evolution of  $\Delta_r G$  values for the three J ratios studied as a function of the H content of the carbonaceous species (from high H content on the left to low on the right). Envelopes are drawn following the stability of each carbonaceous species (blue, pink and green envelopes encompass the carbonaceous species, with exception of systems with desorption of methane, for J = 0.01, 1 and 100 respectively). Evolution of stability of relevant species are highlighted by blue, red, brown, green and black arrows for ethyl  $H_3CCH_2$ , ethylene  $H_2CCH_2$ , desorption of methane  $CH_x + CH_4(g)$ , ethynyl  $H_3CC$  and coke/carbide precursors [(CH)(C) and (C)(C)] respectively. Cases with desorption of methane are marked by sticks.

Moreover, the increase of hydrogen partial pressure is known to favor the hydrogenolysis of hydrocarbons which is also recovered by our model. This latter demonstrates also an increase of stability for the highly hydrogenated species. For our knowledge, this result is of prior interest to better understand the reactivity of HC with nanometric Pt clusters. It demonstrates the advantage of working in reductive atmosphere to facilitate the formation of activated HC via the formation of alkenes and by avoiding the formation of coke and carbide precursors. These conclusions increase the understanding of the Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalyst in reaction conditions, notably in catalytic reforming conditions.

## V.D.2. Extrapolation to catalytic reforming conditions

The goal in catalytic reforming is to increase the octane number mostly by transforming linear alkanes to aromatics by dehydro-cyclisation. To this end, the dehydrogenation step of alkanes into alkenes is at the core of the chemical process: either cycloalkanes are dehydrogenated into aromatics, or linear alkanes are dehydrogenated into alkenes before structural reconfiguration. This step is modeled by the previously called symmetric dehydrogenation in this work. The formation of ethylene  $H_2CCH_2$  species in the case of C2 is thus of prior interest to understand the reactivity of the metallic phase. As explained earlier, hydrogen pressure is experimentally known<sup>[1,2]</sup> to limit the formation of coke which deactivates the catalyst. However, a too high pressure favors the hydrogenolysis of alkanes, measured by the presence of light HC (as methane and ethane), which is considered as a side reaction in catalytic reforming. Thus the optimal hydrogen partial pressure is a compromise between the energy cost from regeneration after coke formation and from the lost of yield via hydrogenolysis. In industrial processes, J is higher than 1.5 in order



to increase the time between regenerations of the catalyst to the detriment of the yield. These conclusions are consistent with the results from our calculations. Furthermore, the lower gaps of stability between carbonaceous species at medium and high J ratio are believed to facilitate the catalytic reactivity of the metallic phase. A kinetic study is however needed to confirm this hypothesis.

Our results also demonstrate the relative stabilization of alkenes (ethylene H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>) versus alkylidyne (ethylidyne H<sub>3</sub>CC) when increasing the J ratio. At J = 1 ratio, the  $\Delta rG$  of these two species is nearly the same. This may also explain the necessity to further increase the hydrogen partial pressure to significantly favor the formation of ethylene in the catalytic reforming conditions by avoiding poisoning by dormant species as ethylidyne.

Thus, avoiding ethylidyne would require J values much higher than 1. But in these conditions, we show that hydrogenolysis becomes much favorable. This feature can be seen as a bottleneck due to the used of pure platinum as an active phase. In practice, doping of the metallic phase with a second metal, such as tin (Sn), is used to limit the hydrogenolysis reactions. It may however also play a significant role in the destabilization of alkylidyne species as observed with first principle calculations on Pt<sub>3</sub>Sn(111) extended surface<sup>[35]</sup>, Pt<sub>16</sub>Sn<sub>9</sub> clusters<sup>[19]</sup> and experimental studies on PtSn/SiO<sub>2</sub><sup>[19,20]</sup>.

