HAL
open science

Caractérisation de catalyseurs métalliques supportés par spectroscopie XANES, apports du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux

Agnès Gorczyca

To cite this version:

Agnès Gorczyca. Caractérisation de catalyseurs métalliques supportés par spectroscopie XANES, apports du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI062 . tel-01147655

HAL Id: tel-01147655

https://theses.hal.science/tel-01147655v1

Submitted on 30 Apr 2015

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Agnès GORCZYCA

Thèse dirigée par **Yves JOLY**

préparée au sein du **Laboratoire Institut NEEL**
dans **l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production**

Caractérisation de catalyseurs métalliques supportés par spectroscopie XANES – Apport du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux

Thèse soutenue publiquement le 13 octobre 2014,
devant le jury composé de :

M. Sylvain CRISTOL
Professeur, Université Lille 1, Rapporteur
M. David LOFFREDA
Chargé de Recherches, ENS Lyon, Rapporteur
M. Christophe GEANTET
Directeur de Recherches, Université Lyon 1, Président
M. Carlo LAMBERTI
Professeur, Université de Turin, Membre
M. Yves JOLY
Directeur de Recherches, Institut Néel CNRS et Université Grenoble Alpes, Membre
Mme Céline CHIZALLET
Ingénieur de Recherches, IFP Energies nouvelles, Membre
Mme Virginie MOIZAN- BASLE
Ingénieur de Recherches, IFP Energies nouvelles, Membre

Remerciements

Je voudrais tout d'abords remercier mes parents, qui comme aime le dire mon père, ne m'ont pas éduquée. De ce fait, écrire cette page est un véritable calvaire. Je m'excuse donc par avance auprès de toutes les personnes dont je vais heurter certaines sensibilités : je suis sincèrement désolée, je ne sais pas faire, mais j'essaie ! Je remercie tout de même mon père et toute ma famille qui m'entoure, pour cet apprentissage de la vie qui est à mon goût bien plus réussi qui si il avait été plus protocolaire.

Je vais commencer par remercier les membres du jury qui ont accepté de passer du temps à s'intéresser et juger ce travail. Sylvain Cristol, la première fois que je t'ai vu à Orléans, je me suis dit : « Waouw !!! Il fait la même chose que moi ! » Je suis très heureuse que tu aies accepté de rapporter ce travail, et j'espère que tu auras pris du plaisir à découvrir ou redécouvrir ces travaux de recherche. David Loffreda, merci pour ton investissement et ta passion, même si parfois, tes discours paraissent longs, ils sont toujours extrêmement intéressants. Merci à Christophe Geantet d'avoir accepté de présider ce jury. Nous nous sommes souvent croisés mais peu rencontré malgré des thématiques très proches. Merci à Carlo Lamberti d'avoir aussi participé à ce jury en apportant tout son intérêt pour l'absorption X, et la tarte aux poires chocolat-amandes.

Je souhaite maintenant remercier Yves Joly mon directeur de thèse ainsi que mes deux encadrantes Céline Chizallet et Virginie Moizan pour leur aide, leur suivi, leurs conseils, leurs discussions. Vous avez été tous et toutes extraordinaires, chacun à sa manière, chacun dans son domaine d'expertise, chacun dans un lieu différent, chacun complémentaire. Pour rester dans l'encadrement, je remercie Séverine Humbert pour son sourire, son dynamisme, son optimisme, son aide pour assurer l'intérim. Je remercie aussi Pascal Raybaud pour son investissement dans ce projet et ses avis éclairés. Je remercie enfin Christèle Legens pour son aide lors des derniers runs synchrotron.
Ce travail de thèse a été effectué au sein de la division Physique et Analyse de l'IFPEn. A ce titre, je tiens à remercier Thierry Becue, responsable de division, ainsi que Christophe Pichon, responsable du département pour leur accueil ainsi que pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte de m'investir dans un sujet de recherche complexe et passionnant, et qui m'a permis de vivre 3 ans entre un synchrotron et un supercalculateur… A ce sujet, un grand merci à la DSI, qui a toujours trouvé des solutions à mon goût assez rapide pour des problèmes plus ou moins difficiles à résoudre. Dans ce registre, je souhaite remercier Lydie et Virginie, pour leur aide, leur patience, leur gentillesse et leur disponibilité. Pour

rester au cœur du bâtiment Dolomite, je remercie aussi les membres du laboratoire IR-RMN pour leur accueil, leur présence, leur aide, et leur dépannage, et tout particulièrement Laurent qui a toujours été là dans les moments difficiles. Je souhaite aussi remercier toute l'équipe CATMAB, pour avoir fourni les catalyseurs, aidé à certains choix et discussions. Merci à toute l'équipe de microscopistes ainsi que ceux qui s'y joignent pour ces repas de midi animés. Merci à Anne-Sophie Gay pour les clichés Strasbourgeois. Je souhaite aussi très fortement remercier mes co-bureau pour tous les moments forts passés ensemble, leur aide à l'intégration, leurs conseils, les discussions plus ou moins scientifiques et en particulier Laure, Vincent et Florine.

C'est maintenant au tour des Grenoblois. Cette thèse étant en collaboration avec le département MCMF de l'Institut Néel, je souhaite remercier Alain Ibanez de m'y avoir accueillie. Je remercie aussi toutes les personnes du département que j'ai croisées, pour leur accueil, leur aide, leurs conseils et leur compagnie lors de certains repas de midi ou congrès. Je souhaite aussi remercier chaleureusement toute l'équipe de la ligne FAME pour leur présence, leur soutien, leur aide lors de toutes ces expériences à l'ESRF : Jean-Louis, Isabelle, Isabelle, Olivier, Denis, Will, Eric…

Je tiens à remercier aussi tous mes covoitureurs, sans eux, je ne serais jamais arrivée à l'IFP ! Sans eux, surtout, les trajets auraient été moins agréables. Merci donc principalement à Alban, Camille, Camille, Régis, Manu, Jo … et d'autres, ainsi que tous ceux qui ont partagé ces voitures avec moi. Merci aussi à tous les thésards, stagiaires, et post-doc que j'ai croisé dans les couloirs, embêtés dans leur bureau, ou accompagnés en soirées…. De peur d'en oublier, je ne rajouterai plus de noms… Cette page est injuste, certains peuvent se reconnaitre, d'autres moins facilement, ce n'est pas pour cela que je n'en suis pas aussi reconnaissante….

Ces trois années parmi vous auront été une expérience inoubliable. Au plaisir de vous revoir … Ici … Ou ailleurs…

Merci enfin a tous mes amis qui m'ont supportée, me supporte et j'espère me supporteront encore longtemps ! A charge de revanche !

« L'admiration commence là où la compréhension s'arrête. »

J'attribuerais cette citation à Joseph Noailles, un ami mathématicien de mon grand-père.

Enjoy !

Table des matières

Introduction générale 7

Chapitre I : Contexte Bibliographique 11

I.1. CATALYSEURS DE REFORMAGE CATALYTIQUE 13
I.1.1. PRINCIPE DU PROCEDE DE REFORMAGE CATALYTIQUE 13
I.1.2. TYPES DE CATALYSEUR 14
I.1.3. PREPARATION DU CATALYSEUR 16
I.1.4. CARACTERISTIQUES DE LA PHASE METALLIQUE 16
I.1.4.1. TAILLE ET MORPHOLOGIE DES PARTICULES 17
I.1.4.2. INTERACTION METAL – SUPPORT 19
I.1.4.3. COMPOSITION – ÉTATS D'OXYDATION 20
I.2. SPECTROSCOPIE XANES 22
I.2.1. EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES 22
I.2.2. EFFET DU SUPPORT 23
I.2.3. EFFET DE L'ADSORPTION D'H_2 24
I.2.4. EFFET DE L'AJOUT DE Sn 27
I.2.5. CONCLUSIONS 28
I.3. MODELES ELABORES DE CATALYSEURS A BASE DE PLATINE ULTRA-DISPERSE 30
I.3.1. LE SUPPORT ALUMINE-γ 30
I.3.2. MODELES D'AGREGATS 31
I.3.3. AGREGATS SUPPORTES 32
I.3.4. ALLIAGE AVEC L'ETAIN 34
I.3.4.1. SURFACES ETENDUES 34
I.3.4.2. AGREGATS BIMETALLIQUES 35
I.3.5. EFFET DE L'HYDROGENE 36
I.3.5.1. SURFACES ETENDUES 36
I.3.5.2. AGREGATS METALLIQUES 38
I.4. ENJEUX DE LA THESE 41
I.5. REFERENCES 43

Chapitre II : Méthodes 47

II.1. DESCRIPTION DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS 50

II.1.1. MÉTHODE DE SYNTHÈSE 50

II.1.1.1. CATALYSEUR MONOMÉTALLIQUE PLATINE 50

II.1.1.2. CATALYSEUR BIMÉTALLIQUE PLATINE-ÉTAIN 51

II.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION À BALAYAGE (STEM) 51

II.1.2.1. PRINCIPE 51

II.1.2.2. ANALYSES 53

II.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X 54

II.2.1. PRINCIPES 54

II.2.2. FLUORESCENCE 57

II.2.3. DÉTECTION EN HAUTE RÉSOLUTION 57

II.2.3.1. PRINCIPE 58

II.2.3.2. GÉOMÉTRIE 59

II.2.4. DESCRIPTION DE LA LIGNE DE LUMIÈRE 60

II.2.4.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE 60

II.2.4.2. ACQUISITION 61

II.2.4.3. CELLULE IN SITU 62

II.3. SIMULATIONS 64

II.3.1. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DENSITÉ 64

II.3.2. ELABORATION DES MODÈLES 66

II.3.2.1. RÉSEAU PÉRIODIQUE 66

II.3.2.2. BASES D'ONDES PLANES 68

II.3.2.3. PSEUDOPOTENTIELS 69

II.3.2.4. MÉTHODE ITÉRATIVE DE RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER 69

II.3.2.5. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE AB INITIO 71

II.3.2.6. ANALYSE ÉNERGÉTIQUE ET STABILITÉ 72

II.3.2.7. MODÈLE THERMODYNAMIQUE 74

II.3.3. CALCUL DES SPECTRES D'ABSORPTION X 76

II.3.3.1. GÉNÉRALITÉS 76

II.3.3.2. THÉORIE 77

II.3.3.3. FDMNES 78

II.4. RÉFÉRENCES 81

Chapitre III : Etude des catalyseurs monométalliques de platine supportés sur alumine Gamma en présence d'hydrogène 83

III.1. TESTS ET CHOIX DE DIFFERENTS PARAMETRES THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX 86

III.1.1. PARAMETRES EXPERIMENTAUX 86

III.1.1.1. PROTOCOLE OPERATOIRE 86

III.1.1.2. SEUIL L_3 DU Pt 88

III.1.1.3. SEUIL L_1 DU Pt 91

III.1.2. PARAMETRES LIES AUX CALCULS FDMNES 92

III.1.2.1. CHOIX DES PARAMETRES 92

III.1.2.2. ESSAIS DE SIMULATIONS AUX SEUILS L_1 ET L_3 DU Pt 96

III.2. RESOLUTION DE LA MORPHOLOGIE ET QUANTIFICATION DE LA COUVERTURE EN HYDROGENE DE PARTICULES NANOMETRIQUES DE Pt/γ-Al_2O_3 GRACE A L'ASSOCIATION D'EXPERIENCES XANES HERFD IN SITU ET DE CALCULS QUANTIQUES. 98

III.3. EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES METALLIQUES SUR LA SIGNATURE XANES DES SYSTEMES Pt/γ-Al_2O_3 114

III.3.1. INTRODUCTION 114

III.3.2. PARTICULES Pt_n/γ-Al_2O_3, n > 30 116

III.3.2.1. RESULTATS PRELIMINAIRES : IMPACT DU PLATINE MASSIF 116

III.3.2.2. CONSTRUCTION DES MODELES Pt_{34}/γ-Al_2O_3 ET Pt_{55}/γ-Al_2O_3 117

III.3.2.3. ANALYSE STRUCTURALE 118

III.3.2.4. ADSORPTION D'HYDROGENE 120

III.3.2.5. XANES 124

III.3.3. PARTICULES Pt_n/γ-Al_2O_3, n ≤ 5 126

III.3.3.1. PARTICULES SANS HYDROGENE 127

III.3.3.2. ADSORPTION D'HYDROGENE 128

III.3.4. APPORTS DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM-HAADF 134

III.3.5. CONCLUSION 136

III.4. CONCLUSION GENERALE 138

III.5. REFERENCES 139

Chapitre IV : Calculs quantiques et expériences HERFD-XANES in situ pour une meilleure définition à l'échelle atomique de catalyseurs bimétalliques ultradispersés PtSn /γ-Al_2O_3 en milieu réactionnel 141

IV.1. INTRODUCTION **143**

IV.2. IMPACT OF Pt_XSn_Y / γ-Al_2O_3(100) STOICHIOMETRY ON CLUSTER STABILITY AND ELECTRONIC PROPERTIES **145**

IV.2.1. MODELS **145**

IV.2.2. STABILITY **147**

IV.2.3. ELECTRONIC PROPERTIES **148**

IV.3. IMPACT OF HYDROGEN ADSORPTION ON $Pt_{10}Sn_3$ SUPPORTED CLUSTERS **149**

IV.3.1. REFINEMENT OF THE $Pt_{10}Sn_3$/γ-Al_2O_3(100) MODEL **149**

IV.3.1.1. MORPHOLOGY 149
IV.3.1.2. STABILITY : ENERGETIC ANALYSIS 151
IV.3.1.3. ELECTRONIC ANALYSIS 152

IV.3.2. HYDROGEN ADSORPTION ON THE SUPPORTED $Pt_{10}Sn_3$ MODELS **152**

IV.3.2.1. MODELS CONSTRUCTION 152
IV.3.2.2. MOST FAVORABLE ADSORPTION SITES FOR A SINGLE HYDROGEN ATOM 153
IV.3.2.3. STRUCTURAL FEATURES OF THE HYDROGENATED CLUSTER 156
IV.3.2.4. ELECTRONIC PROPERTIES OF THE SYSTEM 159
IV.3.2.5. THERMODYNAMIC STUDY 160

IV.4. XANES STUDY **163**

IV.4.1. EXPERIMENTAL RESULTS **163**

IV.4.1.1. PLATINUM L_3 EDGE 163
IV.4.1.2. TIN K EDGE 164

IV.4.2. XANES SIMULATIONS **166**

IV.4.2.1. COMPARISON WITH BULK PtSn ALLOYS 166
IV.4.2.2. MODELS CONCERNING THE PtSn STOICHIOMETRY 168
IV.4.2.3. XANES ANALYSIS OF THE HYDROGEN ADSORPTION 169

IV.5. CONCLUSION **170**

IV.6. REFERENCES **171**

Conclusion générale et perspectives 175

1 RESULTATS 176

1.1 CATALYSEURS MONOMETALLIQUES 176

1.2 CATALYSEURS BIMETALLIQUES 177

2 PERSPECTIVES 178

2.1 EXPERIMENTALES 178

2.2 THEORIQUES 178

2.2.1 SIMULATIONS XANES 178

2.2.2 MODELES 178

3 REFERENCES 180

Introduction générale

Grâce à leurs propriétés optiques, magnétiques et électroniques, les nanoparticules métalliques supportées jouent un rôle central en nanotechnologies, menant à des applications diverses et multiples en nanoélectronique, stockage de données, détection ainsi qu'en catalyse. En particulier, les particules à base de platine, seul ou en alliage (avec de l'étain, de l'indium ou encore du rhénium), sont largement utilisées dans les domaines de la chimie fine et de la pétrochimie, pour l'hydrogénation, les réactions de reformage, la conversion de biomasse, le traitement des gaz d'échappement automobile, ou encore la technologie de pile à combustible. Améliorer ces procédés est donc un enjeu majeur dans ces différents domaines et passe par l'amélioration de la réactivité et de la sélectivité des catalyseurs. Ces propriétés sont intimement liées à la géométrie ainsi que la densité électronique locale des particules métalliques qui dépendent de leur structure et de leur morphologie.

Souvent lors de ces réactions, une pression partielle d'hydrogène est imposée aux particules métalliques qui se retrouvent alors en interaction simultanée aussi bien avec les différents types de métaux, qu'avec le support ou l'atmosphère réductrice. Il devient donc primordial de bien comprendre les interactions se produisant entre les particules métalliques, le support et l'hydrogène, afin de prédire la nature, le nombre et les propriétés structurelles et électroniques des sites actifs métalliques. Ceci est d'autant plus important pour les particules subnanométriques ultradispersées sur un support oxyde qui présentent un grand nombre de sites métalliques accessibles, mais sont plus sensibles à l'environnement chimique - en particulier réducteur - ce qui rend difficile leur caractérisation qui nécessite souvent des expériences *in situ*.

La spectroscopie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), nécessitant un rayonnement synchrotron, est un des outils les mieux appropriés pour étudier ces systèmes, en particulier *in situ*, à l'échelle atomique. En effet les spectres XANES sont influencés par la géométrie locale et la symétrie de l'environnement des atomes (en particulier les angles entre les liaisons), le degré d'oxydation, les types de liaisons mis en jeu, et la structure électronique du système. Tous ces facteurs sont néanmoins difficiles à différencier et même à interpréter. Il est donc impossible de déduire de manière précise la structure des particules métalliques par la seule expérience, sans aucune comparaison avec des spectres simulés. La mise en place de modèles théoriques devient alors nécessaire.

La simulation de spectres XANES passe par le calcul de la densité électronique du système. Celle-ci ne peut être calculée qu'en ayant connaissance de la morphologie des particules métalliques et donc de la position de chacun des atomes les uns par rapport aux autres. Dans un premier temps il est intéressant de simuler les spectres de particules modèles de différentes géométries et de différentes tailles afin d'interpréter l'influence de ces différents paramètres. Très vite afin d'obtenir des spectres correspondant au mieux à l'expérience, il est nécessaire d'utiliser des modèles plus réalistes, obtenus

par exemple par optimisation de géométrie ou dynamique moléculaire *ab initio*. La présente thèse a pour but d'allier une approche théorique par des calculs quantiques de géométries ainsi que des simulations spectrales pour une meilleure interprétation des spectres XANES expérimentaux.

Dans une première partie, un état de l'art sur la caractérisation des nanoparticules métalliques supportées est présenté. Nous décrivons d'abord le système que nous avons choisi d'étudier, c'est-à-dire des catalyseurs modèles pour le reformage catalytique du pétrole, leur composition, leur mode de préparation et leurs principales caractéristiques étudiées. Nous nous intéressons ensuite à la caractérisation des catalyseurs de reformage par spectroscopie d'absorption X. Nous regardons notamment l'influence de la taille des particules, de l'interaction avec le support, de la température, d'un alliage métallique ainsi que d'une atmosphère réductrice sur les spectres expérimentaux ainsi que simulés. A l'issu de cette revue bibliographique nous voyons qu'il est nécessaire d'utiliser des modèles réalistes pour mieux comprendre les interactions au sein du catalyseur et mieux interpréter les spectres. Pour finir cet état de l'art, nous passons en revue, les modèles de catalyseurs les plus réalistes correspondant à notre recherche. La modélisation du support est la première étape importante. Ensuite, nous voyons comment il est possible de modéliser la phase métallique, avec ou sans alliage, puis son interaction avec le support. Pour finir, nous recensons les modèles les plus élaborés d'adsorption d'hydrogène. Enfin, nous dressons les perspectives d'étude de ce sujet de thèse aussi bien au niveau expérimental que théorique ainsi que les principales problématiques à résoudre en particulier pour faire le lien entre ces différents domaines.

Suite à l'exposé de ce contexte bibliographique, certaines méthodes apparaissent plus appropriées pour décrire les systèmes étudiées. Elles sont donc utilisées dans cette thèse et sont décrites dans un deuxième chapitre. Dans un premier temps, les méthodes de synthèse et d'analyse de taille sont présentées. La section suivante décrit alors les différentes techniques et instruments utilisés pour obtenir les spectres XANES haute résolution. La cellule *in situ* utilisée dans cette thèse est aussi présentée. Enfin, les méthodes de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT ou Density Fonctional Theory) sont expliquées, autant pour les calculs de modèles que pour les simulations XANES. La description de ces méthodes permettra de mieux comprendre par la suite le choix des paramètres utilisés pour la description des catalyseurs mono et bimétalliques à base de platine décrits par la suite.

Le chapitre suivant traite donc de l'étude des catalyseurs monométallique de platine supportés sur alumine Gamma en présence d'hydrogène. Les modèles déjà élaborés sur la face (100) de l'alumine en présence d'hydrogène sont utilisés. Pour compléter cette description du système, de nouveaux modèles hydrogénés sur la face (110) sont présentés. Ces modèles sont ensuite utilisés pour simuler les spectres XANES. Par comparaison aux données XANES expérimentales, nous étudions l'effet de la température et de la pression d'hydrogène sur les propriétés électroniques et structurales des particules

métalliques. Nous voyons que cette approche donne des résultats novateurs sur la morphologie des particules ainsi que sur le taux de couverture en hydrogène.

Cette première étude utilise des modèles monodispersés de 13 atomes de platine. Pratiquement, nos systèmes présentent une distribution en taille de particules. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la taille des particules sur le comportement de ce système, sous différentes conditions de température et de pression d'hydrogène. Un paragraphe est donc consacré à cette étude. Des modèles existants de particules plus petites sur les deux faces principales de l'alumine sont utilisés à cet égard. Des modèles de particules de taille plus importante sont alors étudiés et élaborés. L'influence de l'hydrogène sur ces particules de taille plus petites et plus grosse est aussi abordée. Ces calculs théoriques sont enfin comparés aux spectres expérimentaux afin d'analyser au mieux nos systèmes en terme de taille.

Cette thèse se termine sur l'étude des systèmes bimétalliques platine–étain. Afin de simplifier les calculs de modèles quasi inexistants dans la littérature, cette étude se limite à des modèles de 13 atomes sur la face déshydratée de l'alumine (100). Les résultats des chapitres précédents montrent qu'avec des modèles de ce type ne prenant pas en compte tous les paramètres du système, les résultats sont déjà concluants, et apportent des informations nouvelles. Une première étude est donc faite sur la stœchiométrie des particules. Les spectres simulés de ces modèles à différentes stœchiométries sont alors comparés aux spectres expérimentaux dans les conditions impliquant un taux d'hydrogénation le plus faible. Cette comparaison permet de faire un choix sur la stœchiométrie pour entamer une étude d'abords détaillée théoriquement sur l'adsorption d'hydrogène. Enfin, malgré un modèle assez simpliste pour décrire ces catalyseurs bimétalliques, la comparaison aux spectres expérimentaux grâce aux simulations permet déjà d'avoir une première approximation du taux d'hydrogène. Cette combinaison de techniques expérimentales de haute résolution ainsi que théoriques poussées, permet ainsi d'obtenir des détails innovants sur le rôle de l'étain dans ce type de catalyseurs.

Une dernière partie expose les conclusions générales de ce travail. Suite à ces conclusions différentes perspectives sont envisagées. En premier lieu, de nouvelles campagnes d'expériences sont considérées. En particulier d'autres catalyseurs modèles pour le reformage catalytique, provenant de différents modes de synthèse pourraient être analysés. En second lieu, quelques directions seront proposées pour l'affinement des modèles utilisés. Des choix judicieux pourraient alors permettre de nouvelles avancées dans la connaissance des catalyseurs métalliques supportés ultradispersés.