## V.E. Conclusion

Structures and stability of adsorbed C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species (x = 1 or 2 and 0 ≤ y ≤ 5) on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt<sub>13</sub> clusters with various H contents were investigated. Results allow the description of the surface state of the catalyst under reactive atmosphere. Calculated relative Gibbs free energy profiles of the transformation of ethane allows us to simulate the relative stability of adsorbed C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species (x = 1 or 2 and 0 ≤ y ≤ 5) on hydrogenated Pt<sub>13</sub> cluster under reaction conditions. New insights on the reactivity of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> on highly dispersed Pt nanoparticles supported in realistic conditions are given. For this purpose, three relevant ratio of partial pressure of hydrogen over partial pressure of ethane (J) have been investigated (J= 0.01, 1 and 100). Each ratio may favor a particular reactivity of the metallic particle: (i) dehydrogenation into valuable intermediates (namely ethylene), (ii) dehydrogenation into dormant species (namely ethylidyne), (iii) hydrogenolysis of ethane into methane, (iv) coke / carbide precursor formation.

For low J values (around 0.01), the ethylidyne H<sub>3</sub>CC species is the most stable C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> species which is in agreement with experimental observations. Two distinct thermodynamic minima appear for ethylene H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> and ethylidyne H<sub>3</sub>CC. The latter is believed to be a reaction trap. The breaking of the C-C bond is envisaged (via ethylidene H<sub>2</sub>CCH and ethynyl HCC) and leads to the formation of carbonaceous deposits due to the higher stability of highly dehydrogenated compounds at low J ratio. This result explains the formation of coke and carbide precursors on the catalyst under low hydrogen partial pressure. The most plausible intermediates for the scission of the C-C bond are ethylidene H<sub>3</sub>CCH and vinyl H<sub>2</sub>CCH.

At medium J values (around 1), the presence of H on the Pt<sub>13</sub> cluster stabilizes HC with high H content and destabilizes the one with low H content. Thus coking and carbide precursors are limited. Ethylene and ethylidyne exhibit similar stability so that the poisoning by ethylidyne may be less pronounced than for J = 0.01. This ratio seems to be an optimal compromise for Pt particles, regarding the reduced formation of ethylidyne and coke/carbide

precursors as compared to  $J = 0.01$ . However, hydrogenolysis starts to become feasible thermodynamically.

At high  $J$  values ( $J = 100$ ), the asymmetric dehydrogenation is thermodynamically disfavored and the formation of ethylene is favored in opposite to the low  $J$  ratio case. The C-C rupture is possible through the scission of ethylidene H<sub>3</sub>CCH C-C bond. Due to the high H content on the Pt<sub>13</sub> cluster, hydrogenation of CH<sub>y</sub> (including highly dehydrogenated compounds) is favored leading to an important hydrogenolysis reactivity of the catalyst in high  $J$  ratio.

At this stage, our approach was limited to thermodynamic considerations to describe the surface state of the catalyst under reaction conditions. Further kinetic investigations and transition state calculations are needed to investigate the impact of hydrogen on the reaction mechanisms.

## References

- [1] Sinfelt J.H. Catalytic Reforming in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH; G.Ertl, H.Knözinger, J.Weitkamp, Eds.; **1997**; Vol. III, pp 1939-1955.
- [2] Antos G.J.; Aitani A.M. *Catalytic Naphtha Reforming, 2nde ed.*; Édition Marcel Dekker; **2004**.
- [3] Alexeev O.S.; Li F.; Amiridis M.D.; Gates B.C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 2338-2349.
- [4] Bus E.; Ramaker D.E.; van Bokhoven J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8094-8102.
- [5] Oudenhuijzen M.K.; van Bokhoven J.A.; Koningsberger D.C. *J. Catal.*, **2003**, *219*, 134-145.
- [6] Zeera F.; Bernstein N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4881-4887.
- [7] Deng R.; Herceg E.; Trenary M. *Surf. Sci.*, **2004**, *573*, 310-319.
- [8] Deng R.; Herceg E.; Trenary M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17628-17633.
- [9] Zaera F.; Chrysostomou D. *Surf. Sci.*, **2000**, *457*, 71-88.
- [10] Kesmodel L.L.; Dubois L.H.; Somorjai G.A. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 2180-2188.
- [11] Starke U.; Barbieri A.; Materer N.; Van Hove M.A.; Somorjai G.A. *Surf. Sci.*, **1993**, *286*, 1-14.
- [12] Döll R.; Gerken C.A.; Van Hove M.A.; Somorjai G.A. *Surf. Sci.*, **1997**, *374*, 151-161.
- [13] Zeera F.; French C.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2236-2243.
- [14] Harris J.J.W.; Fiorin V.; Campbell C.T.; King D.A. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 4069-4075.
- [15] Davis S.M.; Zeera F.; Somorjai G.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7453-7461.
- [16] Anderson S.L.; Szanyi J.; Paffett M.T.; Datye A.K. *J. Catal.*, **1996**, *159*, 23-30.
- [17] Zaera F.; Chrysostomou D. *Surf. Sci.*, **2000**, *457*, 89-108.
- [18] Binder A.; Seipenbusch M.; Muhler M.; Kasper G. *J. Catal.*, **2009**, *268*, 150-155.
- [19] Shen J.; Hill J.M.; Watwe R.M.; Spiewak B.E.; Dumesic J.A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 3923-3934.
- [20] Cortright R.D.; Dumesic J.A. *J. Catal.*, **1994**, *148*, 771-778.
- [21] Corral Valero M.; Raybaud P.; Sautet P. *J. Catal.*, **2007**, *247*, 339-355.
- [22] Watwe R.M.; Spiewak B.E.; Cortright R.D.; Dumesic J.A. *J. Catal.*, **1998**, *180*, 184-193.
- [23] Watwe R.M.; Cortright R.D.; Nørskov J.K.; Dumesic J.A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2299-2310.

- [24] Petrova G.P.; Vayssilov G.N.; Rösch N. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, *1*, 958-970.
- [25] Hu C.H.; Chizallet C.; Mager-Maury C.; Corral Valero M.; Sautet P.; Toulhoat H.; Raybaud P. *J. Catal.*, **2010**, *274*, 99-110.
- [26] Mager-Maury C.; Bonnard G.; Chizallet C.; Sautet P.; Raybaud P. *ChemCatChem*, **2011**, *3*, 200-207.
- [27] Perdew J.P.; Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 13244-13249.
- [28] Kresse G.; Hafner J. *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, 14251-14269.
- [29] Kresse G.; Furthmüller J. *J. Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*, 15-50.
- [30] Kresse G.; Joubert J. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 1758-1775.
- [31] Mittendorfer F.; Thomazeau C.; Raybaud P.; Toulhoat H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 12287-12295.
- [32] Essen J.M.; Haubrich J.; Becker C.; Wandelt K. *Surf. Sci.*, **2007**, *601*, 3472-3480.
- [33] Hirschl R.; Eichler A.; Hafner J. *J. Catal.*, **2010**, *226*, 273-282.
- [34] Watson G.W.; Wells R.P.K.; Willock D.J.; Hutchings G.J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6439-6446.
- [35] Watwe R.M.; Cortright R.D.; Mavrikakis M.; Nørskov J.K.; Dumesic J.A. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 4663-4668.
- [36] Ge Q.; King D.A. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 4699-4702.
- [37] Zhao Z.-J.; Moskaleva L.V.; Aleksandrov H.A.; Basaran D.; Rösch N. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 12190-12201.
- [38] Podkolzin S.G.; Alcalá R.; Dumesic J.A. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, *218*, 217-227.
- [39] Spiewak B.E.; Cortright R.D.; Dumesic J.A. *J. Catal.*, **1998**, *176*, 405-414.
- [40] Nieminen V.; Honkala K.; Taskinen A.; Murzin D.Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 6822-6831.
- [41] Wang P.-K.; Slichter C.P. *Journal of Physical Chemistry*, **1985**, *89*, 3606-3609.
- [42] Ditlevsen P.D.; Van Hove M.A.; Somorjai G.A. *Surf. Sci.*, **1993**, *292*, 267-275.
- [43] Anghel A.T.; Jenkins S.J.; Wales D.J.; King D.A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 4147-4156.
- [44] Chen Y.; Vlachos D.G. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 4973-4982.
- [45] Yeo Y.Y.; Stuck A.; Wartnaby C.E.; King D.A. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *259*, 28-36.
- [46] Sinfelt J.H. *J. Catal.*, **1972**, *27*, 468-471.