Chapitre I : Contexte Bibliographique

I.1. CATALYSEURS DE REFORMAGE CATALYTIQUE 13

I.1.1. PRINCIPE DU PROCEDE DE REFORMAGE CATALYTIQUE 13

I.1.2. TYPES DE CATALYSEUR 14

I.1.3. PREPARATION DU CATALYSEUR 16

I.1.4. CARACTERISTIQUES DE LA PHASE METALLIQUE 16

I.1.4.1. TAILLE ET MORPHOLOGIE DES PARTICULES 17

I.1.4.2. INTERACTION METAL – SUPPORT 19

I.1.4.3. COMPOSITION – ÉTATS D'OXYDATION 20

I.2. SPECTROSCOPIE XANES 22

I.2.1. EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES 22

I.2.2. EFFET DU SUPPORT 23

I.2.3. EFFET DE L'ADSORPTION D'H_2 24

I.2.4. EFFET DE L'AJOUT DE Sn 27

I.2.5. CONCLUSIONS 28

I.3. MODELES ELABORES DE CATALYSEURS A BASE DE PLATINE ULTRA-DISPERSE 30

I.3.1. LE SUPPORT ALUMINE-γ 30

I.3.2. MODELES D'AGREGATS 31

I.3.3. AGREGATS SUPPORTES 32

I.3.4. ALLIAGE AVEC L'ETAIN 34

I.3.4.1. SURFACES ETENDUES 34

I.3.4.2. AGREGATS BIMETALLIQUES 35

I.3.5. EFFET DE L'HYDROGENE 36

I.3.5.1. SURFACES ETENDUES 36

I.3.5.2. AGREGATS METALLIQUES 38

I.4. ENJEUX DE LA THESE 41

I.5. REFERENCES 43

I.1. Catalyseurs de reformage catalytique

I.1.1. Principe du procédé de reformage catalytique

Le reformage catalytique, ou reforming, est un procédé de raffinage des essences [1]. Son but est d'améliorer l'indice d'octane des bases pétrolières entrant dans la composition des carburants automobiles. Cette amélioration de l'indice passe par la transformation des molécules naphtèniques en molécules aromatiques et s'accompagne d'une forte production d'hydrogène. Ce procédé est donc un pilier de la chaîne de raffinage du pétrole puisqu'en plus de produire des carburants à haute valeur ajoutée, il alimente la raffinerie en hydrogène nécessaire aux procédés d'hydrotraitements et approvisionne la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes).

Les charges habituellement traitées par reformage sont des essences issues de la distillation du pétrole brut, les naphtas. Les réactions recherchées (Figure I-1) menant à une amélioration de l'indice d'octane sont donc :

a. la déshydrogénation des naphtènes ;
b. l'isomérisation des paraffines et des cyclanes ;
c. la déshydrogénation des cyclanes (alkylcyclopentanes) en composés aromatiques ;
d. la déshydrocyclisation des *n*-paraffines et des *iso*paraffines en composés aromatiques ;

Notons que les conditions opératoires - à haute température (~ 500°C) et en pression (de 3 à 25 bar selon le type d'unité) - et les catalyseurs mis en œuvre pour réaliser ces réactions favorisent des réactions parasites (Figure I-1), notamment :

e. l'hydrocraquage et l'hydrogénolyse ;
f. la formation de coke.

Notons qu'une forte pression partielle d'hydrogène est présente dans le procédé, notamment de manière à limiter le cokage du catalyseur (métallique, cf. plus bas), alors que thermodynamiquement, selon la loi de Le Chatelier, la pression d'H_2 la plus faible possible doit être appliquée pour favoriser la formation des aromatiques.

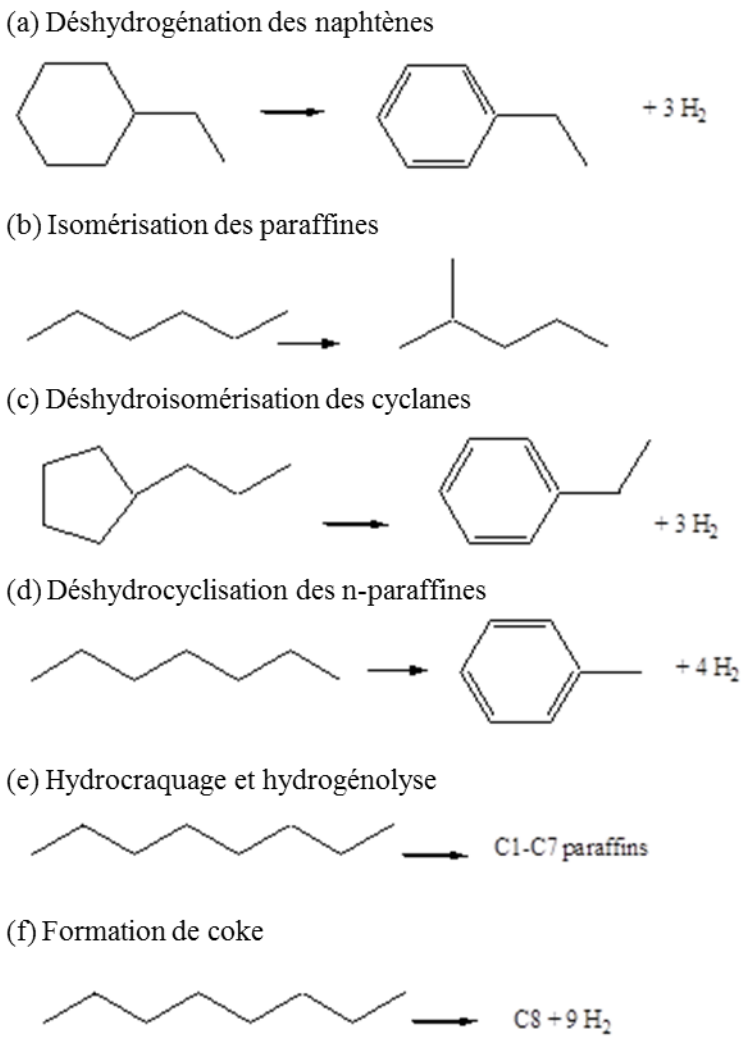


Figure I-1 :Réactions mises en jeu dans le procédé de reformage catalytique [2].

I.1.2. Types de catalyseur

L'activation des réactions est réalisée par des catalyseurs susceptibles de favoriser aussi bien l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation. De ce fait, les systèmes catalytiques mis en œuvre sont bifonctionnels métalliques-acides : la fonction acide fournie par le support du catalyseur favorise les changements de structure, et les échanges d'hydrogène issus de la fonction hydro-déshydrogénante sont assurés par la phase métallique (le plus souvent du platine seul ou associé à d'autres constituants métalliques).

L'alumine Gamma est couramment utilisée comme support présentant des sites acides dans les procédés de reformage [3]. Ce support se présente sous forme de plaquettes avec différentes faces exposées comme le montre la Figure I-2. Cependant son caractère acide est peu marqué et peut être

exacerbé à l'aide d'une halogénation par simple traitement à l'acide chlorhydrique [4]. Le taux massique usuel en chlore en reformage catalytique est d'environ 1 %. Par ailleurs, il n'est pas exclu que le chlore joue un rôle indirect sur la phase active. Des études [5,6] montrent qu'il améliore la dispersion des agrégats métalliques et limite le frittage.

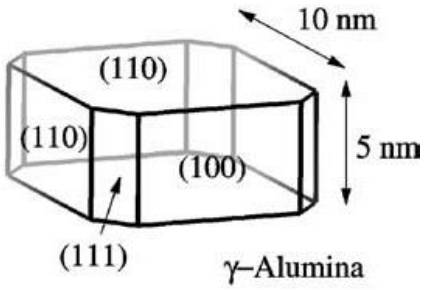


Figure I-2 : Schéma d'une plaquette d'alumine Gamma avec représentation des différentes faces exposées.

En ce qui concerne la fonction 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. Leur surface spécifique est comprise entre 150 et 250 m²/g, pour un diamètre de pore de 8 à 10 nm. [1]

La force de la fonction métallique peut être modifiée par l'addition d'un second métal tel que l'étain en proportions similaires au platine. Les catalyseurs à base de Pt-Sn sont utilisés sous une faible pression (en comparaison des catalyseurs monométalliques) de fonctionnement (0,3 à 1 MPa) qui est plus favorable thermodynamiquement à la formation de composés aromatiques. Globalement, l'étain est utilisé pour rendre le catalyseur au platine plus sélectif vers les réactions de déshydrogénation et déshydrocyclisation, en limitant les réactions de cokage et d'hydrogénolyse. Une hypothèse avancée est que les alliages PtSn atténueraient la réactivité des sites actifs de platine (probablement par un effet électronique). Ces alliages PtSn permettent donc de stabiliser la fonction métallique du catalyseur[7] en limitant son cokage et en orientant la réactivité vers les produits souhaités.

I.1.3. Préparation du catalyseur

La synthèse classique des catalyseurs actuels nécessite trois étapes [8,9] :

- 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. Pour la préparation de catalyseurs bimétalliques, deux types de procédés d'imprégnation sont possibles : les imprégnations successives ou la co-imprégnation. L'imprégnation d'étain puis de platine entraîne une meilleure interaction de l'étain avec l'alumine et la formation de Sn^{IV} supporté [10]. L'imprégnation de platine puis d'étain entraîne une meilleure interaction entre les deux métaux due à la formation d'un complexe bimétallique lors de l'imprégnation d'étain. Ce phénomène est irréalisable lorsque l'étain est imprégné avant le platine car l'interaction alumine – étain est trop forte [11]. La co-imprégnation permet de réduire le nombre d'étapes d'imprégnation. Elle permet aussi une meilleure interaction entre les deux métaux due aux réactions ayant lieu en solution entre les deux sels métalliques [12,13].
- 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 par du dihydrogène est nécessaire pour obtenir le catalyseur dans son état final.

Deux autres méthodes de préparation sont reportées dans la littérature. La première méthode repose sur une synthèse sol-gel et consiste à introduire directement le sel d'étain dans la solution d'alumine [14,15]. Le platine est ensuite imprégné sur le support obtenu. La seconde méthode utilise des composés d'étain organométalliques qui réagissent avec le platine préalablement imprégné et réduit en surface du catalyseur[16]. Cette méthode permet d'avoir une plus grande quantité d'alliage métallique dans le catalyseur final [17–19].

I.1.4. Caractéristiques de la phase métallique

Quand il s’agit de caractériser un système composé de particules métalliques supportées, les questions qui se posent sont celles de leur taille (nombre d’atomes constituant les particules) et leur morphologie, conditionnant leur diamètre, ainsi que leur composition dans le cas de particules multimétalliques, et leur interaction avec le support.

I.1.4.1. Taille et morphologie des particules

La distribution de tailles des particules à la surface du support est le plus souvent déterminée par microscopie électronique en transmission. 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 [6]. En raison de la taille nanométrique voire subnanométrique des particules des catalyseurs de reformage, la caractérisation de ces systèmes par microscopie électronique en transmission classique atteint les limites de la précision de cette méthode. Du fait de l'interférence due au support [6], les agrégats métalliques d'une taille proche ou inférieure au nanomètre sont difficilement observables de manière routinière, à moins de disposer d'un appareillage de pointe permettant une analyse à haute résolution. Leur estimation indirecte est réalisée à partir de modèles morphologiques hypothétiques de particule. Par exemple, en supposant une morphologie de particule sphérique suivant une organisation similaire au monocristal de platine, l'équipe de Koningsberger [20,21] obtient par microscopie des tailles de particules supérieures à celles attendues à partir des analyses EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et de la chimisorption de dihydrogène. Cette équipe a donc formulé l'hypothèse que la microscopie électronique en transmission classique ne permet pas d'identifier les plus petites particules.

Dans un but de dénombrer les atomes constituant les particules, Frenkel *et al.* [22,23] corrèlent leurs données expérimentales de microscopie électronique avec leurs donnée EXAFS et notamment les nombre de coordination. En utilisant un modèle hémisphérique de particule, ils obtiennent un nombre d'atomes ayant une bonne correspondance avec leurs résultats expérimentaux (EXAFS et microscopie) soit une distribution du nombre d'atomes par agrégat de 15 ± 9 atomes pour un diamètre de particule de 0,9 ± 0,2 nm. Par ailleurs, Nellist *et al.* [24,25] sont parvenus à observer la phase métallique ultradispersée des catalyseurs de reforming par STEM-HAADF (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) grâce au contraste en numéro atomique. Des trimères formants des triangles isocèles et des dimères de platine ont pu être visualisés à la surface d'un catalyseur Pt/Al_2O_3 contenant 3% en masse de platine. Récemment, grâce à la correction d'aberrations géométriques, des progrès considérables ont été fait sur l'imagerie de particules ultradispersées supportées. Bradley et al. [26] ont appliqué cette technique à l'étude de catalyseurs $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ très dilués (0,35 pds%) à différents états d'oxydation. Ainsi après un cycle de réduction/oxydation, ils sont parvenus à observer des atomes de platine isolés (Figure I-3a)). Après une étape de réduction supplémentaire, ils ont constaté que ces atomes s'étaient agrégés pour former des nanoparticules. Toutefois, ils ont aussi pu constater que les agrégats formés étaient mobiles sous l'effet du faisceau d'électrons alors que les atomes isolés étaient plus stables (Figure I-3b)). Notons, que malgré la résolution atomique apportée par cette technique, la morphologie tridimensionnelle des agrégats reste difficile à déduire.

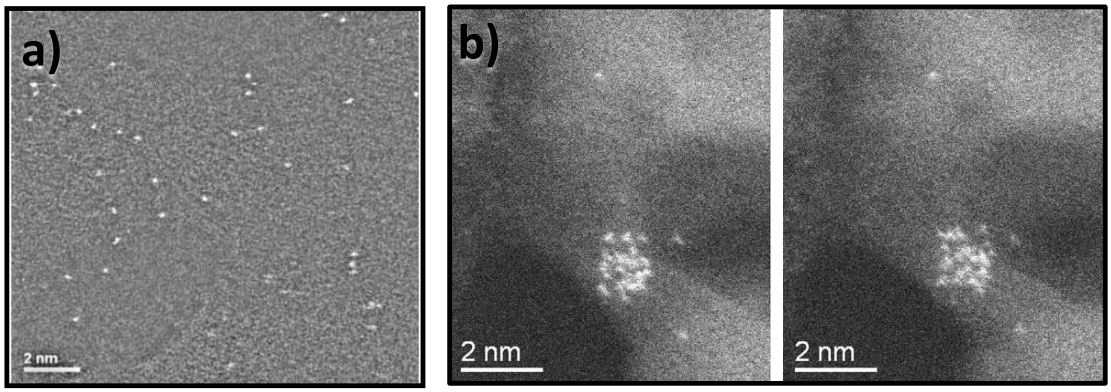


Figure I-3 :a) Image STEM HAADF avec correction d'aberration de catalyseurs oxydés de 0,35 pds% de Pt sur γ-Al_2O_3 [26] ; b) Observation de la modification de la position des atomes par image STEM HAADF avec correction d'aberration de catalyseurs réduits de 0,35 pds% de Pt sur γ-Al_2O_3 [26]

Sanchez et al. [27] ont également utilisé le STEM-HAADF corrigé en aberrations pour observer des particules de Pt et de Pd à l'échelle atomique. Les atomes ont pu être comptés quantitativement et leur position relative dans un système composite a pu être déterminée grâce à la calibration adéquate de la réponse du détecteur. A partir du dénombrement des atomes dans les colonnes d'atomes et d'une hypothèse géométrique, ils sont parvenus à remonter à la structure 3D de la particule de Pd (Figure I-4).

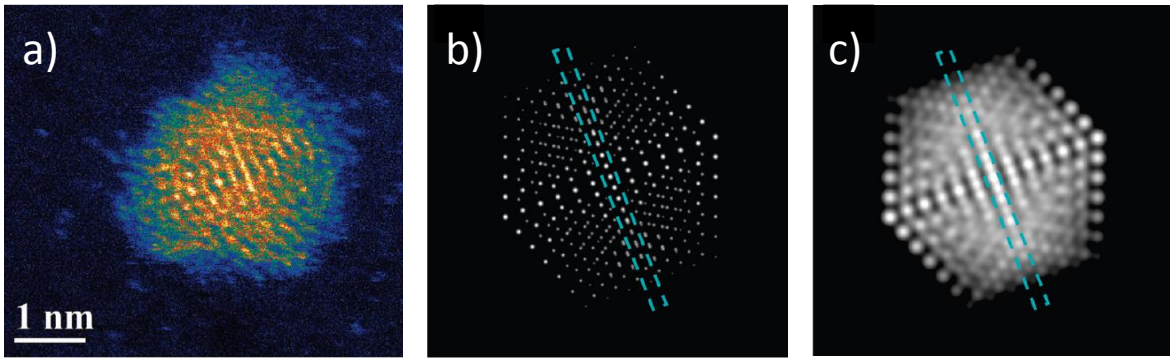


Figure I-4 : a) Particule monométallique de Pd ; modèle d'icosaèdre b) avant et c) après l'application d'un flou Gaussien.[27]

Une autre technique régulièrement utilisée pour obtenir des informations sur la taille et la morphologie des particules est la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et notamment en utilisant l'incidence rasante (GISAXS). Winans et al. [28] ont ainsi étudié l'effet de l'hydrogène sur des

particules de Pt déposées sur des surfaces d'alumine et de silice. Lors de cette étude, ils ont remarqué que les agrégats de Pt étaient beaucoup plus stables sur l'alumine que sur la silice. L'avantage de cette technique par rapport à la microscopie est qu'elle permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie des particules métalliques (hauteur/diamètre) et leur évolution en présence d'hydrogène. Cette même équipe utilise aussi cette technique pour contrôler la taille à l'atome près et la forme des particules monodispersées lors de leur synthèse [29]. Bien qu'ils travaillent sur des systèmes modèles, encore éloignés des catalyseurs étudiés ici, ils tiennent déjà compte de manière très précise de la taille des particules de Pt, mais aussi de l'influence du support d'alumine, et même en présence d'hydrogène et en fonction du nombre d'atomes de platine.

Si on s'intéresse à des systèmes moins modèles, plus proches des catalyseurs pour le reformage, la distribution de tailles de particules n'est obtenue à ce jour que par STEM. Par exemple, Jahel et al. [17] mesure la taille moyenne des particules entre 0.8 et 1 nm, que ce soit avec des particules monométalliques de platine ou bimétalliques de platine étain.

I.1.4.2. Interaction métal – support

Kovarik et al. [30] étudient les surfaces d'alumine Gamma par STEM haute résolution sur des plaquettes modèles d'environ 50nm de côté. Ils remarquent que la face (110) n'est pas tout à fait plane, mais montre des reconstructions au niveau atomique ressemblant à la face (111). Ils remarquent aussi que les particules de Pt se placent plus facilement sur la face (111) lorsque celle-ci est plus large.

La TPR (Temperature Programmed Reduction) montre que les petites particules de platine sous forme d'oxyde sont toujours en forte interaction avec le support [11,17,31]. Cette technique permet aussi d'avoir des informations sur les proximités entre le platine et l'étain. La réduction de l'étain est souvent facilitée par la présence de platine. Par contre, la TPR ne peut pas donner directement la structure ou l'état chimique de l'espèce considérée. Cela donne juste une mesure quantitative de l'étendue de la réduction mais pas d'informations sur la nature des sites réduits [9].

Une bonne preuve de la forte interaction entre l'étain et l'alumine a été donnée par Carvalho et al. [32] en utilisant la TPR. Ils ont montré que 80 % de l'étain était réduit en étain(II) qui produit certainement des espèces étain-aluminates résistantes à la réduction sur le support.

Le type de support paraît aussi très important car il semble que l'étain se réduise mieux sur silice. En effet, Cortright et al. [7] ont observé qu'après réduction sous hydrogène de PtSn sur silice, il n'y avait pas de SnO_2 et seulement très peu de SnO.

Des études quantitatives [33] par XPS ou par spectroscopie Mössbauer [34], montrent que l'étain peut être en forte interaction avec l'alumine sous forme d'ion Sn(II) et que ces ions Sn(II) influencent la répartition des Pt sur le support ainsi que leur réactivité.

I.1.4.3. Composition – États d'oxydation

Si la composition des catalyseurs peut être déterminée par fluorescence X, il est encore difficile de connaître l'état d'oxydation de chacun des métaux. De nombreuses études portent donc sur cette question. On peut noter que la plupart des études reportées [2,11,19,33–41] s'accordent sur la possibilité de réduire l'intégralité du platine introduit sous forme de Pt(0), moyennant un protocole de réduction convenable. A l'inverse, on note une très grande disparité des états de l'étain selon le mode de synthèse du catalyseur.

Burch et al.[11,35] ont étudiés des catalyseurs PtSn/γAl_2O_3 synthétisés par imprégnations successives et ont montré, en interprétant des expériences de TPR (Temperature Programmed Reduction), que l'état d'oxydation de l'étain était Sn(II) après réduction et donc qu'il ne pouvait pas y avoir d'alliage Pt_3Sn ou PtSn. Ils en déduisent que les propriétés du catalyseur sont dues à un effet électronique, en proposant deux possibilités. Sn se stabilise sur l'alumine sous forme d'ion Sn(II) et rend les atomes de Pt positifs, ou bien en s'incorporant au Pt sous forme de solution solide, les Sn donneraient des électrons au Pt.

Fourcade et al. [34] ont étudié les propriétés redox des catalyseurs PtSn/Al_2O_3-Cl préparés par imprégnations successives ou par une méthode solgel, par spectroscopie Mössbauer. Cette technique est intéressante pour caractériser les matériaux contenant du fer ou de l'étain notamment au niveau atomique et nucléaire. Ils n'ont pas identifié d'étain métallique ni d'alliage PtSn ou Pt_3Sn (au sens massif) après réduction des différents échantillons. Il n'est toutefois pas trivial de conclure sur l'absence de particules alliées subnanométriques ne présentant pas les mêmes agencements atomiques que l'alliage massif. Ces échantillons réduits, après des pulses contrôlés de petites quantités d'oxygène, démontrent l'apparition de Pt-Sn oxométallique $Pt_xSn(O)$ dans lesquels l'étain est faiblement lié à l'oxygène. Ceci renforce l'idée d'interaction PtSn par un transfert de charge Sn → Pt, en accord avec les valeurs d'électronégativités de ces deux éléments. Toujours par spectroscopie Mössbauer, des signatures caractéristiques des alliages massiques PtSn et Pt_3Sn ont été mis en évidence sur des catalyseurs présentant en plus de l'indium In^{3+} [19,36].

L'XPS permet de déterminer le degré d'oxydation et l'état électronique de différents éléments ainsi que la concentration des différents composants du catalyseur à sa surface (2 à 10 nm de profondeur d'investigation). On détecte le platine par sa bande $4d_{5/2}$ [37,38]. Un effet électronique sur le platine est détecté par un abaissement de l'énergie de liaison du pic $4f_{7/2}$ [39]. . Un des inconvénients de la méthode est qu'elle ne peut pas différencier les états d'oxydation II et IV de l'étain mais elle permet de détecter l'étain métallique [2], ou un alliage Sn-Pt [40]. Il a été ainsi démontré que la réduction de l'étain est plus facile lorsqu'il y a de fortes interactions SnPt [33,41]. Cependant, aucune étude n'est réalisée sur des catalyseurs contenant moins de 1% d'étain.

La caractérisation de particules métalliques supportées nanométriques ou subnanométriques, comme celles impliquées dans les catalyseurs de reformage catalytique, demeure donc une tâche ardue, que ce soit en termes de taille, de morphologie et d'interaction avec le support, et de composition dans le cas des systèmes multimétalliques. L'usage d'outils d'investigation donnant une information à l'échelle atomique est requis. Nous proposons donc de nous pencher sur les spectroscopies d'absorption X, et en particulier la spectroscopie XANES qui donne des informations au plus proche de l'atome. C'est pourquoi la suite de ce travail est focalisée tout particulièrement sur cette technique de pointe et son interprétation.

I.2. Spectroscopie XANES

Comme décrit plus en détail dans le chapitre qui suit, la spectroscopie d'absorption X (XAS) et plus spécifiquement la région centrée sur le seuil d'absorption appelée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) est une technique d'analyse de la matière qui permet d'avoir des informations qualitatives et quantitatives sur l'environnement local autour d'atomes absorbants d'espèce chimique choisie et sur leur structure électronique. C'est pour cette raison que le XANES est largement utilisé pour caractériser la phase métallique des catalyseurs de reformage catalytique. Cependant, ces informations multiples sont encore très difficiles à interpréter, c'est pourquoi certains travaux utilisent la simulation de spectres XANES à l'aide de modèles, pour une meilleure compréhension. Les paragraphes qui suivent présentent un état de l'art centré sur les catalyseurs Pt puis Pt-Sn, objets de ce travail de thèse.

I.2.1. Effet de la taille des particules

De nombreuses études montrent des différences dans les spectres XANES pour les nanoparticules de platine supportées comparées au métal massif : modifications de l'intensité de la raie blanche (raie d'absorption intense au seuil), augmentation de la largeur de la raie blanche, décalage en énergie de la raie blanche, ce qui traduit des différences dans les orbitales d. [42–46]

Lorsque la taille des particules diminue, la raie blanche au seuil L_3 est décalée vers les hautes énergies et élargie [46,47]. L'étude des différents seuils apporte des informations complémentaires. (Figure I-5) En effet, plusieurs études mettent en évidence une augmentation des trous de la bande $d_{3/2}$ ou une augmentation de la raie blanche du seuil L_2 alors que la raie blanche du seuil L_3 diminue. Ceci traduit une diminution du nombre de trous de la bande $d_{5/2}$. [43,46,48].