## **Conclusion générale et perspectives**

Les catalyseurs métalliques ultra-dispersés supportés sur alumine- $\gamma$  constituent une classe importante de catalyseurs hétérogènes, dont la structure et le comportement en conditions réactionnelles demeurent des sujets d'importance. Dans le but d'approfondir la compréhension de l'impact des propriétés acido-basiques de l'alumine- $\gamma$  sur l'interaction métal-support ainsi que les effets de la phase gaz sur la réactivité des catalyseurs, notre étude se focalise sur la réactivité des catalyseurs de reformage catalytique. Le catalyseur modèle choisi est un agrégat monométallique de platine déposé sur alumine qui reste la référence des études fondamentales pour permettre des progrès dans la compréhension de ce système complexe. La mise en œuvre de calculs dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, réalisés à partir de modèles moléculaires réalistes, a permis de déterminer l'état de surface du catalyseur pour des conditions de température et de pression représentatifs de l'expérience.

La modélisation de l'interaction d'agrégats de platine comprenant entre un et treize atomes avec les surfaces d'alumine- $\gamma$  (100) déshydratée d'une part et (110) hydratée et chlorée d'autre part a permis de rationaliser les effets de l'état de surface et de la chloration du support. Un rôle déterminant de la migration d'espèces de surface (hydroxyles, hydrogène provenant de ces hydroxyles et de chlore) vers l'agrégat métallique a été mis en évidence dans la stabilisation des agrégats de platine sur la surface (110). La migration cumulée d'un groupement hydroxyle et d'un atome d'hydrogène d'un hydroxyle de surface induit la plus grande stabilisation sur la surface hydratée. Sur la surface chlorée, il s'agit de la migration cumulée d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène d'un hydroxyle de surface. Cette stabilisation est principalement expliquée par la formation de liaisons Pt-Al et Pt-O, sur les atomes d'aluminium et d'oxygène de surface révélés par le départ des groupes migrants, ce qui ancrent les agrégats à la surface. Lorsque les migrations sont prises en compte, les agrégats sont plus stables sur la surface (110) hydratée que sur la surface (100) déshydratée. La chloration de la surface (110) accentue encore cette tendance. En outre, la stabilité toute particulière des agrégats constitués de trois atomes de platine sur les surfaces chlorées a été révélée par nos calculs. Cela démontre un caractère métastable pour cette taille de particule dès les faibles taux de recouvrement en chlore (1 % massique). Ces résultats sont compatibles avec des observations expérimentales par microscopie électronique et expliquent l'augmentation de la dispersion de la phase métallique ainsi que sa plus grande stabilité face au frittage après chloration. Le chlore pourrait également jouer un rôle non négligeable lors de la migration des agrégats sur la surface. Cependant une étude cinétique reste à mener pour pouvoir confirmer cette hypothèse.

L'impact de l'atmosphère réactionnelle sur la structure et la réactivité des agrégats supportés a pu être déterminé tout d'abord par l'adsorption d'hydrogène seul. La recherche des modes d'adsorption et de changement structuraux pour la phase métallique, en fonction du taux de recouvrement en hydrogène, a été mise en œuvre par le biais de calculs de dynamique moléculaire. Dans un deuxième temps, la coadsorption d'hydrogène avec de l'éthane, molécule modèle des alcanes, a été modélisée sur le modèle Pt<sub>13</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(100). La prise en compte des conditions de température et de pression à l'aide d'un modèle thermodynamique a ainsi permis d'identifier l'état de surface le plus stable du catalyseur.