L'intensité des oscillations après la raie blanche est considérée comme caractéristique de la taille des particules. Plus les particules sont petites, plus les oscillations sont faibles [43,48]. En utilisant les données EXAFS, plusieurs travaux montrent aussi que les distances Pt-Pt se contractent quand la taille des particules devient inférieure à 3 nm [46,49].

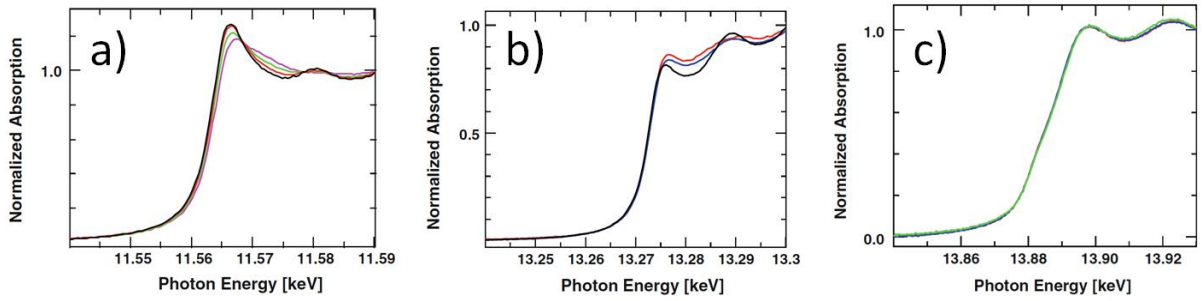


Figure I-5 : Spectre XANES a) au seuil L_3 du Pt pour des catalyseurs Pt/Alumine sous He, pour différentes tailles de particules : 0,9nm (rose), 1,2nm (vert), 5 nm (rouge), feuille de Pt (noir) ; b) au seuil L_2 du Pt de catalyseurs Pt/C sous He pour différentes tailles de particules : 1.1nm (rouge), 2.2nm (bleu), feuille de Pt (noir) ; c) au seuil L_1 du Pt de catalyseurs de différentes tailles sous He : Pt/SiO_2-Al_2O_3, 0.8nm (rouge) ; Pt/SiO_2, 1.2nm (bleu) ; Pt/SiO_2 1.7nm (vert) [46]

I.2.2. Effet du support

En corrélant des calculs théoriques sur des modèles simples, des données EXAFS et des spectres XANES, des études [43,50] montrent que la raie blanche est plus intense pour des particules biplanaires que pour des particules tridimensionnelles (Figure I-6). Ce résultat traduirait un transfert d'électrons du platine vers le support. Cette hypothèse est confirmée par les analyses EXAFS qui montrent plus de liaisons Pt-O.

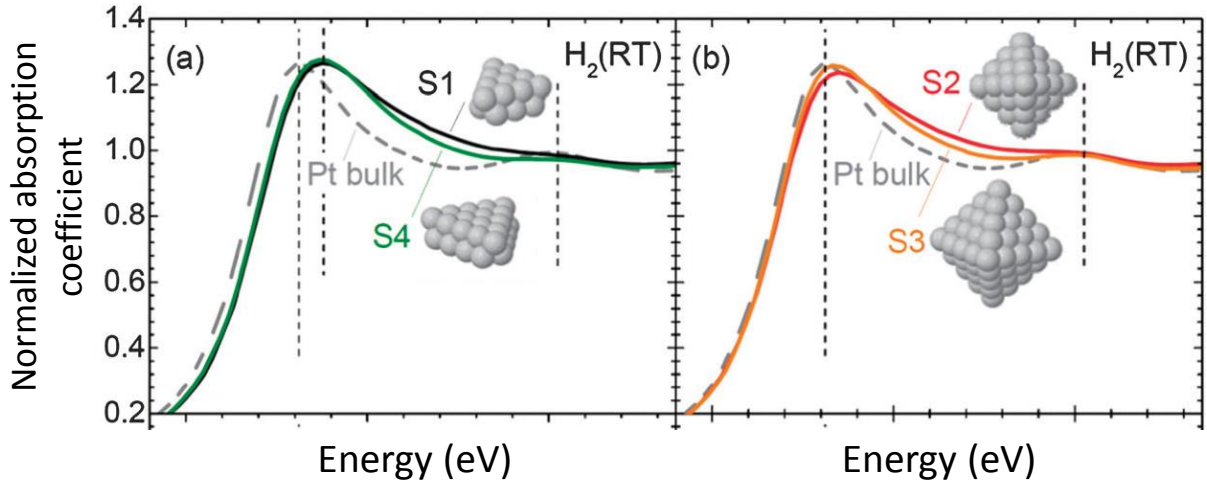


Figure I-6 : Spectres XANES au seuil L_3 du Pt enregistrés à température ambiante sous pression d'H_2 de nanoparticules de Pt supportées sur alumine Gamma a) biplanaires et b) tridimensionnelles adaptés de la référence [47].

Afin de mieux comprendre les changements dans les spectres XANES, des calculs théoriques sont entrepris en particulier pour simuler ces spectres. Ces simulations montrent alors que la raie blanche au seuil L_3 est plus intense, décalée vers les hautes énergies et élargie en présence du support. [43]

L'interaction avec le support a été étudiée par Ramaker et al [51] par simulation de spectres de particules Pt_4O_3. Ils ont remarqué que la présence du support induit un réarrangement de charge des orbitales 6s du Pt vers les O du support.

Frenkel et al. reportent une contraction des liaisons métalliques avec la température, grâce à des analyses EXAFS [23,44,52]. Cette contraction avec la température serait due à l'environnement des atomes métalliques sous-coordinés en liaison avec le support. Ils observent aussi une augmentation de l'intensité et un décalage vers les basses énergies de la raie blanche du spectre XANES au seuil L_3 du Pt avec l'augmentation de la température. Ils attribuent alors ces changements, à des modifications de l'environnement électronique des atomes de Pt, notamment des différences plus fortes entre les atomes liés au support et les autres atomes.[44]

Une étude plus récente apporte des renseignements supplémentaires sur l'interaction des particules avec le support par analyses EXAFS. S. Kelly et al. [53] a en effet montré l'existence de liaisons entre les atomes de platine et les atomes d'aluminium du support.

D'autres récentes études [54,55] ont montré que l'interaction métal-support est très dépendante de la quantité d'hydrogène adsorbé. L'effet de l'adsorption d'hydrogène est donc abordé dans le paragraphe suivant.

I.2.3. Effet de l'adsorption d'H_2

Différents modes d'adsorption sont généralement invoqués pour l'adsorption d'hydrogène, inspirés des géométries locales des sites d'adsorption du plan Pt(111). Les trois modes principaux pour un atome d'hydrogène sont apical (top en anglais), ponté (bridge) et ternaire (hollow). Chaque mode se différencie par le nombre de coordination de l'hydrogène avec le métal. L'adsorption sur un seul atome correspond au mode apical, le mode ponté est une adsorption partagée entre deux atomes et le mode ternaire correspond à une adsorption impliquant trois atomes (comme montré sur la Figure I-7).

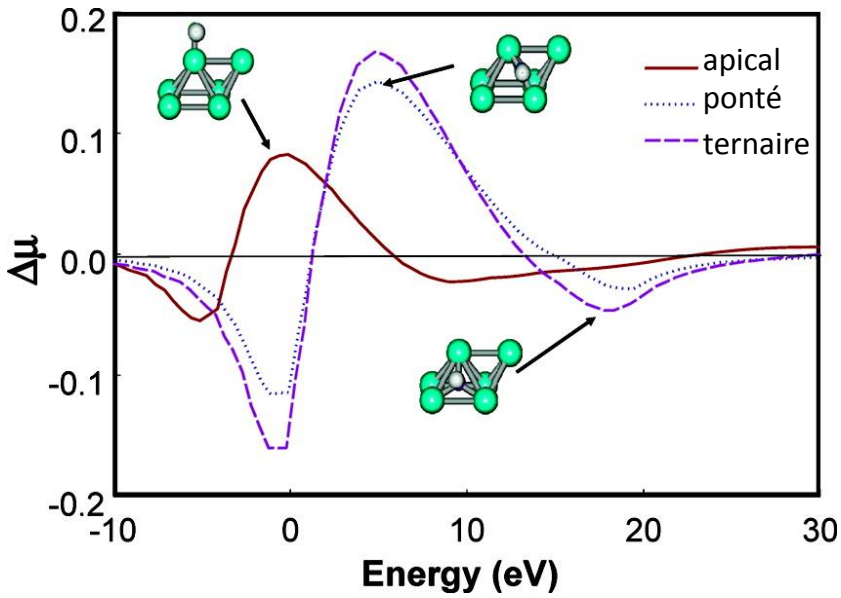


Figure I-7 : Différences de spectres XANES simulée entre un agrégat de 6 atomes de Pt avec 1H et sans H pour différentes positions d'adsorption de l'H. Adapté de la référence [56].

Comme le montre l'équipe de Koningsberger [21,57–60] l'analyse XANES permet d'étudier et de différencier les sites d'adsorption des composés sur le métal *in situ* (Figure I-7). Ils travaillent sur des nanoparticules de Pt supportées sur alumine et zéolites. En effet, les auteurs différencient trois étapes d'adsorption successives lors de l'augmentation du taux de recouvrement en hydrogène rationalisées à l'aide du 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 co-adsorbés 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 vient s'adsorber au sommet d'un atome métallique participant déjà à l'adsorption d'un autre hydrogène en position ternaire. Le rapport H/Pt rapporté est alors supérieur à 1 et peut aller jusqu'à 3, ce qui est bien supérieur au taux d'adsorption existant sur les surfaces étendues de platine [45,47,60,61].

De plus, d'après plusieurs études [21,23,46,49,56,62], 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 proches voisins platine d'après les analyses EXAFS. L'allongement des liaisons Pt-Pt s'explique par le partage d'électrons de Pt avec H ce qui fragilise la liaison Pt-Pt. [56] Parfois même une atténuation du désordre est soulignée [52]. Ces modifications structurales suggèrent qu'un changement de morphologie de l'agrégat sous atmosphère

d'hydrogène aurait lieu [60] 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 [21,58]. En effet cette sélectivité Apical > Ponté > Ternaire obtenue pour le catalyseur acide Pt/Cl-Al_2O_3 serait inversée pour le catalyseur basique Pt/K-Al_2O_3. De plus, le catalyseur basique adsorbe plus fortement le dihydrogène, ce que les auteurs expliquent par un enrichissement plus important de l'agrégat en électrons.

Les effets de l'adsorption d'hydrogène sur le spectre XANES au seuil L_3 du Pt sont multiples. La raie blanche s'élargit [47,56], est moins intense [46,47], et décalée vers les hautes énergies [46,47,63,64]. Ceci s'explique par un appauvrissement des états disponibles au niveau de Fermi [46], c'est-à-dire un transfert de charges des nanoparticules soit vers le support [61,65–68], soit vers les atomes d'hydrogène [45,46]. Il est difficile uniquement à partir des spectres XANES de faire un choix entre ces deux possibilités. Ces effets sont plus prononcés pour des particules plus petites [47] et de morphologie 2D [47,56].

De plus, certaines études mettent en évidence l'orbitale moléculaire autour de la liaison Pt-H sur le spectre XANES en mode HERFD (High Energy Resolution Fluorescence Detection), par une augmentation de l'absorption juste après la raie blanche [63,69] comme présenté Figure I-9.

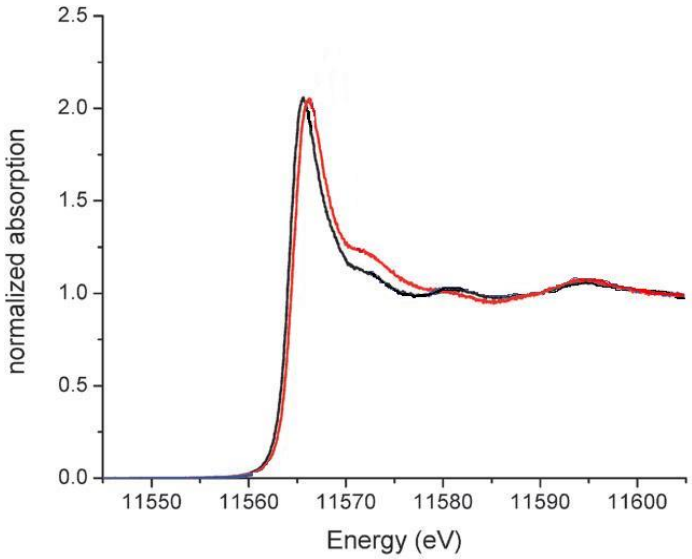


Figure I-8 : Spectres XANES HERFD au seuil L_3 du Pt de Pt/Al_2O_3 dépourvu d'hydrogène (noir), et après adsorption d'H_2 (rouge). Adapté de la référence [63]

Récemment, Mistry et al. [54] ont réalisés des expériences XANES sous des fortes pressions d'hydrogène (Figure I-9a)). Après avoir soustrait le spectre sous He, aux spectres sous H_2, ils relient le pic B (Figure I-9b)) à un taux de recouvrement en H (H/Pt). Ils observent une différence importante

entre les spectres obtenus à 6 bars et à 11 bars. Ils assimilent alors cette différence à un changement de morphologie des particules de biplanaire à tridimensionnelle (Figure I-9c)).

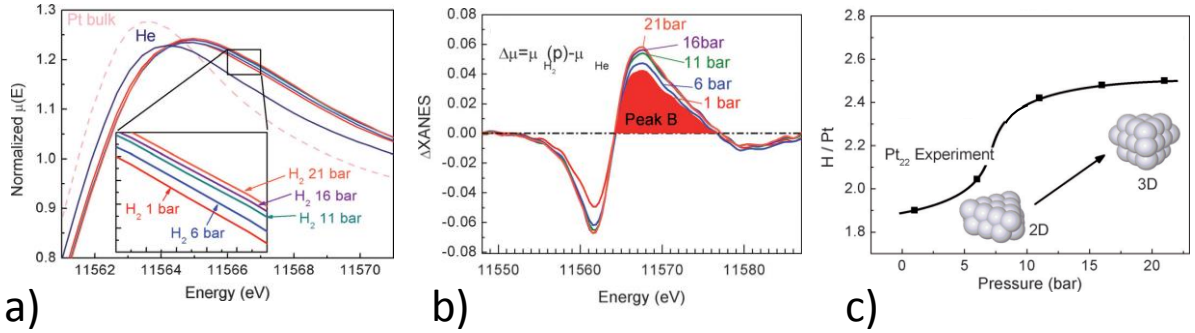


Figure I-9 : a) Spectres XANES au seuil L_3 du Pt de nanoparticules de Pt supportées sur alumine Gamma à différentes pressions d'H_2 ; b) Différences entre les spectres acquis sous H_2 et sous He ; c) Rapports H/Pt en fonction de la pression d'H_2. Adapté de la référence [54]

Dans cette même optique, les travaux de Frenkel et al. [55] semblent montrer qu'il existe un lien entre l'interaction des particules métalliques avec le support, la cohésion des particules et l'adsorption d'hydrogène.

I.2.4. Effet de l'ajout de Sn

Comme mentionné précédemment, l'ajout d'étain dans les catalyseurs à base de platine a pour but de réduire le cokage et la réactivité hydrogénolysante du catalyseur et de rendre le catalyseur plus sélectif vers les réactions de déshydrogénation et déshydrocyclisation. Quelques travaux en spectroscopie XANES essaient d'expliquer ce changement de réactivité. Au seuil L_3 du Pt, la présence d'étain déplace la raie blanche vers les hautes énergies [64,70] et diminue son intensité [64], comme présenté sur la Figure I-10A). Ceci indique une véritable interaction électronique entre Pt et Sn et notamment que l'étain donne des électrons au Pt ce qui diminue le nombre de trous de sa couche 5d [71].

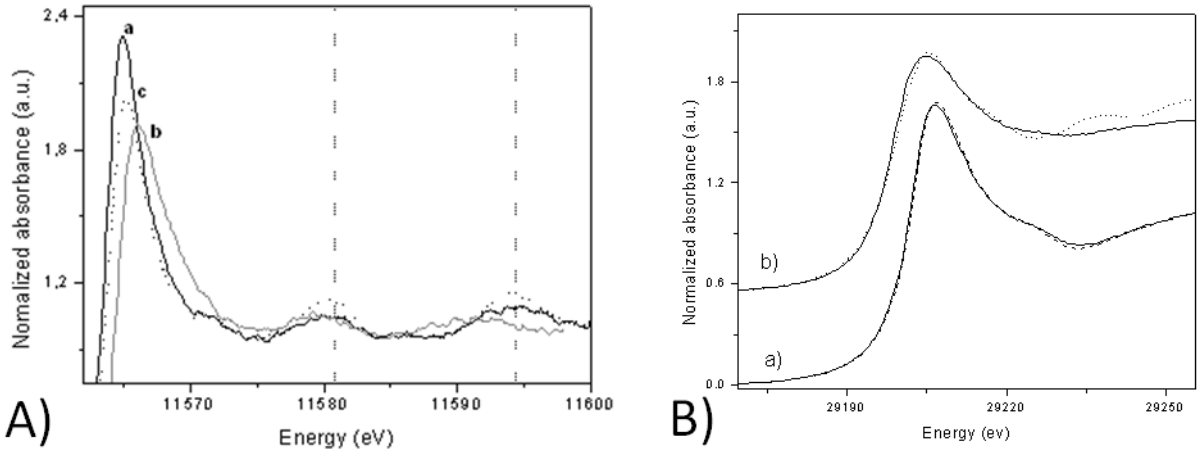


Figure I-10 : A) Spectres XANES au seuil L3 du Pt enregistrés après réduction sous H_2 pour les catalyseurs a) Pt/Al_2O_3 et b) $PtSn/Al_2O_3$ et c) feuille de Pt ; B)Spectres XA ?ES au seuil K de Sn des catalyseurs $PtSn/Al_2O_3$ a) avant réduction avec la référence SnO_2 et b) après réduction avec la référence SnO [70]

L'augmentation des distances Pt-Pt mesurées sur l'EXAFS traduit l'effet de dilution des atomes de platine par les atomes d'étain et donc la présence d'un alliage [71,72].

L'étude du seuil K de Sn montre une trop forte proportion d'oxyde d'étain pour mettre en évidence les interactions entre les atomes de Pt et de Sn, comme présenté sur la Figure I-10B). [70]

Sous atmosphère d'hydrogène, le décalage de la raie blanche au seuil L_3 du Pt est moins important pour les particules bimétalliques [63,70]. L'absorption juste après la raie blanche est aussi plus faible [63,64], ainsi que le taux H/Pt. Singh et al. [63] remarquent que les oscillations dues à la diffusion multiple sont différentes et en déduisent un réarrangement des atomes de Pt autour de Sn.

I.2.5. Conclusions

De nombreuses études sont reportées sur les catalyseurs à base de platine ultra dispersé sur support aluminique ou silicique par spectroscopies d'absorption X. Au niveau des spectres XANES, beaucoup d'observations sont faites en fonction de la température, de la taille des particules, du type d'atmosphère ou du type de support. Mais afin de bien comprendre les différentes interactions existantes, la simulation est un outil de poids. Cependant, les travaux existants en simulation XANES se reportent à des modèles encore simplistes (Figure I-11), avec peu d'atomes métalliques, rarement optimisés et en tenant rarement compte du support. Il devient donc nécessaire d'utiliser des modèles plus élaborés pour obtenir des simulations plus proches de l'expérience.

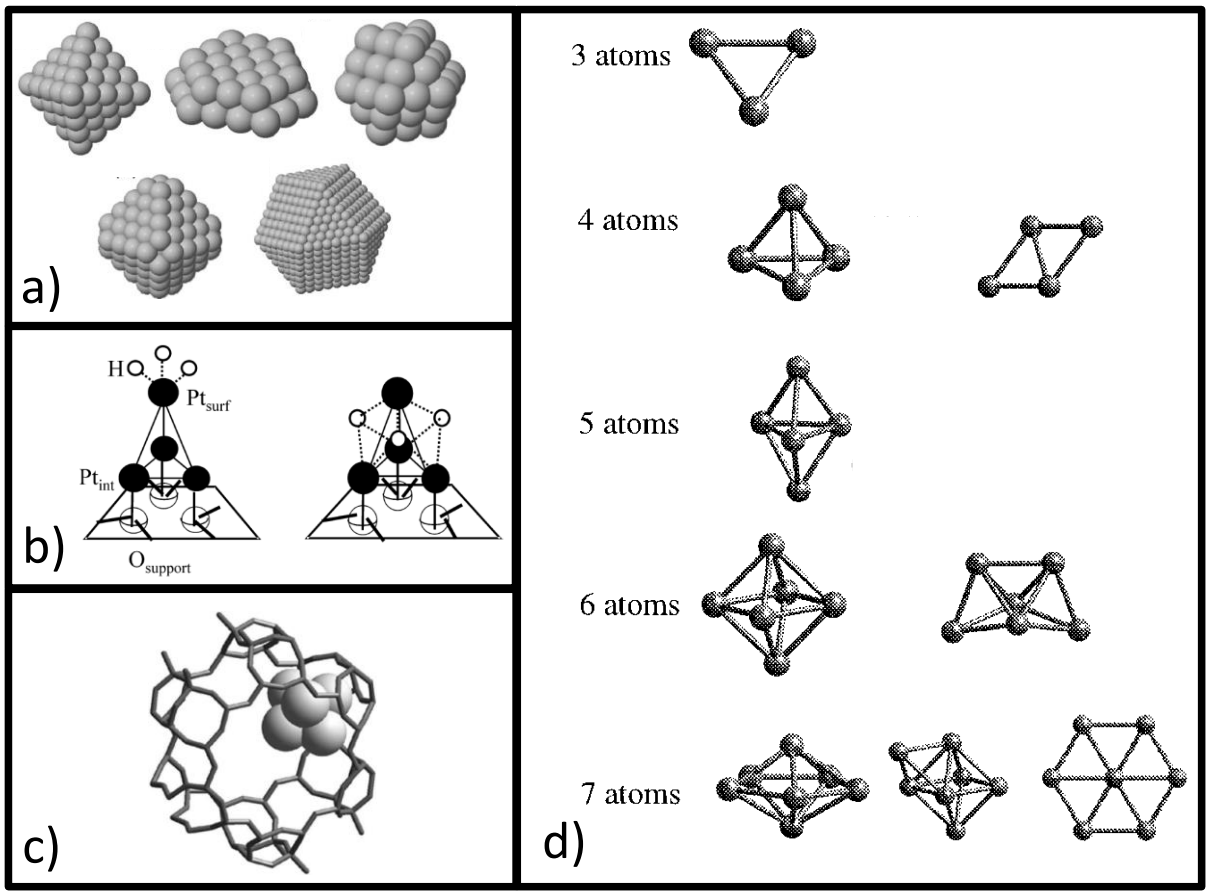


Figure I-11 : Principaux modèles utilisés pour interpréter les spectres d'absorption X : a) Différentes tailles et formes de particules en phase gazeuse [50] *; b) 4 atomes de platine avec adsorption d'hydrogène et des atomes d'oxygène pour modéliser le support* [21] *; c) 4 atomes de platine dans une zéolite* [43] *; d) agrégats de 3 à 7 atomes de différentes formes sans support* [43]

I.3. Modèles élaborés de catalyseurs à base de platine ultra-dispersé

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude expérimentale au niveau atomique des catalyseurs de reformage reste complexe. C'est pourquoi la conception de modèles par calculs quantiques est un outil intéressant pour faciliter l'interprétation des spectres XANES et ainsi améliorer la compréhension des caractéristiques du catalyseur. Cependant, cette méthode 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_2O_3 ou bimétallique $PtSn/Al_2O_3$ nécessite par exemple la modélisation du support, des agrégats métalliques puis de l'interaction métal/support.

I.3.1. Le support alumine-γ

Un modèle de monocristal de l'alumine-γ a été calculé par Krokidis *et al.* [73] en considérant la déshydratation de la boehmite. En effet, l'alumine-γ est obtenue expérimentalement par la calcination de la boehmite. Le modèle ainsi obtenu est en adéquation avec les données expérimentales RMN et de diffraction des rayons X. Le monocristal ainsi modélisé a ensuite été clivé suivant les indices de Miller pour obtenir les surfaces majoritaires de l'alumine (surfaces (100) et (110)) [74]. Par ailleurs, les spectres infrarouges indiquent que l'alumine présente des hydroxyles de surface, il faut donc les prendre en compte pour obtenir un modèle réaliste présenté Figure I-12. La modélisation de l'hydratation graduelle de chacune des surfaces considérées a alors été réalisée. Pour déterminer ensuite l'état de surface du support dans les conditions du reformage, le calcul de l'énergie de surface en fonction du taux d'hydratation, de la température et de la pression d'eau est nécessaire. La stabilité des hydroxyles adsorbés sur la surface est alors représentée en fonction de la température et de la pression d'eau sur des diagrammes. Dans les conditions d'utilisation du catalyseur (autour de 800K), la surface (110), la plus ouverte, présente encore des hydroxyles de surfaces car elle possède plus de sites sous-coordinés que la surface (100) (voir Figure I-12). A cette température, la surface (100) est totalement déshydratée [75–77].