Cette approche montre que le taux de recouvrement en hydrogène accessible sur les agrégats supportés varie en fonction des conditions de température et de pression en

dihydrogène et peut atteindre des recouvrements jusqu'à trois atomes d'hydrogène par atome de platine. Ce comportement se distingue de celui de la surface Pt(111) (représentatif de particules de grande tailles) qui présente comme taux de recouvrement maximum un atome d'hydrogène par atome de platine. Le modèle thermodynamique indique qu'à température ambiante, l'hydrogène reste adsorbé sur le métal, même pour de très faibles pressions en dihydrogène. Ceci montre qu'une désorption totale à température ambiante n'est pas envisageable y compris sous vide, ce qui suggère que l'observation d'une particule dépourvue d'hydrogène sera difficile expérimentalement. La prise en compte de l'hydrogène adsorbé est donc nécessaire notamment pour interpréter correctement les résultats expérimentaux d'EXAFS ou de titration. Nos calculs par dynamique moléculaire *ab initio* indiquent également que pour les hauts recouvrements en hydrogène, une restructuration de l'agrégat Pt<sub>13</sub> est attendue. La morphologie biplanaire (BP) supportée bascule vers une morphologie cuboctaédrique (CUB) pour les fortes teneurs en hydrogène. Ceci s'explique par l'importante stabilité de l'agrégat CUB hydrogéné, alors que la morphologie BP est fortement déformée pour les fortes teneurs en hydrogène. Dans le cas du CUB, l'interaction métal-support est nettement diminuée par rapport au BP, mais la faible déformation du CUB compense totalement cette perte pour les fortes teneurs en hydrogène. La formation d'une couche d'atomes d'hydrogène adsorbés sur toute la surface de l'agrégat CUB pour de forts taux de recouvrement suggèrent l'intercalation d'hydrogène à l'interface métal-support, comme proposé dans la littérature à partir de mesures EXAFS. Notre modèle à plus faibles pressions d'hydrogène (morphologie BP) démontre la formation de liaisons Pt-O mais également de liaisons Pt-Al dont la distance moyenne calculée est compatible avec les mesures EXAFS initialement attribuées à des liaisons Pt-O longues. Il est cependant à noter que les taux de recouvrement les plus élevés prédits par notre modèle (~3 H/Pt) n'ont jamais été proposés expérimentalement pour les catalyseurs à base de platine.

Les importantes modifications structurales subies par l'agrégat lors de l'adsorption d'hydrogène, ainsi que les taux de recouvrement accessibles d'après notre modèle thermodynamique, nous amènent-elles à proposer un modèle novateur de l'évolution de l'agrégat de platine en atmosphère d'hydrogène. Ce modèle permet déjà de reconsidérer l'état du système catalytique en milieu hydrogénéant (conditions analytiques ou de reformage catalytique notamment). L'hydrogène intervenant en tant que réactif au cours du reformage catalytique, son taux de recouvrement apparaît comme un paramètre clef pour le contrôle de la sélectivité cokage/déshydrogénation/hydrogénéolyse.

Enfin, le modèle thermodynamique a été enrichi des calculs d'interaction de molécules et intermédiaires hydrocarbonées, issues de la dissociation de liaisons C-H et C-C de l'éthane, sur l'agrégat Pt<sub>13</sub> en présence d'hydrogène. Ces intermédiaires peuvent s'écrire C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (1 ≤ x ≤ 2 et 0 ≤ y ≤ 5). Notre modèle démontre l'impact significatif de l'hydrogène sur la stabilité relative des C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> par la comparaison de trois conditions réactionnelles, définies par le rapport J des pressions partielles d'hydrogène et d'éthane. Nous avons pu montrer que pour les faibles pressions en hydrogène (J = 0.01), les espèces fortement déshydrogénées comme le méthylidyne (CH) et l'atome de carbone (C) présentent une stabilité significative. Ces espèces sont les précurseurs de la formation de coke ou de carbure métallique sur le catalyseur ce qui est en accord avec les observations expérimentales pour les faibles teneurs d'hydrogène. Nos calculs démontrent également que pour les faibles pressions d'hydrogène, l'éthylidyne H<sub>3</sub>CC est l'espèce adsorbée la plus stable, en compétition avec le vinylidène H<sub>2</sub>CC. Ces espèces sont des pièges au niveau réactionnel du fait de leur grande stabilité et de leur incapacité à désorber de l'agrégat métallique. Leur formation est cependant thermodynamiquement très probable d'après nos calculs pour les faibles pressions d'hydrogène, ce qui est en accord avec

les travaux expérimentaux et théoriques de la littérature. Pour les teneurs plus importantes en hydrogène ( $J = 1$  et  $100$ ), les calculs démontrent une déstabilisation significative des espèces fortement déshydrogénées, limitant la formation de précurseurs de coke ou de carbure. Ce rôle de l'hydrogène est invoqué dans la littérature et est correctement reproduit par notre modèle. Par ailleurs, une stabilisation significative des espèces fortement hydrogénées comme l'éthyl  $H_3CCH_2$  et l'éthylène  $H_2CCH_2$  est également observée. L'éthylène  $H_2CCH_2$  devient compétitif avec la formation d'éthylidyne  $H_3CC$  pour des valeurs de  $J$  variant de 1 à 10. L'éthylène est même l'espèce adsorbée la plus stable lors de l'augmentation de  $P(H_2)$ . De plus sa désorption possible dans la phase gaz sert de force motrice à sa formation recherchée dans le cas des réactions de déshydrocyclisation. Toutefois, dans ces conditions de moyenne ou forte  $P(H_2)$ , la rupture de la liaison C-C via hydrogénéolyse est rendue thermodynamiquement plus favorable lorsque  $J$  augmente, notamment grâce à la désorption de méthane en phase gaz. L'éthyl  $H_3CCH_2$ , l'éthylidène  $H_3CCH$ , le vinyl  $H_2CCH$ , l'acétylène  $HCCH$  et l'éthylyne  $HCC$  ont été identifiés comme les candidats les plus probables pour la rupture de la liaison C-C, ce qui est en accord avec les résultats théoriques sur les surfaces étendues.

Cela signifie que l'optimum de fonctionnement d'un catalyseur monométallique platine requiert une pression d'hydrogène relativement élevée pour laquelle les réactions d'hydrogénéolyse prédominent. Pour contrebalancer cela dans le catalyseur industriel, il est nécessaire d'avoir recours à l'utilisation de dopants Sn ou Re qui permettent de dépasser les limites du platine en fonctionnant à des rapports  $J$  plus faibles. Une étude plus poussée sur l'effet de ces dopants serait donc pertinente à l'avenir pour confirmer cette hypothèse.

En perspective de ce travail, nous pouvons proposer qu'à partir des géométries les plus stables modélisées pour les conditions critiques du reformage catalytique, l'adsorption de composés hydrocarbonés sur le métal servira de point de départ pour l'étude des chemins réactionnels des réactions d'hydrogénéolyse et de déshydrogénation sur les catalyseurs modèles Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  par la méthode dite NEB (Nudged Elastic Band). L'étude de stabilité des produits d'hydrogénéolyse coadsorbés sur l'agrégat métallique avec les atomes d'hydrogène et celle des chemins réactionnels impliqués permettra de mieux comprendre comment orienter cinétiquement cette réaction. Elle aidera également à expliquer la sélectivité entre les réactions de cokage, de déshydrogénation et d'hydrogénéolyse en fonction de la pression partielle en hydrogène. La comparaison de la réactivité de l'éthane avec celle d'alcane plus longs, donnant lieu à des intermédiaires différents, pourrait également être envisagée. A terme une modélisation par Monte-Carlo cinétique pourra être mise en place sur la base des intermédiaires et barrières calculées.