Le catalyseur contenant du chlore, la chloration de ces surfaces est aussi étudiée par Digne et al. [4]. La chloration s'effectue par substitution d'un groupe hydroxyle, il n'y a donc pas de chloration possible sur la surface (100) dans les conditions du reformage. Les différentes surfaces de l'alumine-γ sont représentées Figure I-13.

D'autres modèles de la surface d'alumine Gamma ont été réalisés [78], cependant, ils se sont révélés moins stables que celui présenté et retenu dans cette étude [79].

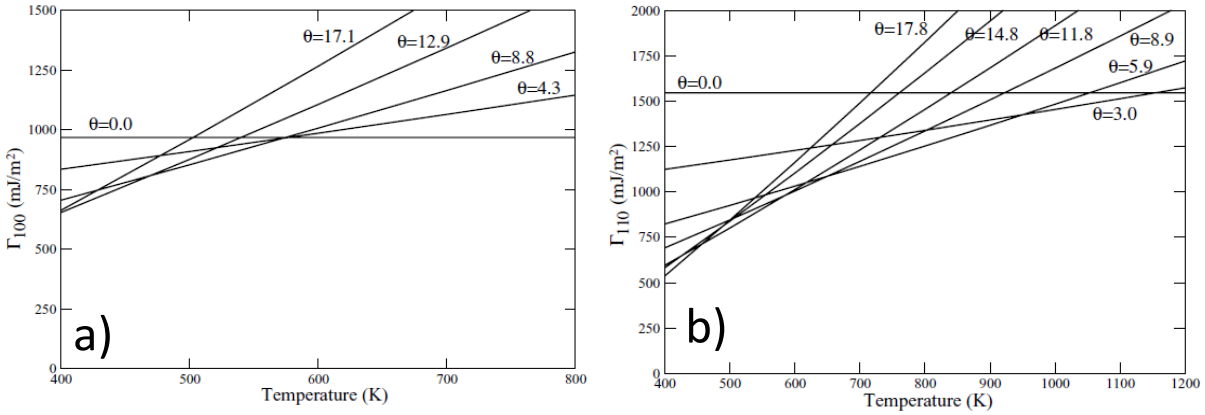


Figure I-12 : Energie de surface de l'alumine Gamma (100) en a) et (110) en b) pour différents taux de recouvrement en hydroxyles θ (en OH.nm^{-2}) en fonction de la température.

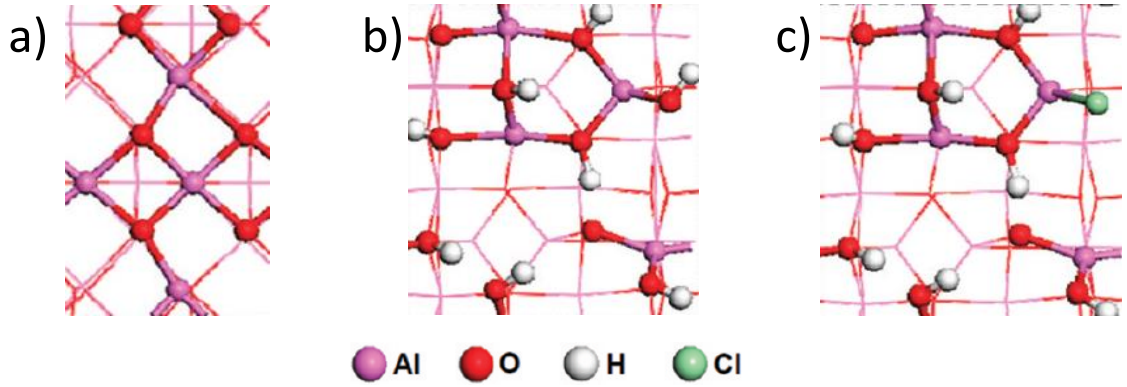


Figure I-13 : Visualisation des surfaces du modèle d'alumine-γ : a) surface (100) déshydratée, b) surface (110) hydratée, c) surface (110) hydratée et chlorée [80]

I.3.2. Modèles d'agrégats

La modélisation d'agrégats de 3 à 140 atomes de Pt atomes comparés au platine massif a été réalisée de manière assez exhaustive pour différentes morphologies par différentes équipes [43,47,81,82]. Les résultats de ces études révèlent dans un premier temps une augmentation asymptotique de l'énergie de cohésion du dimère au platine massif.

Les particules de 13 atomes ont à la fois une taille représentative des catalyseurs de reformage (< 1nm) et permettent d'étudier une grande diversité de structures présentant un grand nombre de symétries ou très peu. Hu et al. [82] ont investigué un grand nombre de morphologies pour des particules de 13 atomes (présentées Figure I-14) par dynamique moléculaire. Les auteurs remarquent aussi que les morphologies les plus stables ne sont pas celles présentant les plus hauts degrés de symétrie. De

nouvelles morphologies issues de dynamique moléculaire par recuit simulé Pt_SA1 et Pt_SA2 présentent une énergie de cohésion plus forte que les autres morphologies de 0,1 eV/atome.

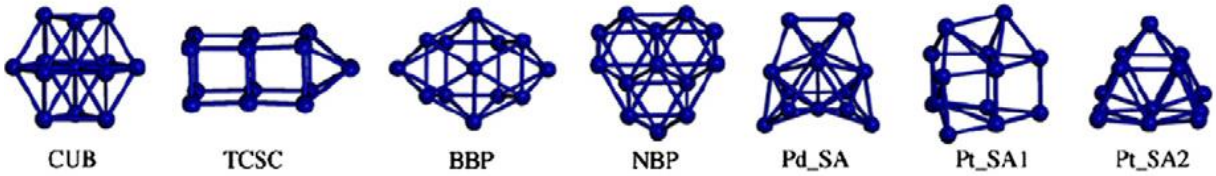


Figure I-14 : Ensemble des morphologies criblées lors de l'étude de Hu et al.[83]

I.3.3. Agrégats supportés

Afin d'étudier l'adsorption des agrégats sur le support, il est nécessaire de connaître les sites d'adsorption préférentiels. A IFPEN, cette étude a débuté par les travaux de Corral Valero *et al.* [84] sur des particules de 1 à 5 atomes de Pd sur les surfaces d'alumine-γ de Digne *et al.* [74–77]. Les sites d'adsorptions qui ressortent de cette étude sont repris par Hu *et al.*[82] pour modéliser l'adsorption d'agrégats de Pt_{13} sur les mêmes surfaces mais en tenant compte du taux d'hydratation dans les conditions du reformage catalytique (la surface (100) est déshydratée tandis que la surface (110) est partiellement hydratée). Sur chaque type de surface une morphologie principale présente une énergie d'adsorption plus importante. La morphologie NBP (NewBiPlanar) est la plus stable sur la surface (100) déshydratée (Figure I-15). En effet ce type de morphologie plane en bicouche présente l'avantage d'interagir fortement avec le support tout en conservant l'énergie de cohésion de l'agrégat. Par contre sur la surface hydratée (110), une morphologie plus tridimensionnelle telle que Pt_SA2 présente l'énergie d'adsorption la plus importante (Figure I-16). En effet une telle morphologie permet de conserver l'énergie de cohésion de l'agrégat ainsi qu'une bonne interaction avec les hydroxyles du support tout en minimisant la destruction du réseau de liaisons hydrogènes.

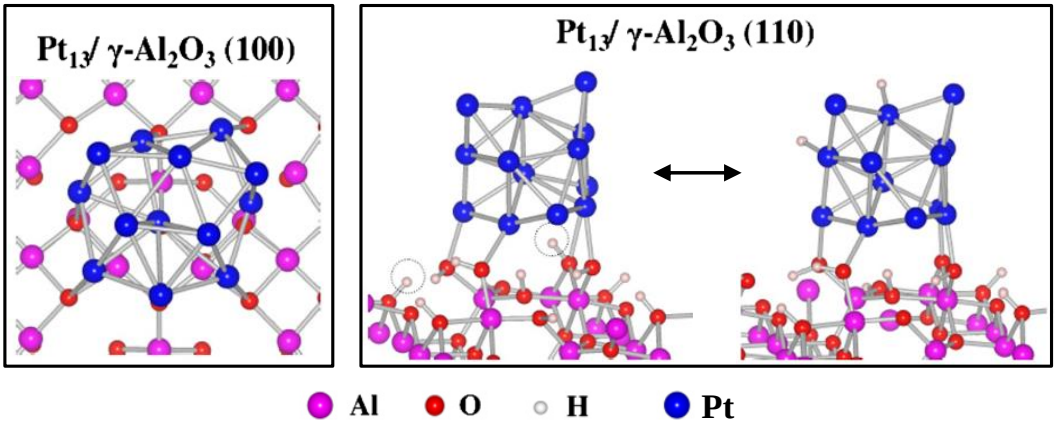


Figure I-15 : Morphologies les plus stables obtenues en adsorbant l'agrégat Pt13-NBP sur la surface (100) déshydratée de l'alumine Gamma, et l'agrégat Pt13-SA2 sur la face(110) hydratée. A gauche, les deux structures symbolisant le spill over réversible de deux atomes d'H. (Pt en bleu, Al en rose, et O en rouge). [82]

Mager-Maury et al. [80] ont ensuite continué cette étude par l'adsorption d'agrégats de 1 à 5 atomes puis 13 atomes de platine sur 4 types de surfaces : (100) déshydratée, (110) hydratée, (110) légèrement chlorée et (110) fortement chlorée. Les différents sites d'adsorption préférentiels sont représentés sur la Figure I-16. Cette étude a montré l'importance de la migration d'espèces de surface sur les agrégats pour augmenter leur stabilité. Les petits agrégats sont plus stables sur les surfaces chlorées. En conclusion de ces études, il est attendu que le type de surface, son taux d'hydratation et de chloration modifient fortement la réactivité des catalyseurs.

D'autres équipes travaillent sur des agrégats supportés et notamment l'interaction entre les particules et le support. Un transfert de charge des Pt interfaciaux vers les lacunes de Al_2O_3 est mis en évidence [69,85]. Les modélisations dynamiques de Vila *et al.* [44], sur des agrégats de 10 atomes supportés sur la surface (110) de l'alumine gamma, montrent un nano agrégat flexible attaché par peu de liaisons avec le support, qui sont surtout transitoires.

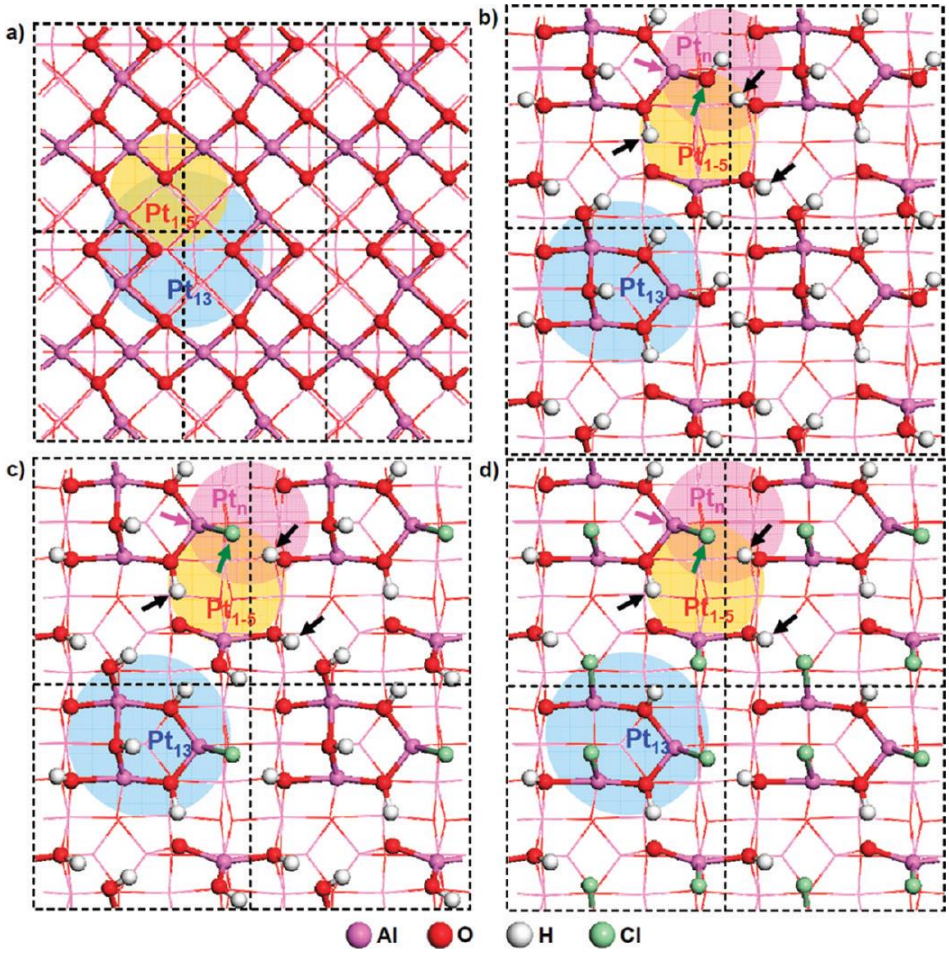


Figure I-16 : Sites d'adsorption préférentiels d'agrégats de 1 à 5 atomes et 13 atomes de Pt sur différentes surfaces d'alumine-γ : a) surface (100) déshydratée ; b) surface(110) hydratée ; c) surface(110) faiblement chlorée et d) surface(110) fortement chlorée [80]

I.3.4. Alliage avec l'étain

I.3.4.1. Surfaces étendues

Différents types d'alliages Pt-Sn existent : PtSn, Pt_2Sn, Pt_3Sn. Les plus couramment rencontrés et étudiés sont PtSn et Pt_3Sn relativement à leur existence dans les catalyseurs de réactions d'hydrogénation ou déshydrogénation. Il est difficile de savoir expérimentalement quel est l'alliage en présence. En effet, la forte présence d'oxyde d'étain ne permet pas de faire un lien entre les compositions mises en jeu lors de la préparation et la composition des alliages effectivement présents dans les catalyseurs. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier ces différents alliages par modélisation afin de prédire le comportement de chacun et peut-être les différencier expérimentalement.

Plusieurs études sont menées sur les surfaces étendues d'alliages PtSn. En particulier, Delbecq et Sautet [86] ont étudié les surfaces (2x2)Pt_3Sn(111) et $\left(\sqrt{3}x\sqrt{3}\right)$R30°$Pt_2Sn$(111) par DFT (voir Figure I-

17). Ils constatent aussi un transfert de charge du Sn vers Pt, et le centre de la bande d qui s'éloigne du niveau de Fermi. Ils font bien remarquer que la comparaison avec l'expérience est difficile car les calculs sont faits sur des alliages massifs et ils ne prennent pas en compte le support. Pour des surfaces dopées [87], par exemple une surface de type (4x1) sur un alliage Pt_3Sn, le même type de transfert de charge est observé.

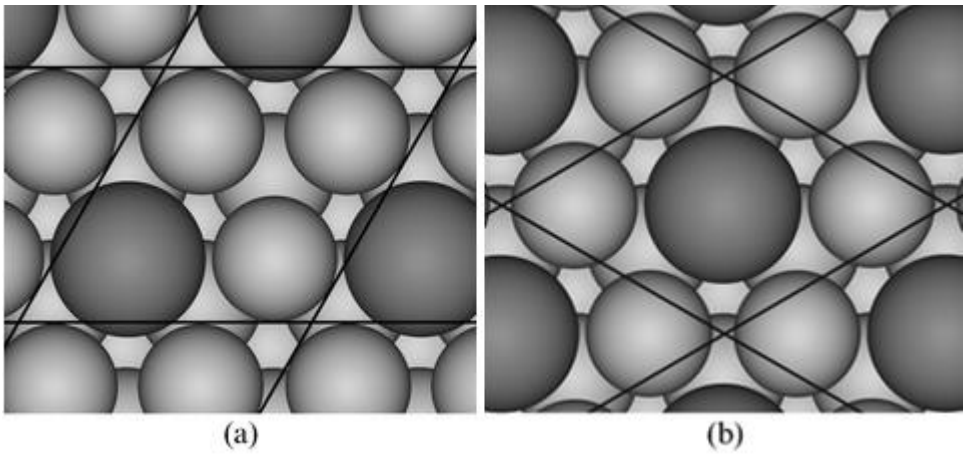


Figure I-17 : Composition des surfaces ordonnées d'alliage PtSn : a) (2x2)Pt_3Sn(111) et b) $\left(\sqrt{3}x\sqrt{3}\right)$ R30°Pt_2Sn(111). Sn en gris foncé et Pt en gris clair. Images tirées de [88]

I.3.4.2. Agrégats bimétalliques

Shen et al. [89] ont modélisé des agrégats de 10 et 19 atomes de Pt et Pt-Sn. Ils constatent qu'en présence de l'alliage, Sn donne des électrons aux orbitales 6sp et 5d du platine. (Tableau I-1).

Agrégat	Pt-6s	Pt-6p	Pt-5d
Pt_{19}	1.79	1.24	26.6
$Pt_{16}Sn_3$	2.02	1.81	27.22
Pt_{10}	1.91	1.36	26.67
Pt_6Sn_4	2.4	1.65	27.51

Tableau I-1 : Population de Mulliken sur les atomes de Pt impliqués dans l'interaction avec le support des bandes 5d et 6sp.

Récemment, des premiers modèles d'agrégats bimétalliques supportés ont été élaborés [19]. La composition Pt_7Sn_6 est étudiée car elle correspond à l'alliage Pt : Sn (1 : 1) mis en évidence par la spectroscopie Mössbauer. La structure la plus stable correspond à une structure Pt_{13} stabilisée sur le support sur laquelle 6 Pt ont été substitués par des atomes Sn (Figure I-18a)).

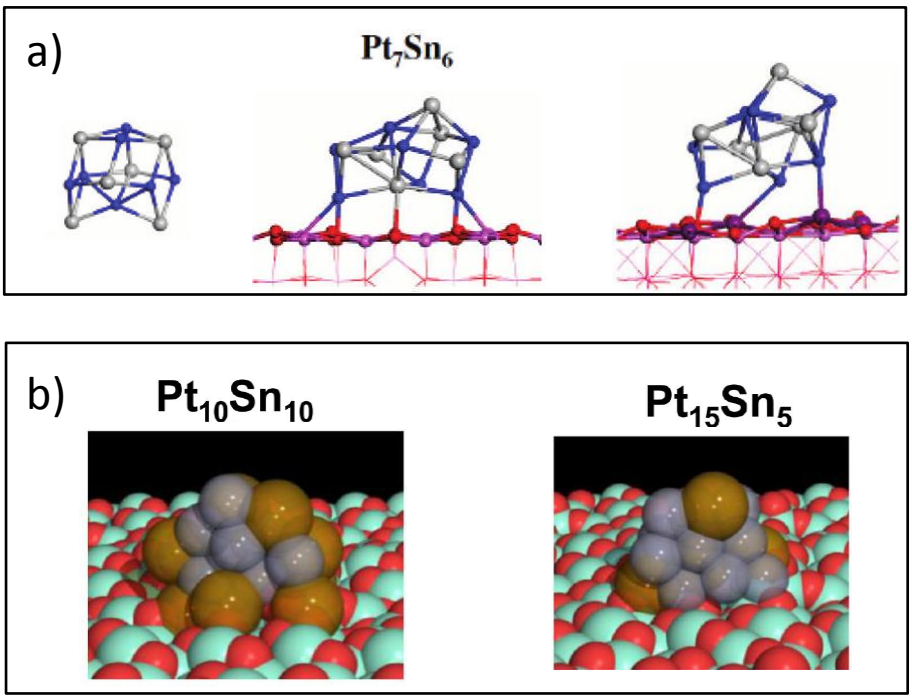


Figure I-18 : Modèles de particules bimétalliques supportées ou non de a) $Pt_7Sn_6/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (Pt bleu, Sn gris, O rouge, Al mauve) [19] *et b) Pt10Sn10 et Pt15Sn15 (Pt gris, Sn jaune, Al vert, O rouge)* [90]

Enfin, Vila et al. [90] proposent des modèles d'agrégats bimétalliques (Figure I-18b)) pour étudier l'évolution de la structure électronique et géométrique de ces catalyseurs aux températures correspondant aux conditions opératoires industrielles. Ils étudient des particules de 20 atomes avec différentes stœchiométries. Des simulations XANES sont aussi présentées. Dans cette étude, aucune comparaison n'est faite avec l'expérience.

Après nous être intéressés à la construction des modèles, nous discutons les études précédentes traitant de la réactivité des phases actives de platine sous atmosphère d'H_2.

I.3.5. Effet de l'hydrogène

I.3.5.1. Surfaces étendues

Pt

Les surfaces de platine (111) et (100) ont été étudiées par plusieurs équipes [91–94]. La surface (111) présente trois modes d'adsorption à haute symétrie : les modes apicaux, pontés et ternaires comme présentés Figure I-19. La sélectivité des modes d'adsorption est très faiblement marquée mais l'adsorption en mode fcc est tout de même favorisée [91–93]. Sur la surface (100), les sites pontés sont favorisés [94]. La déformation de la surface au niveau du site d'adsorption permet un gain en énergie et en stabilité significatif. [93]

Olsen *et al.* [92] ainsi que Watson *et al* [93], ont entrepris l'étude des barrières énergétiques entre chaque mode d'adsorption. Les barrières de diffusion étant faibles, cela implique une forte mobilité des atomes d'hydrogènes sur la surface Pt(111).

Bonnard *et al.* [94] ont réalisé un diagramme thermodynamique représentant le taux de recouvrement en hydrogène des surfaces (111) et (100) de platine en fonction de la température et de la pression d'H_2. Cette étude montre qu'une monocouche d'atomes d'hydrogène peut être obtenue à température ambiante dès les plus faibles pressions d'hydrogène. Et en considérant insertion d'atomes d'hydrogène entre la première et la deuxième couche de platine, il est possible d'atteindre des taux de recouvrement de 2H/Pt. Ces résultats sont aussi en adéquation avec ceux de Légaré [91].

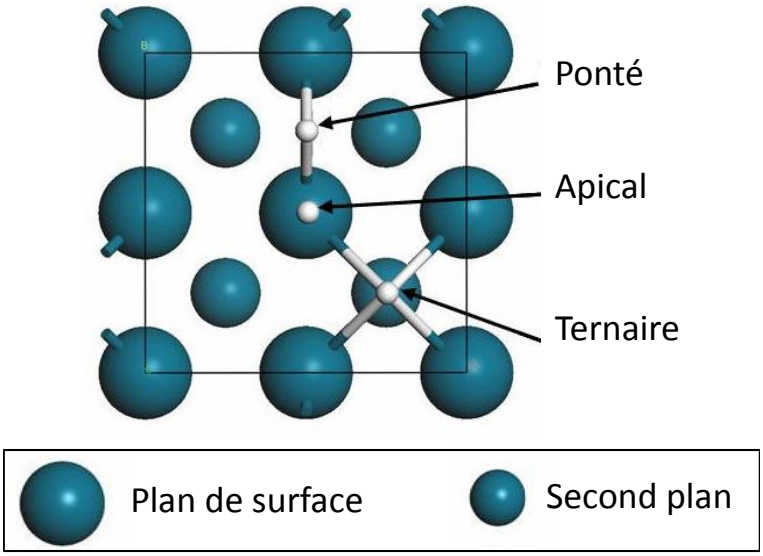


Figure I-19 : Représentation des différents sites d'adsorption sur la surface de platine (100) [94]

PtSn

Fearon et Watson [88] ont étudié l'adsorption d'hydrogène sur l'alliage de surface PtSn {111} et ses deux principales surfaces ordonnées p(2x2) et ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°). Ils remarquent que l'hydrogène s'adsorbe très préférentiellement sur les atomes de platine, et que les modes d'adsorption les plus stables n'incluent jamais les atomes d'étain. Ils constatent aussi que lors de l'adsorption de l'hydrogène les atomes d'étain n'interviennent pas au niveau de la redistribution de charge. Pour une couverture de ¼ de monocouche, l'adsorption sur la surface Pt{111} est peu sensible au mode d'adsorption tout en préférant le mode apical. En augmentant le taux de couverture, les énergies d'adsorption augmentent et le mode préféré devient ponté. En dopant avec de l'étain, les énergies d'adsorption diminuent. Les énergies d'activation pour la diffusion de l'hydrogène ont aussi été calculées et pour le platine pur, elle est d'environ 5 kJ/mol, alors que pour les surfaces dopées, les énergies d'activations sont au moins 5 fois supérieures.

Samson et al. [95] remarquent également, expérimentalement, que l'énergie de dissociation de H_2 est moins favorable sur les alliages. Mais ils travaillent ici sur Pt_2Sn. Ils supposent que ceci est dû à la perte des sites ternaires pour l'adsorption d'hydrogène.

Vigne et al. [96] travaillent par calcul quantique *ab initio* sur la surface Pt_2Sn et l'adsorption de butadiène. Pour eux, le rôle de l'étain est double : il bloque certains sites d'adsorption non sélectifs, et il a un rôle de ligand qui affaiblit l'adsorption moléculaire et fait décroître les barrières énergétiques pour la sélectivité qui les intéresse (hydrogénation du butadiène).

I.3.5.2. Agrégats métalliques

L'équipe de Koningsberger [21,58] a travaillé sur l'adsorption d'hydrogène sur des particules de très petites tailles de Pt_4 sur alumine. Les auteurs constatent que les sites apicaux sont plus stables sur les particules de petites tailles que sur les particules de grandes tailles. Lors de la montée en pression d'hydrogène, les sites d'adsorption les plus stables basculent de apical à faible pression d'hydrogène puis ponté et enfin ternaire lorsque le taux de recouvrement est plus important. Un taux de recouvrement de 2H/Pt peut être atteint lorsqu'un hydrogène est adsorbé en mode apical sur un platine participant déjà à un mode d'adsorption ternaire.

Mager-Maury et al [94] proposent un modèle original de particules de Pt_{13} sur alumine Gamma (100) en fonction de la température et de la pression d'hydrogène (Figure I-20). Les auteurs étudient l'adsorption de quantités croissantes de H_2 par dynamique moléculaire. Dans ces travaux, les agrégats sont amenés à changer de morphologie sous pression d'hydrogène et à basse température. Ce changement est dû à un effet compétitif du support et de l'adsorption d'hydrogène. A haute température et basse pression le taux de recouvrement en hydrogène excède largement 1 et la morphologie favorisée est cuboctaèdrique. Dans ce cas, sur les calculs de densité d'états il est visible que les atomes de platine perdent leur caractère métallique. Dans les conditions du reformage, à des plus hautes températures, la morphologie de l'agrégat est plutôt biplanaire avec des taux de recouvrement en hydrogène plus bas.

En conclusion de ces travaux, la question du nombre d'atomes d'hydrogène adsorbables par atome de platine en fonction de la taille des particules devient discutable. En effet, les études de Légaré [91] et Mager-Maury [94] montrent que des recouvrements supérieurs à 1 H/Pt seraient accessibles pour les surfaces idéales Pt(111) et Pt(100), tandis qu'un recouvrement supérieur à 2 H/Pt sur le modèle d'agrégat supporté sur alumine de Mager-Maury [94] explique les observations expérimentales obtenues par XANES. Ainsi l'hypothèse, qui consiste à considérer que plusieurs atomes d'hydrogène sont adsorbés par atome de platine de surface, est à envisager sérieusement pour la suite de notre étude. Récemment, Mistry et al. [54] ont comparé ces résultats théoriques à leurs expériences XANES. Ils

suggèrent que la reconstruction se produit à des pressions d'H_2 plus importantes que celles prévues par la théorie, comme présenté sur la Figure I-21.

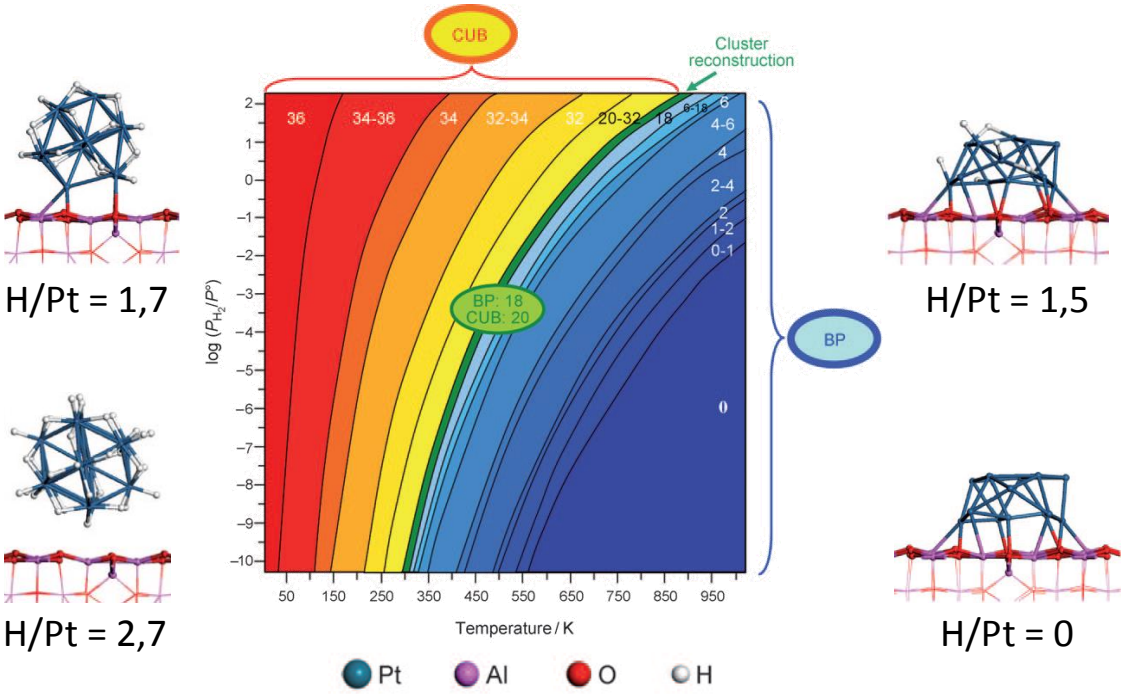


Figure I-20 : Diagramme thermodynamique décrivant les couvertures en hydrogènes les plus stables en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrogène pour des agrégats de Pt_{13} supportés sur alumine gamma (100) : le nombre d'hydrogènes par agrégat est donné dans les zones correspondantes. Les zones jaunes et rouges correspondent à la géométrie stable cuboctaédrique (CUB), les zones bleues aux agrégats biplanaires 2D, la zone verte correspond à la reconstruction BP-CUB. Sphères bleues: Pt, sphères blanches: H, sphères rouges : O, sphères roses : Al [94]

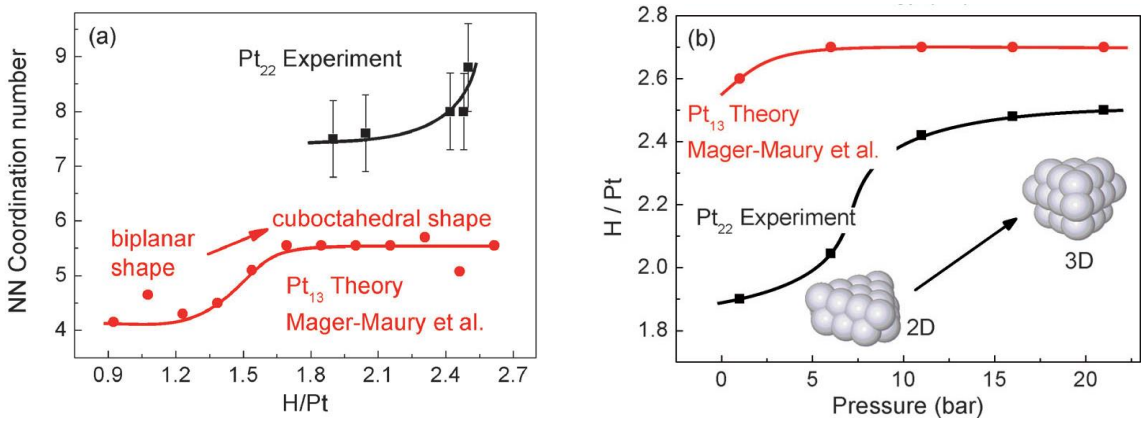


Figure I-21 : Comparaison théorie-expérience a) du nombre de coordination en fonction du taux de couverture en hydrogène, b) du taux de couverture en hydrogène en fonction de la pression d'hydrogène.[54]

I.4. Enjeux de la thèse

Les catalyseurs de reformage sont constitués de nanoparticules à base de Pt supportées sur alumine Gamma. De plus il est bien connu que la pression d'H_2 joue un rôle primordial dans l'activité du catalyseur. La concentration en métal est très faible (environ 0,3%pds) et la taille des particules avoisine le nanomètre, c'est-à-dire qu'elles contiennent moins d'une vingtaine d'atomes métalliques. La caractérisation de ces sites métalliques est alors très difficile car leur faible concentration et leur taille nanométrique arrivent souvent à la limite de détection des techniques d'analyses. De plus, les particules sont souvent fluxionnelles en présence d'hydrogène.

Plusieurs techniques (SAXS, TPR, TEM, XPS) sont utilisées pour obtenir des renseignements sur la morphologie, la taille des particules mais aussi la composition, les états d'oxydation des atomes métalliques et leur interaction avec le support. Ces techniques sont souvent limitées par la faible concentration des catalyseurs pour le reformage. Elles sont alors appliquées à des systèmes plus modèles, moins dilués avec des particules de tailles plus importantes. Ces premières informations provenant de systèmes plus modèles ne sont alors pas forcément transposables aux systèmes étudiés dans cette thèse.

Les spectroscopies d'absorption X sont parmi les techniques les plus appropriés pour les études de morphologie et de structure électronique à l'échelle atomique. Elles sont notamment très adaptées à des expériences in situ afin d'étudier l'influence d'adsorbants comme l'hydrogène. Les données EXAFS permettent d'obtenir des informations sur les distances entre atomes et le nombre d'atomes voisins. Sur des particules peu ordonnées de seulement quelques atomes, ces données sont très moyennées et peu fiables. Par contre la spectroscopie XANES est très sensible à de nombreux paramètres tels que la géométrie des particules ; les distances et angles entre les liaisons ; la structure électronique des atomes ; le nombre et le type d'atomes voisins, notamment ceux constituants les alliages et le support ; la quantité et le type d'adsorbants donc le milieu réactionnel. Cependant, il apparaît très difficile de différencier l'influence de chacun de ces paramètres, car il est impossible de comparer à des références pour chacun de ces paramètres. De plus, tous ces paramètres sont étroitement interconnectés.

Pour mieux comprendre le fonctionnement de ces catalyseurs, des études théoriques sont aussi menées. A cette échelle, la théorie quantique doit être utilisée. Ces calculs utilisant la DFT renseignent sur l'interaction métal-support, la morphologie, la structure électronique et les interactions avec les adsorbants. Une bibliothèque exhaustive de modèles n'étant pas accessible à ce jour, il est alors impossible de conclure catégoriquement pour caractériser ces systèmes, sans une comparaison à l'expérience.

Il apparaît donc nécessaire d'associer des techniques expérimentales et théoriques. Certaines études s'intéressent aux structures électroniques pour les comparer à des spectres XANES. D'autres utilisent des modèles assez simplistes pour les comparer à des données EXAFS. Les études sur des modèles plus élaborés n'incluent pas d'expériences, au mieux, des simulations de spectres XANES sont présentées.

Le but de cette thèse est donc d'allier plusieurs techniques de pointe expérimentales et théoriques pour décrire les systèmes qui nous intéressent à l'échelle atomique. Des expériences XANES haute résolution (HERFD) *in situ* sont donc menées sur des catalyseurs pour le reformage monométalliques de Platine et bimétalliques de Platine-étain. Elles permettent d'étudier le comportement des catalyseurs à différentes températures et pressions d'hydrogène. Ces résultats expérimentaux sont alors comparés à des modèles élaborés issus de calculs de dynamique moléculaire *ab initio* grâce à la simulation des spectres XANES correspondant.

Le chapitre qui suit est consacré à la présentation des différentes méthodes expérimentales et théoriques utilisées pour cette thèse. Les deux chapitres suivant utilisent ces méthodes pour caractériser les catalyseurs monométalliques de platine puis bimétalliques de platine-étain.

I.5. Références

[1] J. H. Sinfelt, in *Handb. Heterog. Catal.* (Ed.: J.W. G. Ertl, E. Knözinger), Wiley, Weinheim, **1997**, pp. 1939–1955.

[2] K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **1991**, *127*, 287–306.

[3] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, in *Vol3*, **2002**, p. 1591.

[4] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, D. Guillaume, H. Toulhoat, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11030–11039.

[5] J. Berdala, E. Freund, J. Lynch, *J. Phys.* **1986**, *47*, 269–272.

[6] J. Lynch, *Rev. IFP* **2002**, *57*, 281–305.

[7] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2000**, *55*, 213–223.

[8] C. Marcilly, *Catalyse Acido-Basique*, **2003**.

[9] G. J. Antos, A. M. Aitani, *Catalytic Naphta Reforming*, **2004**.

[10] D. F. Cox, G. B. Hoflund, H. Laitinen, *Langmuir 1 (3)*, **1985**.

[11] R. Burch, *J. Catal.* **1981**, *71*, 348–359.

[12] G. T. Baronetti, S. R. De Miguel, O. A. Scelza, M. A. Fritzler, A. A. Castro, *Appl. Catal.* **1985**, *19*, 77–85.

[13] L. Y. Jin, *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 33–38.

[14] T.-H. Chao, W. M. Targos, M. D. Moser, *Reforming Catalyst with Homogeneous Metals Dispersion*, **1990**, US4964975A.

[15] V. Rodriguez-Gonzalez, R. Gomez, M. Loscoa-Santillan, J. Amouroux, *J Sol-Gel Sci Techn* **2007**, *42*, 165–171.

[16] C. Vertes, E. Talas, I. Czako-Nagy, J. Ryczkowski, S. Göbölös, A. Vertes, J. Margitfalvi, *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 149–159.

[17] A. Jahel, Etude de L'ajout d'Indium Au Système Pt-Sn/Al2O3-Cl Utilisé En Réformage Catalytique, Université Montpellier II, **2010**.

[18] F. Humblot, D. Didillon, F. Lepeltier, J. P. Candy, J. Corker, O. Clause, F. Bayard, J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 137–146.

[19] A. Jahel, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, P. Raybaud, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, P. Avenier, S. Lacombe, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10073 – 10083.

[20] J. De Graaf, A. J. Van Dillen, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2001**, *203*, 307–321.

[21] D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. De Graaf, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, *J. Catal.* **2003**, *216*, 178–191.

[22] A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12689–12703.

[23] J. H. Kang, L. D. Menard, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12068–12069.

[24] P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, *Science (80-.).* **2004**, *305*, 1741.

[25] P. D. Nellist, S. J. Pennycook, *Science (80-.)*. **1996**, *274*, 413–415.

[26] S. A. Bradley, W. Sinkler, D. A. Blom, W. Bigelow, P. M. Voyles, L. F. Allard, *Catal. Letters* **2012**, *142*, 176–182.

[27] S. I. Sanchez, M. W. Small, S. Sivaramakrishnan, J. Wen, J. Zuo, R. G. Nuzzo, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2599–2607.

[28] R. E. Winans, S. Vajda, G. E. Ballentine, J. W. Elam, B. Lee, M. J. Pellin, S. Seifert, G. Y. Tikhonov, N. a. Tomczyk, *Top. Catal.* **2006**, *39*, 145–149.

[29] S. Vajda, M. J. Pellin, J. W. Elam, C. L. Marshall, R. E. Winans, K.-H. Meiwes-Broer, *Subnanometer and Nanometer Catalysts, Method for Preparing Size-Selected Catalysts*, **2012**.

[30] L. Kovarik, A. Genc, C. Wang, A. Qiu, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 179–186.

[31] H. C. Yao, M. Sieg, H. K. J. Plummer, *J. Catal.* **1979**, *59*, 365–374.

[32] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Figoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *269*, 91–103.

[33] B. A. Sexton, A. E. Hugues, K. Foger, *J. Phys.* **1984**, *88*, 466–477.

[34] J. Olivier-Fourcade, M. Womes, J. Jumas, F. Le Peltier, S. Morin, B. Didillon, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1734–1744.

[35] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **1981**, *71*, 360–372.

[36] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, *J. Catal.* **2010**, *272*, 275–286.

[37] B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov, J. M. C. Bueno, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5349–5358.

[38] R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galvan, M. Cruz Sanchez-Sanchez, F. Rosa, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B* **2005**, *55*, 229–241.

[39] N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J. L. G. Fierro, J. Sales, P. R. de la Piscina, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *200*, 251–259.

[40] J. Llorca, P. R. de la Piscina, L. G. Fierro, J. Sales, N. Homs, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*.

[41] J. C. Serrano-Ruiz, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, *J. Catal.* **2007**, *246*, 158–165.

[42] D. C. Bazin, D. A. Sayers, J. . J. Rehr, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11040–11050.

[43] A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, S. R. Bare, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1911.

[44] F. D. Vila, J. J. Rehr, J. J. Kas, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 121404.

[45] K. Asakura, T. Kubota, W. J. Chun, Y. Iwasawa, K. Ohtani, T. Fujikawa, *J. Synchrotron Rad.* **1999**, *6*, 439–441.

[46] Y. Lei, J. Jelic, L. C. Nitsche, R. Meyer, J. Miller, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 334–348.

[47] F. Behafarid, L. K. Ono, J. R. Croy, G. Shafai, S. Hong, T. S. Rahman, S. Mostafa, S. R. Bare, B. R. Cuenya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11766–11779.

[48] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, **1988**.

[49] E. Bus, J. T. Miller, a J. Kropf, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3248–58.

[50] B. R. Cuenya, J. R. Croy, S. Mostafa, F. Behafarid, L. Li, Z. Zhang, J. C. Yang, Q. Wang, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8747–8756.

[51] D. Ramaker, J. De Graaf, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2001**, *17*, 7–17.

[52] 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.

[53] S. D. Kelly, M. E. Charochak, N. Blackwell, S. R. Bare, *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *430*, 012061.

[54] H. Mistry, F. Behafarid, S. R. Bare, B. Roldan Cuenya, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 348–352.

[55] A. I. Frenkel, M. W. Small, J. G. Smith, R. G. Nuzzo, K. O. Kvashnina, M. Tromp, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23286–23294.

[56] A. Y. Stakheev, Y. Zhang, A. V. Ivanov, G. N. Baeva, D. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3938–3948.

[57] M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20247–20254.

[58] M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1530–1540.

[59] D. E. Ramaker, M. Teliska, Y. Zhang, A. Y. Stakheev, D. C. Koningsberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4492.

[60] E. Bus, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2894–902.

[61] B. Kip, B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.* **1987**, *105*, 26–38.

[62] M. W. Small, S. I. Sanchez, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, R. G. Nuzzo, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5583–5595.

[63] J. Singh, R. C. Nelson, B. C. Vicente, S. L. Scottb, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5503–13.

[64] B. C. Vicente, R. C. Nelson, J. Singh, S. L. Scott, J. A. van Bokhoven, *Catal. Today* **2011**, *160*, 137–143.

[65] D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5503–13.

[66] M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1996**, *163*, 294–305.

[67] D. C. Koningsberger, J. De Graaf, B. L. Mojet, D. Ramaker, J. T. Miller, *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *191*, 205–220.

[68] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren, F. Phillipp, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 1–4.

[69] D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. Ramaker, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 167–177.

[70] A. Iglesias-Juez, A. M. Beale, K. Maaijen, T. C. Weng, P. Glatzel, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2010**, *276*, 268–279.

[71] J. M. Ramallo-López, G. F. Santori, L. Giovanetti, M. L. Casella, O. A. Ferretti, F. G. Requejo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11441–11451.

[72] M. Fernández-garcía, *Cat. Rev.* **2002**, *44*, 59–121.

[73] X. Krokidis, P. Raybaud, A. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 5121–5130.

[74] M. Digne, Des Hydroxydes D'aluminium Aux Propriétés Chimiques de L'alumine Gamma En Catalyse : Une Étude Théorique et Ab Initio, Ecole Normale Supérieure de Lyon, **2003**.

[75] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.

[76] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.

[77] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, H. Toulhoat, *L' Actual. Chim.* **2006**, *298*, 23–29.

[78] K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10999–11001.

[79] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, B. Rebours, **2006**, *110*, 20719–20720.

[80] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1346–1357.

[81] L. Xiao, L. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8605–8614.

[82] C. H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2010**, *274*, 99–110.

[83] C. H. Hu, C. Chizallet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195416.

[84] M. C. Valero, P. Raybaud, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1759–67.

[85] J. H. Kwak, J. Hu, C. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science* **2009**, *325*, 1670–1673.

[86] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **2003**, *220*, 115–126.

[87] S. Agnoli, G. Barcaro, A. Barolo, A. Fortunelli, M. Sambi, F. Sedona, M. Di Marino, T. Skala, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14264–14269.

[88] J. Fearon, G. W. Watson, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1989.

[89] J. Shen, J. M. Hill, R. M. Watwe, B. E. Spiewak, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3923–3934.

[90] F. D. Vila, J. J. Rehr, S. D. Kelly, S. R. Bare, S. R. Bare, *J. Phys. Chem. C* **2013**, DOI 10.1021/jp403931z.

[91] P. Legaré, *Surf. Sci.* **2004**, *559*, 169–178.

[92] R. a. Olsen, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 11155.

[93] G. W. Watson, R. P. K. Wells, D. J. Willock, G. J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4889–4894.

[94] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 200–207.

[95] P. Samson, A. Nesbitt, B. E. Koel, A. Hodgson, *J. Chem. Phys.* **1998**, *3255*, DOI 10.1063/1.476916.

[96] F. Vigné, J. Haubrich, D. Loffreda, P. Sautet, F. Delbecq, *J. Catal.* **2010**, *275*, 129–139.

Chapitre II : Méthodes

II.1. DESCRIPTION DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS 50

II.1.1. MÉTHODE DE SYNTHÈSE 50

II.1.1.1. CATALYSEUR MONOMÉTALLIQUE PLATINE 50

II.1.1.2. CATALYSEUR BIMÉTALLIQUE PLATINE-ÉTAIN 51

II.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION À BALAYAGE (STEM) 51

II.1.2.1. PRINCIPE 51

II.1.2.2. ANALYSES 53

II.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X 54

II.2.1. PRINCIPES 54

II.2.2. FLUORESCENCE 57

II.2.3. DÉTECTION EN HAUTE RÉSOLUTION 57

II.2.3.1. PRINCIPE 58

II.2.3.2. GÉOMÉTRIE 59

II.2.4. DESCRIPTION DE LA LIGNE DE LUMIÈRE 60

II.2.4.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE 60

II.2.4.2. ACQUISITION 61

II.2.4.3. CELLULE IN SITU 62

II.3. SIMULATIONS 64

II.3.1. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DENSITÉ 64

II.3.2. ELABORATION DES MODÈLES 66

II.3.2.1. RÉSEAU PÉRIODIQUE 66

II.3.2.2. BASES D'ONDES PLANES 68

II.3.2.3. PSEUDOPOTENTIELS 69

II.3.2.4. MÉTHODE ITÉRATIVE DE RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER 69

II.3.2.5. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE AB INITIO 71

II.3.2.6. ANALYSE ÉNERGÉTIQUE ET STABILITÉ 72

II.3.2.7. MODÈLE THERMODYNAMIQUE 74

II.3.3. CALCUL DES SPECTRES D'ABSORPTION X 76

II.3.3.1. GÉNÉRALITÉS 76

II.3.3.2. THÉORIE 77

II.3.3.3. FDMNES 78

II.4. RÉFÉRENCES 81

Ce chapitre traite des méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans ce travail. La première partie expose les méthodes de synthèse des catalyseurs. La section suivante traite de la microscopie électronique en transmission qui a été utilisée préalablement aux expériences XANES pour caractériser ces échantillons. La troisième partie donne les principes de bases de la spectroscopie d'absorption X, centrale dans ce travail. L'interprétation de ces spectres a nécessité un travail important de simulation. Il a comporté en premier lieu des calculs *ab initio* de modèles de structure dont le principe est vu ensuite. Enfin, partant de ces modèles, des spectres théoriques simulant les expériences ont été calculés. La méthode pour y arriver est exposée dans la dernière section.