Enfin, dans le but d'étudier l'impact de l'acido-basicité du support sur la réactivité des nanoagrégats, il conviendra également d'étendre notre étude aux surfaces d'alumine (110) hydratées et chlorées pour pouvoir étudier la réaction d'hydrogénéolyse sur des systèmes intégrant les effets d'hydratation et de chloration du support.











## Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est la compréhension de l'impact des propriétés acido-basiques des supports oxydes sur l'interaction métal-support ainsi que les effets du milieu réactionnel sur les propriétés structurales, électroniques, thermodynamique et réactives des catalyseurs métalliques hyper-dispersés (utilisés par exemple en reformage catalytique).

Le catalyseur modèle choisi est un agrégat monométallique de platine déposé sur alumine qui est la référence des études fondamentales pour permettre des progrès dans la compréhension de ce système complexe. La mise en œuvre de calculs dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, réalisés à partir de modèles moléculaires périodiques, a permis de déterminer l'état de surface du catalyseur pour des conditions de température et de pression représentatifs de l'expérience.

L'influence de la taille des particules conjointement à la présence de chlore sur la stabilité thermodynamique des agrégats de platine supportés sur alumine- $\gamma$  a démontré une stabilisation significative des agrégats de platine Pt<sub>3</sub> lors de la migration d'espèces de surface (H, OH et Cl) sur la particule. Ce phénomène, accentué par la chloration de l'alumine, trouve son explication dans la formation de liaisons Pt-Al et Pt-O qui ancrent l'agrégat sur le support. Ces résultats permettent d'expliquer le rôle du chlore sur l'amélioration de la dispersion ainsi que la résistance accrue au frittage de la phase métallique des catalyseurs de platine.

L'effet de l'hydrogène sur les particules de platine supportés est également étudiée. La reconstruction d'une morphologie biplanaire (la plus stable en absence d'hydrogène) vers une morphologie cuboctaédrique pour les forts taux de recouvrement a été démontrée et permet d'expliquer plusieurs observations expérimentales. Le modèle thermodynamique utilisé prédit un taux de recouvrement élevé en hydrogène (de l'ordre de 3 H / Pt) dans un domaine expérimental analytique. Ce résultat est spécifique des nano-agrégats. Dans le domaine réactionnel du reformage catalytique, ce taux est de l'ordre de 0,5 – 1,5 H/Pt et la morphologie demeure biplanaire.

L'impact du milieu réactionnel sur la rupture C-C et C-H à partir de l'éthane sur l'agrégat Pt<sub>13</sub> supporté sur alumine- $\gamma$  a été démontré et permet de mieux comprendre l'importance des conditions de température et de pression du milieu réactionnel (notamment du rapport P(H<sub>2</sub>) / P(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)). Pour les faibles pressions en hydrogène, les espèces fortement déshydrogénées (précurseurs de coke et de carbure) présentent une stabilité significative sur la particule de platine. L'augmentation de la pression partielle en hydrogène permet de déstabiliser ces espèces au profit des espèces fortement hydrogénées d'intérêt pour le reformage catalytique (notamment les alkyles et les alcènes). Notre modèle reproduit également la stabilisation des intermédiaires impliqués dans les réactions d'hydrogénolyses lors de l'augmentation de la pression partielle en hydrogène, expliquée par la formation de méthane. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales et permettent de mettre en évidence que l'optimum de pression en hydrogène est relativement élevé dans le cas des réactions de reforming catalysé par du Pt seul.

**Mots clés : Platine, alumine-gamma, DFT, nano-particule, chloration, hydrogène, éthane**