II.1. Description des systèmes étudiés

Deux types de catalyseurs ont été utilisés dans cette thèse : un monométallique au platine, et un bimétallique constitué de platine et d'étain. Leur mode de synthèse ainsi que leur caractérisation sont décrits dans ce paragraphe.

II.1.1. Méthode de synthèse

II.1.1.1. Catalyseur monométallique platine

L'alumine Gamma (billes de volume poreux 0,54 mL/g et de surface spécifique 200 m²/g) est utilisée comme support. Avant l'imprégnation, le support est calciné (2h, 520 °C) sous un flux d'air sec (1 $L.h^{-1}.g^{-1}$) dans un réacteur tubulaire. Le support est ensuite chloré par imprégnation par voie humide d'une solution de HCl correspondant à 2,5%pds du support pendant 2h. Pour finir le support est filtré et lavé avec de l'eau distillée.

On prépare ensuite une solution de H_2PtCl_6 en quantité adéquate pour arriver à 0,3%pds de Pt, mélangée à une quantité de HCl correspondant à 0,2%pds du support. Pour réaliser l'imprégnation du platine sur le support, cette solution est ajoutée progressivement au support placé dans un volume d'eau correspondant au rapport $V_{eau}/m_{support}$ = 4,5mL/g. L'imprégnation dure toute une nuit sur une table d'agitation. Les catalyseurs ainsi obtenus sont alors lavés avec de l'eau distillée puis séchés dans un four à 120 °C pendant 12h. Le catalyseur est ensuite calciné dans un réacteur tubulaire (2h à 520 °C) sous un flux d'air sec (1$L.h^{-1}.g^{-1}$). Puis, le catalyseur est déchloré en injectant de l'eau distillée (8000 ppm/h) sous un flux d'air sec à 520 °C. Les catalyseurs ainsi obtenus sont alors broyés avant réduction. Pour la réduction, le catalyseur est dans un premier temps séché pendant 30min à 520 °C sous un débit d'air sec de 1$L.g^{-1}.h^{-1}$. La température est alors ramenée à 500 °C sous un flux d'azote pour éviter le mélange air/H_2. La réduction s'effectue ensuite sous un flux d'H_2 (1$L.g^{-1}.h^{-1}$) pendant 2h à 500 °C. L'H_2 est ensuite évacué sous vide primaire. La poudre de catalyseur est alors stockée dans des ampoules scellées sous vide. La préparation et le remplissage du capillaire constituant la partie amovible de la cellule *in situ*, décrite dans le paragraphe suivant, s'effectue sous atmosphère inerte en boîte à gants. La poudre de catalyseur se retrouve donc sous atmosphère inerte (Ar ou N_2) dans le capillaire fermé par une vanne étanche.

II.1.1.2. Catalyseur bimétallique platine-étain

Le support calciné d'alumine Gamma est le même que pour le catalyseur de platine. Il est acidifié par un volume de solution aqueuse correspondant au volume poreux du support et contenant une quantité d'HCl correspondant à 5% en masse du support. Le support est alors placé dans un mélange d'eau ($V_{eau}/m_{support}$ = 1.8mL/g), d'HCl (5% en masse du support) et de $SnCl_2.2H_2O$ (0.3% en masse du support). L'imprégnation dure alors 24h. Après filtration et lavage avec de l'eau distillée, le support est séché dans un four à 120°C toute une nuit et calciné (2h à 520°C) sous un flux d'air sec (débit : 1L/h) dans un réacteur tubulaire.

L'imprégnation du Pt, l'ajustement de la concentration en chlore ainsi que les traitements thermiques suivants sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent.

II.1.2. Microscopie Electronique en Transmission à balayage (STEM)

II.1.2.1. Principe

Le principe de la microscopie électronique en transmission à balayage est décrit sur la Figure II-1. Cette technique consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau d'électrons focalisé qui le traversent ou qui peuvent être adsorbés. Un système de lentilles magnétiques permet à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser.

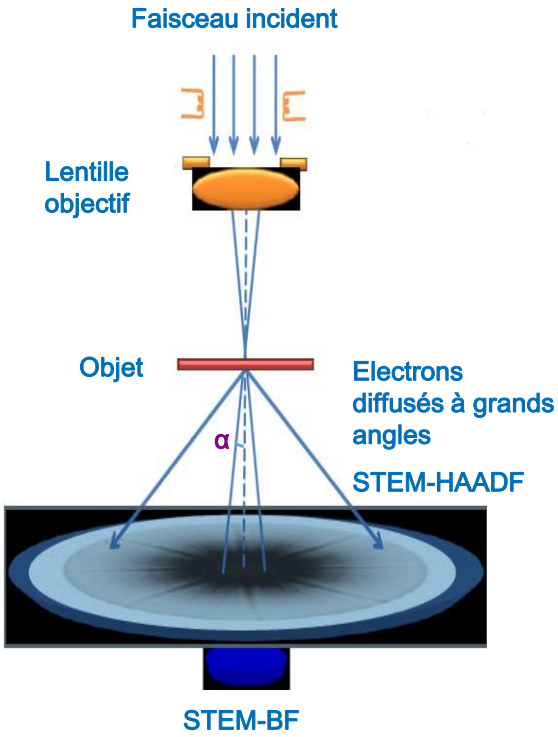


Figure II-1 : Schéma de principe de la microscopie électronique en transmission

Les électrons transmis aux petits angles (α < 10mrad), vont donner des images en champ clair, ou Bright Field (BF). Comme le montre la *Figure II-2*.a, ces images STEM-BF permettent de distinguer les plaquettes d'alumine, mais il est difficile de connaître leur orientation ou de distinguer les différentes faces. La détermination de la position des particules métalliques en devient plus aléatoire.

La mesure des électrons diffusés aux grands angles (α >>10mrad) permet d'obtenir les images en champ sombre (*Figure II-2*.b). Ce mode d'acquisition, appelé STEM-HAADF pour High Angle Annular dark field, offre un contraste chimique et permet donc de visualiser les particules métalliques. Celles-ci apparaissant plus claires que l'alumine. La résolution[1] est telle que l'on peut mesurer la taille des particules.

[1] Environ 0,6 nm sur le microscope STEM/TEM JEOL 2100F utilisé

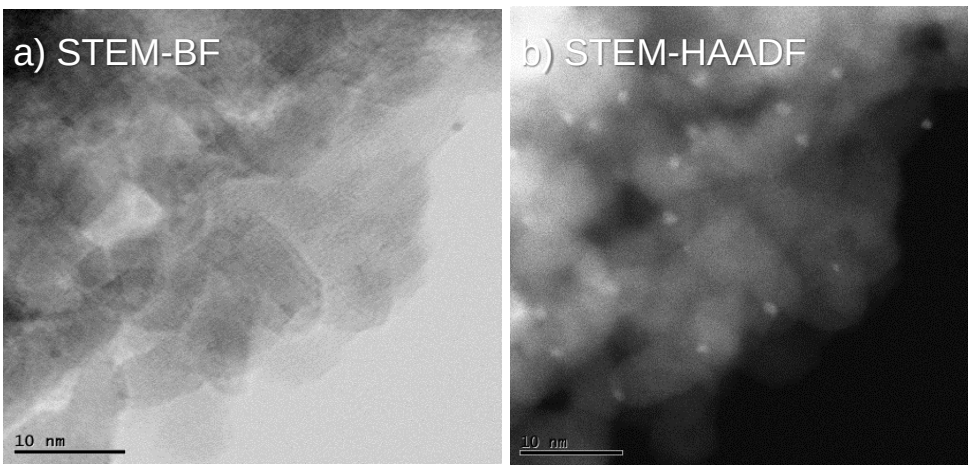


Figure II-2 : Images de catalyseur Pt/Al_2O_3 en mode STEM-BF (a), et en mode STEM-HAADF (b)

II.1.2.2. Analyses

Des analyses de microscopie électroniques sont pratiquées sur les catalyseurs étudiés, et donnent des informations essentiellement sur la taille des particules. Celles-ci permettent d'avoir de premières informations pour orienter les futures interprétations des spectres XANES ou des modèles obtenus par dynamique moléculaire.

Les observations STEM sont réalisées sur des échantillons disposés sur des grilles de microscopie en cuivre recouvertes d'une membrane de carbone trouée (diamètres moyens des trous ~ 100 nm). Pour préparer ces grilles, une faible quantité de catalyseur broyé, préalablement réduit, est mise en suspension dans une solution d'éthanol. Cette solution est ensuite disposée dans un bain à ultrasons quelques minutes afin de prélever une goutte qui sera déposée sur la grille de microscopie. La procédure réalisée à l'air dure quelques minutes et les grilles ainsi préparées sont directement analysées.

II.2. Spectroscopie d'absorption X

II.2.1. Principes

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est une technique d'analyse de la matière qui permet d'avoir des informations qualitatives et quantitatives sur l'environnement local autour d'atomes absorbants d'espèce chimique choisie. Elle renseigne sur la nature, le nombre et la distance des atomes environnants ainsi que sur l'état d'oxydation de l'absorbeur. On peut aussi observer, en fonction de la température, de la pression ou de tout autre paramètre expérimental, la variation de ces grandeurs. L'absorption X est applicable à tous les états de la matière (gaz, liquide, solide) et ne demande pas d'ordre à longue distance, contrairement à la diffraction des rayons X. C'est ainsi une méthode utile pour étudier l'environnement de phases amorphes et de petites particules, qui sont très difficiles à caractériser par d'autres techniques d'analyses[1,2]. L'absorption X présente l'avantage supplémentaire de pouvoir réaliser des analyses *in situ* [3–7].

La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'effet photoélectrique. Elle correspond à l'excitation d'un électron d'un niveau de cœur d'un atome donné par l'absorption d'un photon d'énergie hν supérieure ou égale à l'énergie de liaison de l'électron. L'analyse XAS consiste alors à mesurer, en fonction de l'énergie des photons incidents, les variations du coefficient linéaire d'absorption μ d'un échantillon soumis à un rayonnement X généralement fourni par une source synchrotron.
Lorsqu'un flux de photons X, d'intensité I_0, arrive sur un échantillon d'épaisseur *x*, une partie de ces photons est absorbée par le matériau. L'intensité I non absorbée par l'échantillon répond à la loi de Beer-Lambert (Eq II-1) :

$$I = I_0 \cdot e^{(-\mu(E)x)} \qquad \textit{(Eq II-1)}$$

Le coefficient d'absorption présente des discontinuités appelées seuils d'absorption. Ces seuils sont associés à l'éjection des électrons des différentes couches électroniques des atomes. Ils sont notés par une lettre correspondant au premier nombre quantique *n* de la couche de départ, respectivement K, L, M… pour n = 1, 2, 3… L'énergie des niveaux de cœur dépend aussi du second nombre quantique atomiques *l*. De plus, dès que *l* est différent de zéro, le couplage spin-orbite des états de cœur amène une subdivision supplémentaire en deux seuils et caractérisé par le nombre quantique *j*. On distingue ces seuils par un simple indice qui va décroissant avec l'énergie d'apparition. Dans cette thèse, nous avons étudié les seuils K (n = 1, l = 0, soit 1*s*), L_1 (n = 2, l = 0, soit 2*s*) et L_3 (n = 2, l = 1, j = 3/2, soit $2p_{3/2}$).

L'énergie de ces seuils est une caractéristique de chaque élément chimique (Figure II-3). C'est cette propriété qui en fait une sonde sélective particulièrement intéressante.

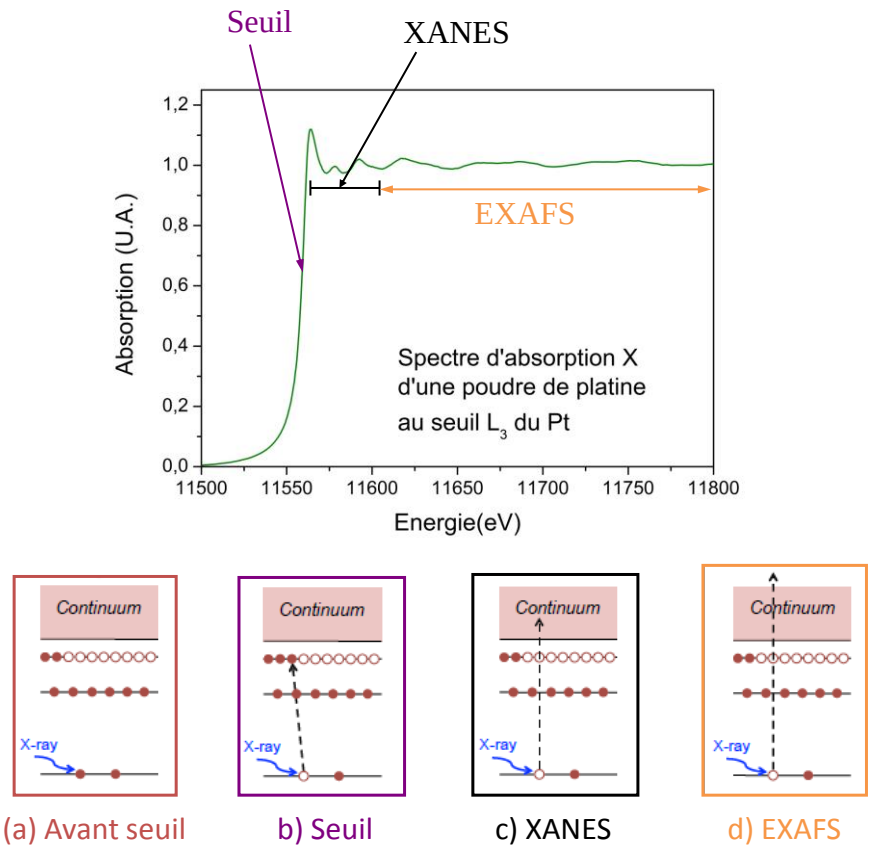


Figure II-3 : Description des différents phénomènes mis en jeu lors de l'acquisition d'un spectre d'absorption X

Si E_0 est l'énergie d'ionisation des électrons de cœur (par exemple 1s) de l'élément sondé, nous distinguons plusieurs régions sur le spectre d'absorption. En dessous du seuil, ($E<E_0$), les photons sont très peu absorbés car pas assez énergétiques pour arracher l'électron de cœur de l'atome sondé (cas (a) de la Figure II-3). Lorsque l'énergie du photon dépasse E_0, des transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux inoccupés et on observe une augmentation abrupte du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil d'absorption (cas (b) de la Figure II-3). Les premiers états inoccupés peuvent être éventuellement localisés et d'énergie trop basse pour que le photoélectron puisse se propager. Dans tous les cas à partir d'une certaine énergie la photoélectron entre dans le continuum et peut se propager, voir éventuellement, sortir du matériau et être détecté avec une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie des photons (hv) et l'énergie de liaison E_0 selon l'équation (Eq II-2) :

$$Ec = hv - E_0 \qquad \textit{(Eq II-2)}$$

On distingue traditionnellement deux domaines dans un spectre d'absorption X. Pour les énergies proche du seuil d'absorption, typiquement les 60 premiers électrons-volts, et donc de relativement basse énergie cinétique du photoélectron, le libre parcours moyen de celui-ci est grand. Il sonde donc une zone assez étendue autour de l'absorbeur. La section efficace de diffusion élastique de l'électron sur les autres atomes étant assez grande, on observe aussi des phénomènes de diffusion multiple. Dans cette zone la structure du spectre d'absorption X renseigne donc sur la géométrie tridimensionnelle autour de l'absorbeur et ce jusqu'à plusieurs angströms. Cette région est appelée XANES pour X-Ray Absorption Near Edge Structure) (cas (c) de la Figure II-3).

Quand l'énergie des photons augmente encore, le photoélectron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique élevée. Le photoélectron a alors un libre parcours moyen plus faible de l'ordre d'une dizaine d'angströms. Il ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur. Le photoélectron est alors principalement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur (cas (d) Figure II-3). Le phénomène peut alors être vu d'une façon simplifiée : on décrit le signal comme résultant de l'interférence constructive ou destructive entre l'onde sortante et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. Quand on limite ces diffusions à un ou quelques processus, on est dans le domaine de l'EXAFS. (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'EXAFS permet alors de déterminer la nature, le nombre de voisins de l'atome absorbeur, les distances absorbeur-voisins et le désordre en particulier thermique au sein d'un matériau.

II.2.2. Fluorescence

Quand les éléments chimiques à étudier sont en faible proportion dans le matériau, on a le plus souvent à utiliser un autre mode de détection du phénomène d'absorption, que la mesure de la transmission. Ce sera le cas des objets analysés dans ce travail puisque les catalyseurs de reformage catalytique contiennent de très faibles quantités de platine et que l'on s'intéresse à l'absorption autour de cet élément. On utilise donc la détection en mode « fluorescence » qui permet de s'affranchir de l'absorption venant de tous les autres éléments présents. Dans ce mode, on mesure la réémission des photons associée à la désexcitation de l'atome absorbeur par transition d'un autre électron de l'atome absorbeur vers le trou profond. Cette désexcitation a lieu à des énergies caractéristiques de l'élément chimique absorbant.

Si nous nous intéressons au seuil L_3 du platine, le chemin de désexcitation le plus probable correspond à la transition L_3-M_5 (données provenant du logiciel Hephaestus [8–12]). Nous pouvons alors considérer la quantité de photons émis à cette énergie comme proportionnelle à la quantité de photons absorbés lors de l'excitation du seuil L_3 (environ 70%). L'acquisition du spectre XANES par fluorescence consiste donc à mesurer la quantité de photons émis à l'énergie de transition la plus probable lors de la désexcitation en fonction de l'énergie des photons incidents. Dans ce cas, on choisit la transition L_α. Les détecteurs utilisés ont une précision de 300 eV. Les transitions détectées sont alors $L_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 2}$ (à 9442 et 9362 eV), présentées sur la Figure II-4.

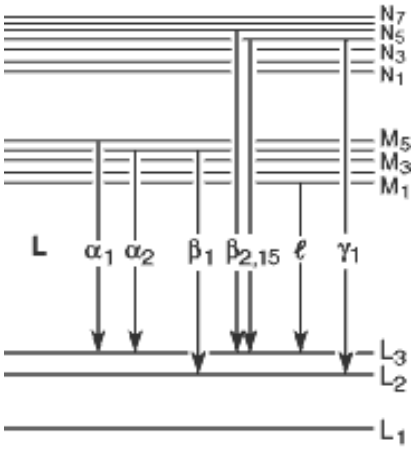


Figure II-4 : Schéma de description du phénomène de diffraction

II.2.3. Détection en haute résolution

Il est possible d'obtenir une plus grande précision en détection par fluorescence en ne sélectionnant qu'une seule transition de désexcitation. Cette méthode, appelée High Energy Resolution Fluorescence Detection (HERFD), est très récente et en plein développement sur différentes lignes de lumières dans

plusieurs synchrotrons. Elle permet de diminuer le bruit de fond et offre une bien meilleure résolution en énergie que les modes classiques d'acquisition des données. Les spectres obtenus, bien mieux résolus, permettent souvent une meilleure interprétation.[13–15] Cette technique a en particulier déjà été employée pour la caractérisation *in situ* de catalyseurs de Pt supportés sur alumine[16]. Comme elle est un élément particulièrement important de cette thèse, elle est décrite un peu plus dans ce chapitre.

II.2.3.1. Principe

L'élément central du spectromètre est un cristal de Bragg qui filtre les rayons de fluorescence provenant de l'échantillon et les renvoie par réflexion sur un compteur de photons. C'est ce phénomène qui permet de sélectionner un canal de désexcitation unique. La largeur associée à ce canal définit essentiellement la résolution en énergie. Celle-ci peut être largement inférieure à la largeur intrinsèque du niveau de cœur liée à la durée de vie totale du trou.

La sélection de la longueur d'onde choisie (ou de l'énergie des photons) repose sur la loi de Bragg (Eq II-3, Figure II-5) qui relie l'angle d'incidence, l'énergie des photons diffractés (ou leur longueur d'onde) et la nature du monocristal (la distance entre les plans cristallographiques).
Loi de Bragg (Eq II-3) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \textit{(Eq II-3)}$$

Avec d : distance interréticulaire, θ : angle de Bragg, λ : longueur d'onde et n : ordre de la réfraction.

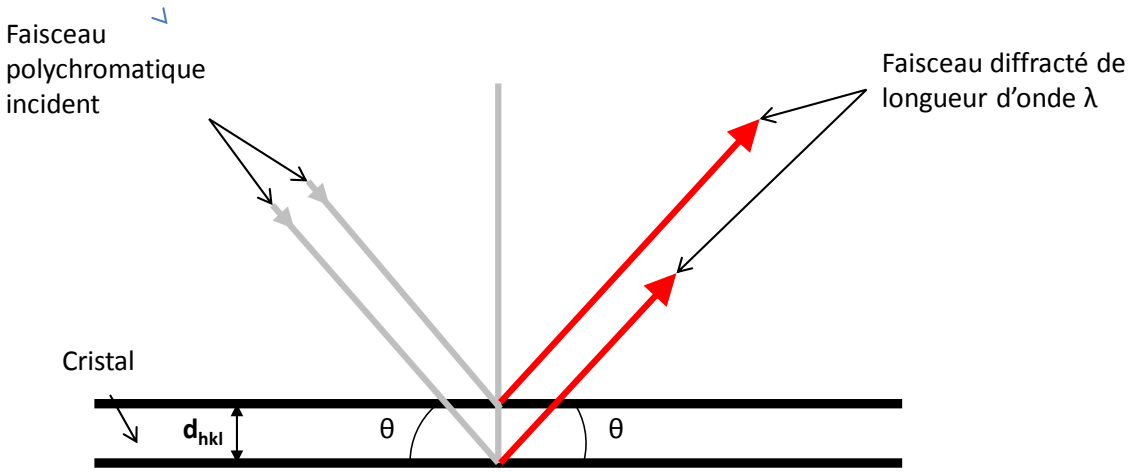


Figure II-5 : Schéma de description du phénomène de diffraction

Il faut choisir un cristal permettant de sélectionner l'énergie correspondant à la raie de fluorescence que l'on souhaite observer. Le critère de choix du cristal repose sur l'optimisation de la résolution en énergie. Celle-ci est calculée par différentiation de la loi de Bragg (Eq II-4)

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta d}{d} + \delta\theta . cotan\theta \qquad \textit{(Eq II-4)}$$

Avec :

$\frac{\Delta E}{E}$: Résolution relative

$\frac{\delta d}{d}$: Taux de microdéformation

$\delta\theta . cotan\theta$: Contribution angulaire

Pour que la résolution soit la plus petite possible, il faut que :

- Cotan(θ) soit le plus petit possible donc θ proche de 90°,
- les micro-déformations du cristal dues à son rayon de courbure soient minimisées (plus le rayon est grand, moins il y aura de déformations),
- une meilleure focalisation conduira à minimiser la dispersion angulaire δθ.

II.2.3.2. Géométrie

Le principe du montage expérimental permettant ce type de mesure est présenté sur la Figure II-6. La fluorescence émise par l'échantillon est analysée par le spectromètre constitué du cristal. Le faisceau réémis est capté dans le détecteur.

Afin d'obtenir la meilleure focalisation possible, l'échantillon, le cristal et le détecteur doivent être disposés suivant la géométrie de Johann (Figure II-6). D'après cette géométrie, ces trois éléments doivent se trouver sur un même cercle, appelé cercle de Rowland, de rayon R/2 où R est le rayon de courbure du cristal. Malheureusement, pour que la focalisation soit obtenue en tout point du cristal, il faut que la surface de ce dernier ait également un rayon de courbure égal au rayon du cercle de Rowland. Or, dans la géométrie de Johann, le cristal a un rayon de courbure deux fois plus grand, ce qui conduit à une dispersion angulaire dès que l'on s'éloigne du centre du cristal. Cependant, plus le rayon de courbure du cristal est grand, plus la dispersion angulaire est petite. On a donc intérêt à choisir un rayon relativement grand, mais en se limitant à une distance de l'échantillon telle que l'angle solide d'acquisition reste suffisant. En pratique la distance est de 0,5 à 1 m.

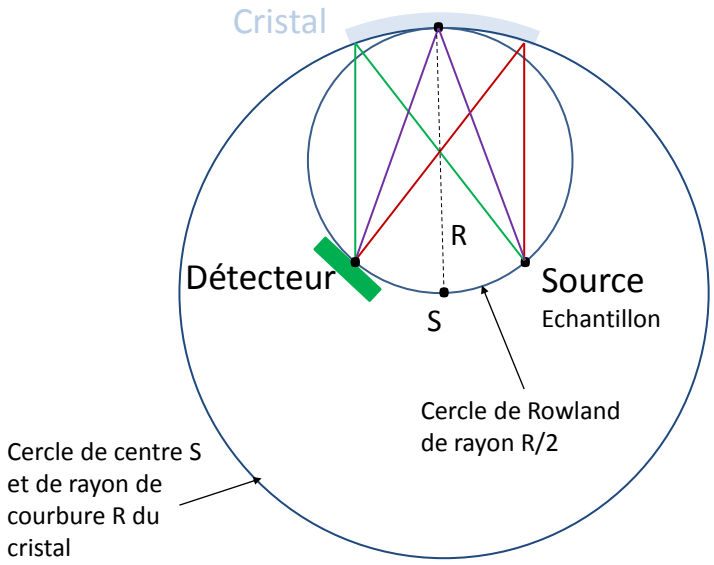


Figure II-6 : Schéma de principe de la géométrie de Johann

II.2.4. Description de la ligne de lumière

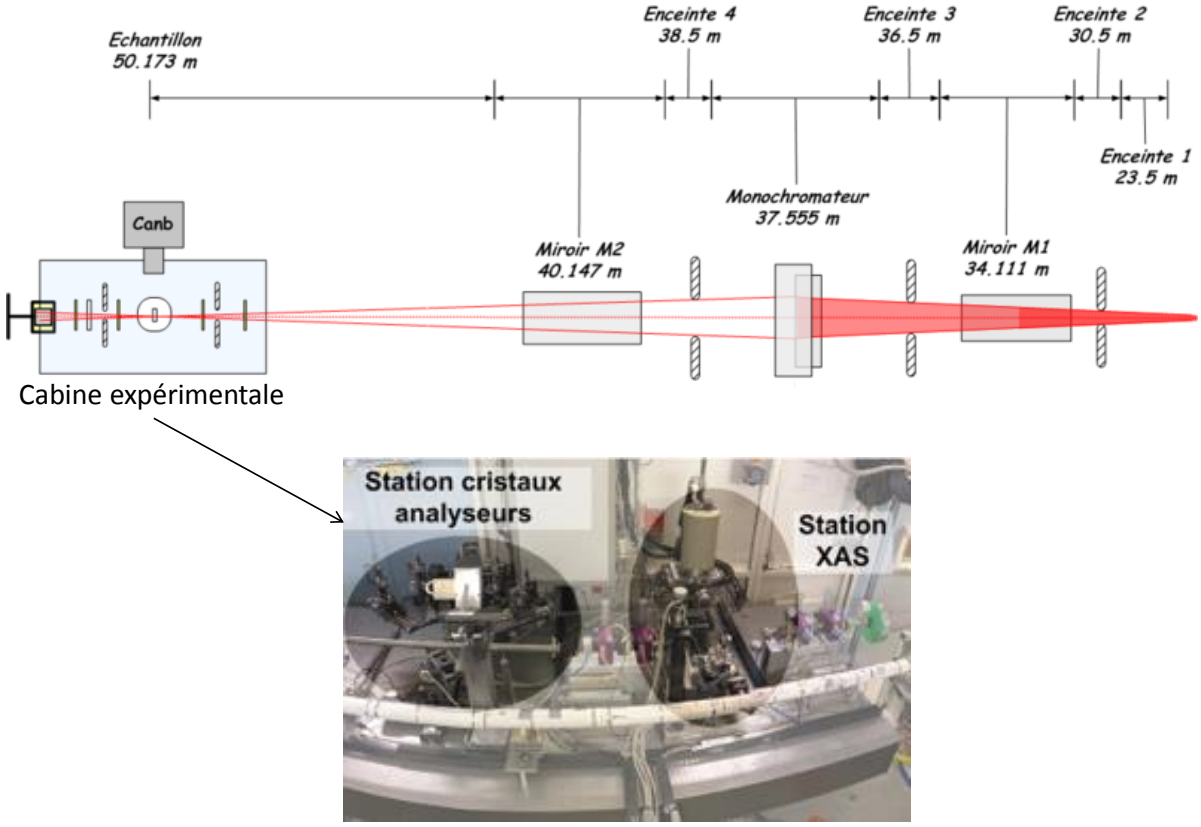
II.2.4.1. Description générale

Les expériences d'absorption X reportées dans cette thèse ont été menées sur la ligne FAME de l'ESRF à Grenoble. Cinq campagnes expérimentales d'une semaine chacune ont été nécessaires pour l'enregistrement des données, campagnes réparties entre juillet 2012 et juillet 2014. Ce chapitre décrit la ligne de lumière et ses performances, plus particulièrement le spectromètre permettant la détection haute résolution, les différentes améliorations obtenues au cours des différentes campagnes ainsi que la cellule in situ élaborée pour l'occasion.

La ligne FAME a été choisie car elle est destinée à la spectroscopie d'absorption X pour l'étude structurale de systèmes très dilués. C'est le cas de nos catalyseurs qui sont composés d'une très faible quantité de platine, soit 0,3% en masse. Les éléments optiques de la ligne sont choisis et optimisés pour augmenter au maximum le flux de photons sur l'échantillon et diminuer au maximum le bruit non statistique. En outre, pour avoir une bonne résolution, il faut un système de détection très sensible, et comme expliqué plus haut le mode de détection utilisé le plus souvent est la fluorescence.

Un schéma de la ligne est présenté Figure II-7 : Schéma de la ligne FAME. Le monochromateur est composé de deux monocristaux Si(220) parallèles. Il permet de transformer le faisceau incident polychromatique en faisceau monochromatique de longueur d'onde ajustable. L'inclinaison des cristaux par rapport à l'axe du monochromateur permet de fixer la longueur d'onde voulue. L'un des cristaux va donc absorber l'énergie de toutes les longueurs d'onde incidentes non choisies. Le flux très intense implique qu'il doit être refroidi. Les deux miroirs situés avant et après le monochromateur,

permettent de réduire la divergence du faisceau. Ils sont constitués d'un monocristal de Si avec un revêtement en Rh. Le miroir M1 permet d'obtenir un faisceau parallèle dans le plan vertical. Il absorbe aussi une grande partie du rayonnement incident et possède donc également un système de refroidissement. Le miroir M2 focalise le faisceau verticalement. Au-delà de 22 keV les miroirs ne sont pas utilisés. C'est notamment le cas des mesures au seuil K de l'étain.



Localisation des dispositifs de détection dans la cabine expérimentale

Figure II-7 : Schéma de la ligne FAME

II.2.4.2. Acquisition

Les mesures en transmission sont réalisées à l'aide d'une diode. Les mesures en fluorescence classiques sont faites avec un détecteur au silicium à champ de dérive ou SDD pour Silicon Drift Detector réglé sur les transitions $L_{\alpha 1}$ + $L_{\alpha 2}$ (à 9442 et 9362 eV avec des probabilités respectives de 73% et 8%). Un détecteur germanium semiconducteur de 30 éléments est également disponible (au niveau de la station XAS et noté Canb sur la Figure II-7). Il n'a été utilisé que pour les expériences au seuil K de l'étain.

Sur FAME, la détection en haute résolution ne peut être utilisée que dans la plage d'énergie allant de 4,8 à 20 keV. Le seuil K de l'étain étant à 29,2 keV, au cours de cette thèse, les acquisitions dans ce mode n'ont été faites qu'au seuil L_3 du platine. En fluorescence, les principales transitions détectables

(données provenant du logiciel Hephaestus [8–12]) sont la $L_{\alpha1}$ (L_3-M_5) à 9442 eV avec une probabilité de 73% et la $L_{\beta2}$ (L_3-$N_{4,5}$) à 11232,4 eV avec une probabilité plus faible de 17%. La transition $L_{\beta2}$ a été mesurée à l'aide de cristaux Si(555) tandis que la transition $L_{\alpha1}$ l'a été avec des cristaux Ge(660). Pour chacune des expériences, le système a été amélioré, et plusieurs positions pour les cristaux ont été testées. Dans la position la plus éloignée du début de la ligne, plusieurs cristaux analyseurs positionnés à 1m de l'échantillon peuvent être installés en parallèles pour augmenter l'intensité (Figure II-8).
Les mesures en haute résolutions impliquent des taux de comptage très diminués et donc une difficulté accrue sur les échantillons dilués. Un sac d'Hélium peut être placé entre l'échantillon et les cristaux pour diminuer les absorptions de rayons X dues aux molécules d'air et diminuant l'intensité du signal obtenu.

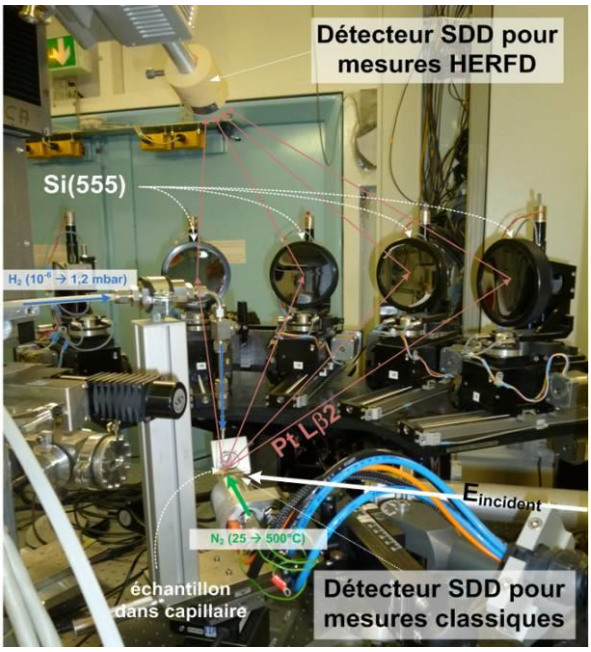


Figure II-8 : Dispositif expérimental. L'échantillon, dans son capillaire, est sous atmosphère contrôlée, chauffé par l'extérieur par un flux d'azote. Le spectromètre à cristaux analyseurs est configuré avec 4 cristaux Si(555) à 1 m pour les mesures HERFD. Le détecteur est un détecteur silicium à champ de dérive (SDD) résolu en énergie de manière à filtrer les photons diffusés par les cristaux des photons de fluorescence diffractés. Les mesures classiques sont effectuées directement avec un second détecteur SDD.

II.2.4.3. Cellule in situ

Afin d'étudier l'influence de la pression en dihydrogène et de la température sur la morphologie et la structure électronique des particules de platine, une cellule *in situ* et un système de régulation de la pression d'H_2 ont été élaborés (Figure II-9). Une bouteille de 5 L d'H_2 ultrapur alimente le système en H_2. Le capteur de pression donne la pression en H_2 et une pompe à vide secondaire permet de réaliser

un vide d'environ 10^{-5} bar dans la cellule. Lors de cette expérience, le niveau de vide a été mesuré par une jauge à vide placée à proximité du la cellule. Une soufflette d'air chaud permet d'augmenter la température du catalyseur jusqu'à 500 °C. Le profil de température a été vérifié au sein d'un capillaire vide à l'aide d'un thermocouple (Figure II-10). La chauffe étant très localisée (Figure II-10), le faisceau doit être focalisé avec précision sur la région chauffée lors des expériences à haute température.

Le catalyseur en poudre est placé dans un capillaire en quartz (supportant la haute température) de 1 mm de diamètre sur un porte-capillaire. Ce système permet de maintenir le catalyseur réduit sous gaz neutre entre sa préparation à IFPEN et son installation sur la ligne de lumière.

Figure II-9 : Cellule in-situ à gauche et panneau de contrôle en pression d'H_2 à droite.

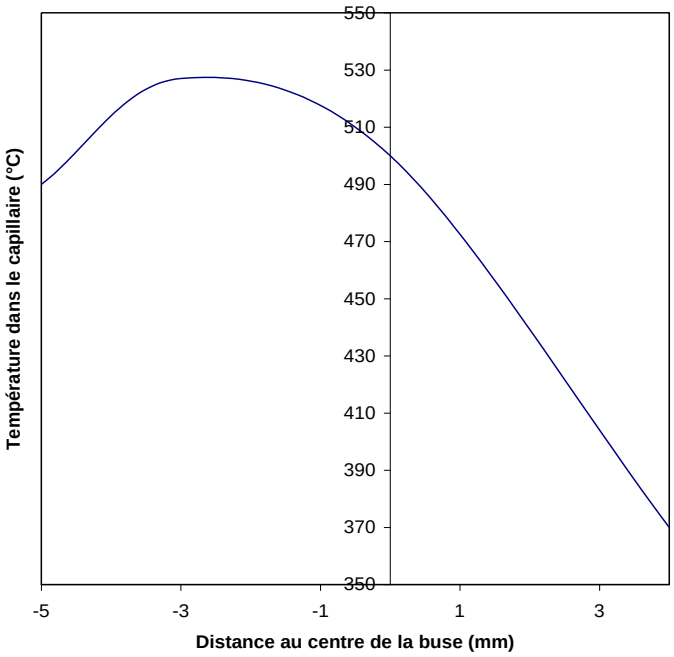


Figure II-10 : Profil de température dans le capillaire en quartz situé à 2,5mm de la soufflette chauffante.

II.3. Simulations

La taille nanométrique ou subnanométrique des objets étudiés, implique que les modélisations des structures et la simulation des spectres XANES reposent sur des théories quantiques *ab initio*. Ce chapitre expose quelques-uns des points nécessaires à cette démarche. Les deux étapes utilisées dans cette thèse, l'obtention de modèles structuraux à l'aide du logiciel VASP et le calcul des spectres d'absorption X par le logiciel FDMNES reposent tous deux sur la théorie de la fonctionnelle densité qui est rapidement introduite dans le paragraphe suivant.

II.3.1. La théorie de la fonctionnelle densité

Pour connaître l'état d'un système à N corps, il faut résoudre l'équation de Schrödinger (Eq II-5) :

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \qquad \textit{(Eq II-5)}$$

où E est l'énergie totale du système, $\hat{H}$ est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde du système. L'opérateur $\hat{H}$ est obtenu par la somme des opérateurs reliés aux énergies cinétiques et potentielles du système (Eq II-6) :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \qquad \textit{(Eq II-6)}$$

où T_N est l'énergie cinétique des noyaux, T_e, l'énergie cinétique des électrons, V_{NN} le potentiel d'interaction noyaux-noyaux, T_{Ne} le potentiel d'interaction noyaux-électrons, et V_{ee}, le potentiel d'interaction électron-électron.

En dehors du cas de l'hydrogène, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement et plusieurs niveaux d'approximations sont utilisés.

En premier lieu, l'approximation de Born Oppenheimer considère les noyaux fixes par rapport aux électrons, de par leur masse beaucoup plus importante. L'Hamiltonien peut alors se décomposer en un Hamiltonien nucléaire (H_N) constant (Eq II-8) et un Hamiltonien électronique (H_e) qu'il reste à calculer (Eq II-7).

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \qquad \textit{(Eq II-7)}$$

$$H_N = T_N + V_{NN} \text{ où } T_N \text{ est nul} \qquad \textit{(Eq II-8)}$$

Les valeurs propres de l'opérateur H_e sont les énergies électroniques E_{elec}.

Ensuite le premier théorème d'Hohenberg et Kohn[17], base de la DFT, démontre que le terme d'interaction électron noyau est déterminé à une constante près par la densité électronique du système ρ(r). De plus, l'énergie cinétique ainsi que le potentiel d'interaction entre électrons peuvent aussi s'écrire en fonction de la densité électronique. De ce fait, la densité électronique à elle seule, permet de définir l'Hamiltonien, la fonction d'onde du système, l'énergie totale, ainsi que toutes les propriétés du système à l'état fondamental.

Le second théorème d'Hohenberg et Kohn démontre que l'énergie électronique est minimale lorsque la densité électronique est celle de l'état fondamental. La recherche de l'état fondamental revient donc à minimiser l'énergie électronique.

Afin de simplifier la résolution, Kohn et Sham[18] proposent ensuite d'exprimer l'énergie cinétique des électrons à l'aide d'orbitales monoélectroniques. Ils décomposent ensuite les différents termes de l'énergie en des termes monoélectroniques et des termes représentant les particules en interactions.

On obtient alors (Eq II-9) :

$$E_{elec} = T_{mono}[\rho] + V_{eeclassique}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad \textit{(Eq II-9)}$$

T_{mono} est l'énergie cinétique correspondant au système sans interaction, V_{ee} classique, est la composante classique de l'interaction coulombienne, E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation qui regroupe l'écart entre l'énergie cinétique monoélectronique et l'énergie cinétique du système réel ainsi que la partie non classique des interactions coulombiennes.

L'expression la plus appropriée de la fonctionnelle d'échange-corrélation fait toujours l'objet de nombreuses recherches. Deux modèles sont utilisés dans cette thèse :

- L'approximation de la densité locale (LDA) constitue l'approche la plus simple de la fonctionnelle d'échange corrélation. Elle considère que le potentiel d'échange-corrélation en un point du système ne dépend de la densité électronique qu'au point considéré. Elle sera utilisée dans cette thèse pour le calcul des spectres XANES.
- Pour les calculs de modèles de catalyseurs, nous utiliserons une approche plus précise prenant en compte les variations locales de densité électronique : l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans ce travail, nous utilisons la fonctionnelle PBE par soucis de cohérence des résultats avec les travaux précédemment réalisés.

Après avoir choisi la fonctionnelle d'échange-corrélation, il faut exprimer les fonctions d'onde monoélectroniques sur une base de fonctions mathématiques. Quelque-soit le système cristallin étudié, la structure électronique peut en principe être résolue en travaillant dans le réseau direct ou dans le réseau réciproque. L'utilisation du réseau réciproque, très efficace mathématiquement, est le plus souvent utilisée dans les programmes de résolution de structure de bandes, tel VASP que nous avons utilisé. Elle implique une description périodique du matériau même s'il ne l'est pas comme dans notre

cas, et une base en ondes planes. Cela est vu dans la section suivante. Le calcul des spectres XANES repose au contraire sur une approche « agrégat » qui sera vue plus loin.

II.3.2. Elaboration des modèles

L'élaboration des modèles a été faite avec le logiciel VASP. Les principes du calcul – périodicité, ondes planes, pseudo-potentiels, calculs auto-cohérents, dynamique moléculaire – et enfin les modèles thermodynamiques associés sont successivement décrits.

II.3.2.1. Réseau périodique

Nos travaux sont basés sur le modèle d'alumine gamma établi précédemment à IFPEN [19–21]. Sur les systèmes étudiés, le support d'alumine représente en proportion une bien plus grande surface que les agrégats métalliques. Afin de rendre compte de l'étendu du support, il sera représenté comme une succession de motifs se reproduisant à l'infini dans les trois directions de l'espace. C'est ce qu'on appelle un système périodique. Ce motif, reproduit à l'infini, est appelé cellule unitaire. Pour rendre compte de la surface d'alumine, cette cellule unitaire doit contenir les atomes mais aussi un espace vide pour représenter la surface. La cellule étant répétée dans les trois directions (Figure II-11)), l'espace vide au-dessus de la surface doit être suffisant pour pouvoir limiter les interactions entre deux feuillets d'atomes. L'épaisseur des feuillets doit être bien choisie afin de décrire au mieux les phénomènes de surface mais aussi le comportement de solide massif en son centre.

Dans la continuité de travaux précédents [22–24], nous choisissons donc une épaisseur de feuillet de 4 plans Al-O, dont les deux supérieures seront mobiles pour étudier les phénomènes de surface. L'épaisseur de vide est fixée à 15,4 Å pour la face (100) et 20,7 Å pour la face (110). Les dimensions de la cellule sur les axes x et y sont choisies pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre deux clusters de cellules adjacentes.

La taille de la cellule unitaire choisie sera donc : 16,7x16,8 $Å^2$ pour la surface (100) et 16,1x16,8 $Å^2$ pour la surface (110).

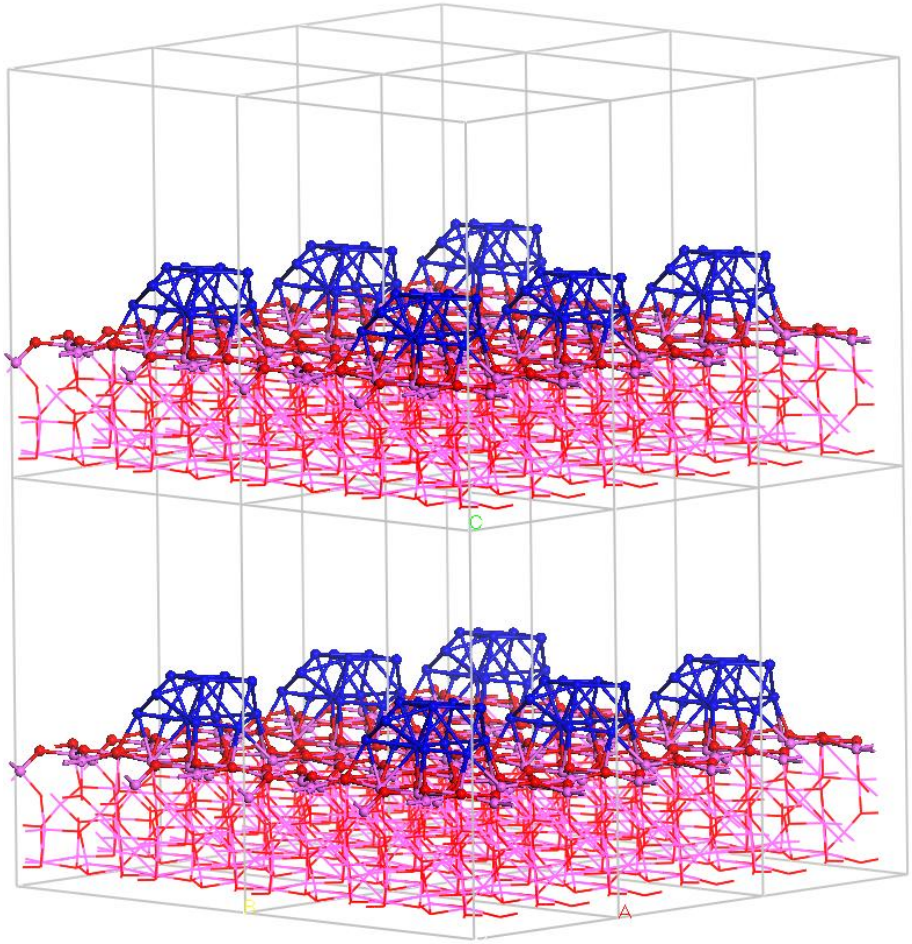


Figure II-11 : Cellule unitaire et sa réplétion, pour le modèle de surface d'alumine (100) avec l'agrégat de 13 atomes le plus stable issu de la référence [24]. Rouge : O, violet : Al, Bleu : Pt.

II.3.2.2. Bases d'ondes planes

Le choix d'une description périodique du système permet d'effectuer les calculs dans l'espace réciproque grâce à la transformée de Fourrier. Travailler dans l'espace réciproque permet d'utiliser les bases d'ondes planes pour décrire les fonctions d'onde.

Grâce à la symétrie de translation de ce type de systèmes périodiques, il est possible d'appliquer le théorème de Bloch et d'écrire chaque fonction d'onde monoélectronique $\Psi_i(\vec{r})$ 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 (Eq II-10) et(Eq II-12). 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 (Eq II-11).

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}.\vec{r})} \qquad \textit{(Eq II-10)}$$

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{i,\vec{g}} e^{i(\vec{g}.\vec{r})} \qquad \textit{(Eq II-11)}$$

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{i,\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g}).\vec{r}} \qquad \textit{(Eq II-12)}$$

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

La taille de la base d'ondes planes est a priori infinie. En pratique on la limite sur le critère d'énergie cinétique suivant :

$$\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{g}\right|^2 \leq E_{cut}$$

E_{cut} est l'énergie de « cut off ». La précision du calcul (ainsi que sa lourdeur) est d'autant plus élevée que E_{cut} est grand. En cohérence avec les travaux précédents [22–24], pour ce système, E_{cut} est fixée à 400eV.

A chaque vecteur $\vec{k}$ est associé un point (extrémité du vecteur à partir de l'origine du réseau réciproque appelée point Γ). On choisit un nombre de points k suffisant pour que l'énergie totale du système en soit indépendante. Le calcul de la grille de points k peut être réduit suivant la symétrie de système. Ici, nous utilisons la méthode de Monkhorst et Pack [25] pour la calculer. De par la grande taille des cellules utilisées dans cette thèse, la grille de points k est réduite au point Γ.

II.3.2.3. Pseudopotentiels

VASP fait partie de la famille des programmes résolvant la structure électronique des matériaux à l'aide de pseudopotentiels. Ces potentiels décrivent le plus précisément possible la forme du potentiel idéal sauf dans les régions proches des noyaux atomiques où la divergence coulombienne est évitée. Le choix des pseudopotentiels est important. Nous utilisons la méthode des projecteurs PAW (projector augmented-wave) [26] pour les calculer. Nous avons également considéré les états de cœurs figés et donc seuls les états des électrons de valence sont calculés.

II.3.2.4. Méthode itérative de résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution des équations de Kohn et Sham est réalisée par une méthode itérative. L'algorithme de calcul utilisé est décrit sur la Figure II-12, il est appelé cycle auto-cohérent. Pour une géométrie du système donnée, la densité de charge initiale ainsi que les fonctions d'onde électronique sont calculées pour chacun des atomes considérés comme isolé, afin de construire les différents termes de l'Hamiltonien. Les fonctions d'ondes sont alors optimisées grâce à l'algorithme de Davidson[27] puis par la méthode de minimisation des résidus [28]. La nouvelle densité de charge obtenue à la fin de cette optimisation est mélangée à la densité de charge initiale par la méthode de Broyden [29]. L'énergie alors calculée est comparée à l'énergie initiale. Si cette différence d'énergie est inférieure au critère de convergence E_{conv} fixé à 10^{-4}eV au cours de nos calculs, alors l'algorithme s'arrête, sinon un nouveau cycle est démarré. Pour faciliter la convergence de l'énergie un smearing gaussien de largeur 0,02eV est utilisé pour déterminer les occupations partielles des états énergétiques proches du niveau de Fermi.

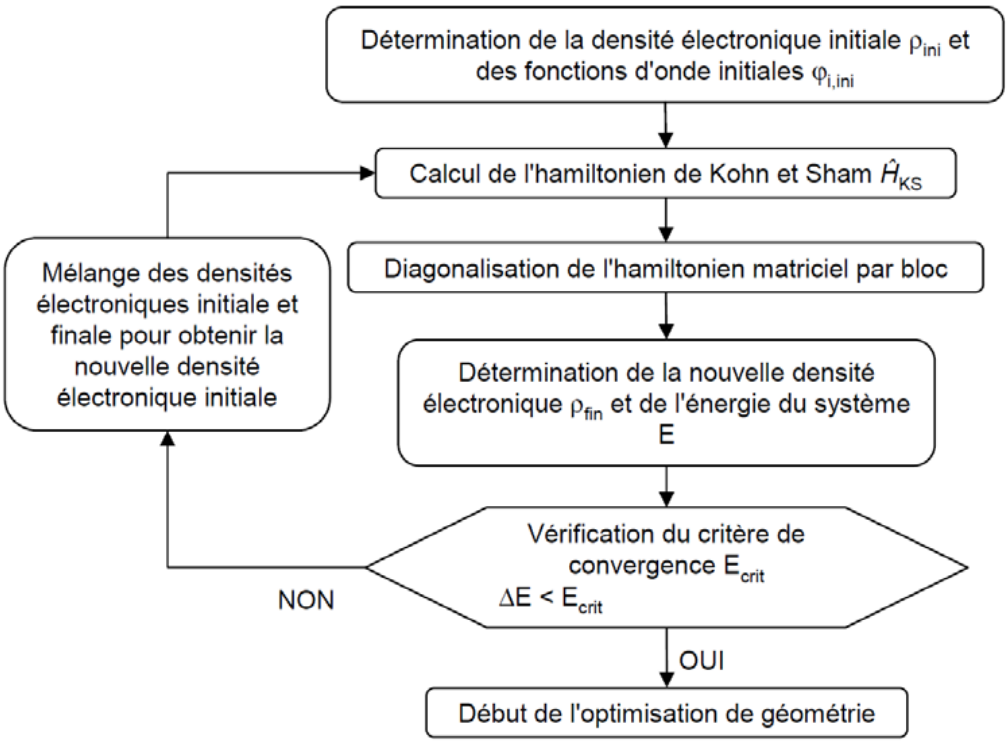


Figure II-12 : Algorithme utilisé pour la convergence de l'énergie au cours du cycle auto-cohérent.

Le cycle auto-cohérent est ensuite suivi d'une optimisation de géométrie afin de déterminer la position des atomes permettant de minimiser les contraintes. Les forces agissant sur le système sont alors calculées à chaque itération de l'optimisation de géométrie grâce au théorème d'Hellmann-Feynman [30]. A partir de la valeur de ces forces, la nouvelle position des atomes est calculée avec une méthode de gradient conjugué jusqu'à ce que le critère de convergence de 5.10^{-2} eV/Å sur les forces soit atteint. Si ce critère n'est pas atteint, un nouveau cycle auto-cohérent est lancé à partir de cette nouvelle géométrie.

Enfin, dans la mesure où les couches d'atomes considérées constituent un système asymétrique (la particule métallique n'étant simulée que sur la face supérieure du système, cf. Figure II-11), le système présente un moment dipolaire non physique, inhérent au choix de construction du système, qui peut fausser les énergies calculées. Une correction dipolaire suivant l'axe perpendiculaire à la surface du support est ainsi appliquée, afin de compenser ces erreurs.

II.3.2.5. Dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire *ab initio* permet de faire évoluer la position des atomes au cours du temps. Contrairement à la méthode d'optimisation de géométrie décrite dans le paragraphe précédent, la dynamique moléculaire ne cherche pas à minimiser les forces agissant sur le système, mais décrit son évolution sous l'influence de ces forces, à une température donnée. De cette manière, les barrières énergétiques les plus faibles peuvent être dépassées, et de nouveaux puits de potentiels peuvent être explorés. Dans ce cas, les forces agissant sur le système sont aussi calculées à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynman puis les équations de mouvement de Newton sont résolues par l'algorithme de Verlet [31].

Afin de calculer les trajectoires et les vitesses des atomes, il faut définir un contrôle de la température du système. Ne voulant utiliser la dynamique moléculaire uniquement comme outil exploratoire, nous choisissons d'appliquer une dynamique moléculaire avec renormalisation des vitesses. Cela implique que les vitesses des atomes sont remises à l'échelle à chaque pas en fonction de la température choisie. Nous nous situons donc dans l'ensemble canonique avec N, V et T constants. Ce type de dynamique est suffisant, car nous l'utilisons comme un outil d'exploration, et présente l'avantage de nécessiter l'ajustement de peu de paramètres.

Les paramètres à ajuster sont le pas de temps et la température. L'augmentation de ces deux paramètres permet une plus grande ampleur dans le mouvement des atomes. Le pas de temps doit malgré tout rester inférieur à la plus faible période de vibration interatomique sans quoi, une mauvaise description de l'interaction mènera à une évolution erronée du système. Pour l'étude de l'adsorption d'hydrogène sur les différents agrégats métalliques, la fréquence de vibration la plus élevée est celle des liaisons Pt-H. Le pas de temps est donc limité par cette période. La masse des atomes d'hydrogène a alors été volontairement augmentée à 10g/mol afin de limiter cette contrainte. Le pas de temps est fixé à 5fs.

Le choix de la température de simulation requiert un ajustement aux modifications subies par le système au cours de la dynamique. Lorsque la température est trop élevée, des minima locaux intéressants peuvent ne pas être repérés. En particulier, une température trop élevée favorise la désorption des atomes d'hydrogène. Cependant une augmentation de la température permet d'observer de plus fortes reconstructions et donc de nouvelles géométries.

Différents tests ont été réalisés pour chaque étude dynamique. Une température de 800K a été retenue pour l'essentiel des dynamiques effectuées dans cette thèse.

Les minima énergétiques sont visualisés grâce à l'analyse de l'évolution de l'énergie potentielle en fonction du temps comme sur la Figure II-13. Les structures de plus faible énergie (points rouges) issues de chaque dynamique moléculaire subissent ensuite une optimisation de géométrie (à 0K), selon les paramètres précisés précédemment. Celle-ci permet une comparaison de la stabilité des systèmes avec les résultats obtenus lors de l'étude statique préalable à la dynamique.

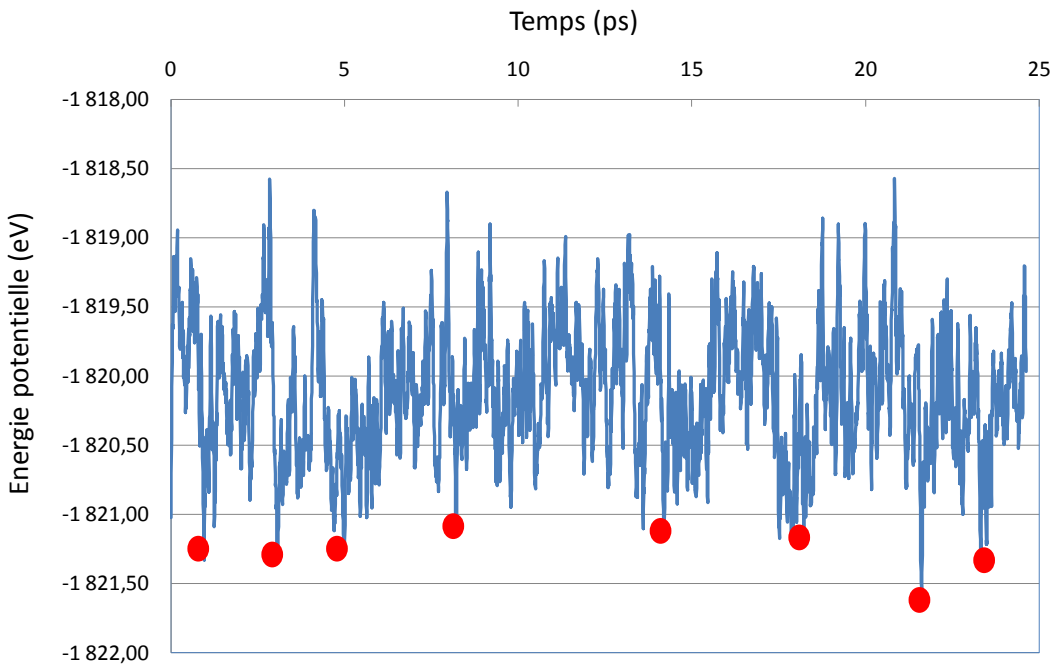


Figure II-13 : Evolution de l'énergie potentielle électronique au cours d'un calcul de dynamique moléculaire (Pt_5H_6/γ-Al_2O_3(100) à 1000K).

II.3.2.6. Analyse énergétique et stabilité

Afin de comprendre au mieux la structure des différents systèmes élaborés par dynamique moléculaire, une analyse énergétique est effectuée. Cette analyse nous permet de déterminer et quantifier les différentes interactions existantes entre les atomes, métalliques et le support. Pour ce faire, l'énergie totale du système est décomposée en différents termes reliés entre eux par un cycle de Born Haber schématisé sur la Figure II-14.

En général, l'énergie de liaison de l'agrégat de x atomes métalliques (M_x) supporté sur la surface (100) d'alumine γ est définie par l'équation suivante (Eq II-13) :

$$E_b^{M_x} = \{E(M_x / Al_2O_3) - (x \times E(M) + E(Al_2O_3))\}/x \qquad \textit{(Eq II-13)}$$

où E(M), $E(Al_2O_3)$ et $E(M_x/Al_2O_3)$ sont respectivement les énergies totales de l'atome métallique isolé considéré, de la couche d'alumine sans l'agrégat puis de l'agrégat supporté sur l'alumine. $E_b^{M_x}$ reflète la stabilité des agrégats adsorbés sur la surface d'alumine et non la cohésion de l'agrégat seul.

L'énergie d'adsorption de l'agrégat sur l'alumine est donnée par l'équation suivante (Eq II-14) :

$$E_{ads}^{M_x / Al_2O_3} = E(M_x / Al_2O_3) - E(M_x) - E(Al_2O_3) \qquad \textit{(Eq II-14)}$$

où $E(M_x)$ est l'énergie totale de l'agrégat isolé en phase gaz.
De plus les énergies d'interaction sont définies par les équations suivantes (Eq II-15) :

$$E_{\text{int}}^{M_x / Al_2O_3} = E(M_x / Al_2O_3) - E(Al_2O_3') - E(M_x') \qquad \textit{(Eq II-15)}$$

Ici, $E(Al_2O_3')$ est l'énergie de la couche de support déformée par l'adsorption de l'agrégat, et $E(M_x')$ est l'énergie de l'agrégat métallique déformé par l'adsorption sur le support. Les énergies de déformation, définies par les équations (Eq II-16) et (Eq II-17) respectivement pour le support et l'agrégat métallique, permettent d'évaluer l'impact de la déformation du support et de l'agrégat lors du processus d'adsorption. L'énergie de déformation totale est donnée par l'équation (Eq II-18) et l'équation (Eq II-19) permet de relier les énergies d'adsorption, d'interaction et de déformation.

$$E_{def}^{Al_2O_3} = E(Al_2O_3') - E(Al_2O_3) \qquad \text{(Eq II-16)}$$

$$E_{def}^{M_x} = E(M_x') - E(M_x) \qquad \text{(Eq II-17)}$$

$$E_{def}^{tot} = E_{def}^{M_x} + E_{def}^{Al_2O_3} \qquad \text{(Eq II-18)}$$

$$E_{ads}^{M_x / Al_2O_3} = E_{\text{int}}^{M_x / Al_2O_3} + E_{def}^{tot} \qquad \text{(Eq II-19)}$$

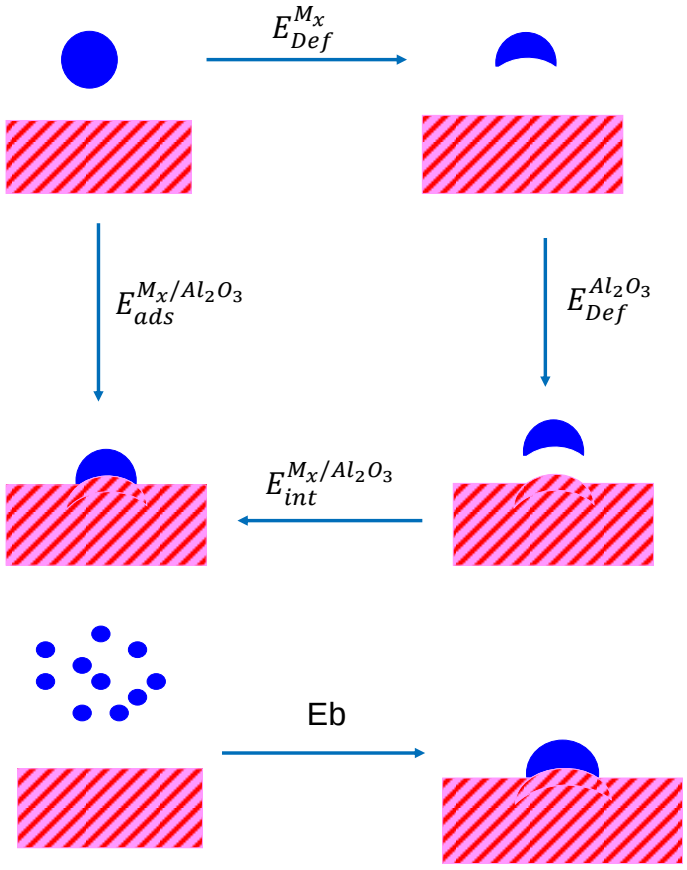


Figure II-14 : Schéma représentant les différentes énergies d'interaction, de déformation, et d'adsorption composant le cycle de Born Haber.

II.3.2.7. Modèle thermodynamique

Le calcul de géométries optimisées pour les systèmes avec des atomes d'hydrogène adsorbés ne tient pas compte des effets de température et de pression. La construction d'un modèle thermodynamique est donc nécessaire pour décrire la stabilité des systèmes obtenus dans les conditions de température et de pression du milieu réactionnel.

Dans ce but, en premier lieu, la variation d'enthalpie libre du système lors de l'adsorption est calculée. Il faut donc considérer la réaction d'adsorption (Eq II-20) de n atomes d'H sur l'agrégat de x atomes métalliques (M_x) supporté sur l'alumine.

$$\frac{n}{2}H_2 + M_x/\gamma Al_2O_3 \Leftrightarrow M_xH_n/\gamma Al_2O_3 \qquad \textit{(Eq II-20)}$$

L'énergie de cette réaction en supposant les gaz parfaits s'écrit comme suit (Eq II-21) :

$$\frac{n}{2}\Delta_{ads}U = U^{0K}_{M_xH_n/Al_2O_3} - U^{0K}_{M_x/Al_2O_3} - \frac{n}{2}E^{0K}_{H_2} \qquad \textit{(Eq II-21)}$$

Où $E^{0K}_{H_2}$est l'énergie à 0K du dihydrogène pris dans l'état gazeux, $U^{0K}_{M_xH_n/Al_2O_3}$est l'énergie à 0K du système avec n hydrogènes adsorbés, et $U^{0K}_{M_x/Al_2O_3}$est l'énergie du système sans hydrogène. $\Delta_{ads}U$ représente alors l'énergie d'adsorption d'un atome d'hydrogène sur l'agrégat.

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 d'énergies internes à 0K.

La variation d'enthalpie libre de la réaction s'écrit alors (Eq II-22) :

$$\Delta_r G = \frac{n}{2}\Delta_{ads}U - \frac{n}{2}\left(\mu_{H_2} - h^{0K}_{H_2} + RT\, ln\frac{P_{H_2}}{P_0}\right) \qquad \textit{(Eq II-22)}$$

μ_{H_2} est le potentiel chimique standard de H_2 (évaluée grâce au logiciel DMol), $h^{0K}_{H_2}$ l'enthalpie molaire de H_2 à 0K, R est la constante des gaz parfaits, T la température, P_{H_2}la pression partielle d'H_2 et P_0 la pression standard. Cette valeur de $\Delta_r G$ sera utilisée pour étudier les stabilités relatives de chaque taux de recouvrement. Le taux de recouvrement H : Pt est défini comme le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbé par atome de platine de surface. Il est donc nécessaire de connaître l'énergie des systèmes les plus stables pour chaque taux de recouvrement en hydrogène. On trace ensuite l'évolution de l'énergie libre d'adsorption de Gibbs en fonction de la température pour différents taux de couverture en hydrogène pour une pression partielle en H_2 fixée.

La Figure II-15 montre cette évolution pour le système $Pt_{10}Sn_3/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ à une pression d'hydrogène de 1 bar. Plus ΔrG est faible, plus le système au taux de couverture en hydrogène donné est stable. Les domaines de stabilité sont donnés par l'enveloppe de l'énergie d'adsorption la plus basse.

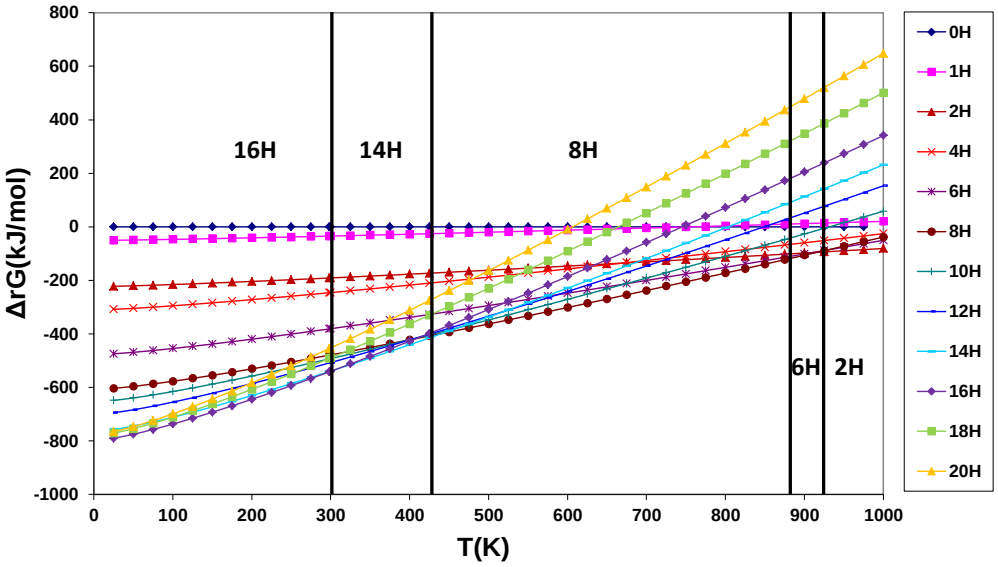


Figure II-15 : Diagramme thermodynamique représentant l'enthalpie libre de la réaction d'adsorption d'hydrogène en fonction de la température, pour différents taux de recouvrement en H sur une particule $Pt_{10}Sn_3/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$.

Les températures limites de ces domaines de stabilités sont alors calculées pour différentes pressions. Ces coordonnées de pression et température sont alors reportées pour construire un diagramme thermodynamique en dimensions, en considérant les couvertures en hydrogène continues et une incertitude de 10kJ/mol sur les domaines de stabilité pour des pressions partielles en hydrogène variant de 10^{-10} à 100 bars et une température entre 0 et 1000K.

II.3.3. Calcul des spectres d'absorption X

II.3.3.1. Généralités

L'interprétation des spectres d'absorption X mesurés est souvent faite par simple comparaison avec des spectres références. Pour les matériaux nouveaux, il n'y a naturellement pas de référence, et l'interprétation de ceux-ci passe par la simulation. Dans la gamme étendue de l'EXAFS, il a déjà été vu que des approximations peuvent être faites et des logiciels dédiés permettent ce type d'analyse. Ce travail s'intéresse surtout à la partie basse énergie des spectres d'absorption, ou XANES. Au seuil K des éléments et aux seuils L_3 des éléments lourds tels le platine, la DFT, qui en principe ne s'applique qu'aux états fondamentaux, reste une bonne approximation. Elle est utilisée dans les codes dits mono-électroniques par opposition aux approches de type multiplets applicable par exemple aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transitions.

Différents programmes utilisent la DFT pour simuler ces spectres. Par exemple, le programme FEFF[32] (actuellement version 9) développé par J. Rehr et collaborateur est actuellement le plus utilisé. Dans ce travail nous avons utilisé FDMNES [33] développé par Y. Joly.

II.3.3.2. Théorie

Equation générale

Dans une approche mono-électronique, la section efficace d'absorption par un atome est donnée par (Eq II-23) :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_{f,g} \left| \langle \varphi_f | o | \varphi_g \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_g) \qquad \textit{(Eq II-23)}$$

avec : α : constante de structure fine = 1/137, $\hbar\omega$: énergie des photons et $\delta(\hbar\omega - E_f + E_g)$ représente la densité d'état. φ_f et φ_g sont les fonctions d'ondes des états de cœurs et de valence et E_f et E_g leurs énergies.

o est l'opérateur de transition. Il dépend de la polarisation et du vecteur d'onde du photon incident. Dans la gamme des rayons X, cette transition est essentiellement due au champ électrique de l'onde électromagnétique. Un développement au premier ordre de cette onde donne deux contributions (Eq II-24) :

$$o = \vec{\varepsilon}.\vec{r} + \frac{i}{2}\vec{\varepsilon}.\vec{r}\vec{k}.\vec{r} \qquad \textit{(}\text{Eq II-}\textit{24}\text{)}$$

La première est la dipolaire ou E1, la seconde la contribution quadripolaire ou E2. Cette seconde contribution est beaucoup plus petite que la première.

Le cœur du calcul du XANES repose en premier lieu sur le calcul des états de valence, donc sur la résolution de la structure électronique. C'est là que l'on utilise la DFT. Le calcul qui suit, de la section efficace, est rapide.

Règles de sélection

E1 et E2 obéissent à des règles de sélection différentes. Si ℓ, m, ℓ_g, m_g et ℓ_o, m_o sont les nombres quantiques associés respectivement à l'état final ou état sondé, à l'état initial, ou de cœur et à la transition (ℓ_o=1 pour E1 et 2 pour E2, m_o, rend compte de l'orientation de la polarisation), la transition est possible seulement si ℓ a la même parité que $\ell_o + \ell_g$ et $|\ell_g - \ell_o| \leq \ell \leq \ell_g + \ell_o$. Il faut aussi avoir $m = m_o + m_g$.

La condition sur ℓ implique qu'aux seuils K et L1, seul les états p sont sondés dans l'approximation dipolaires. Les états d sont sondés par l'approximation quadrupolaire. Au seuil L3, ce sont les états s et d qui sont sondés. En pratique, en particulier dans le cas du platine, la contribution vers les états s est négligeable.

L'équation générale du XANES, montre que cette spectroscopie sonde essentiellement la densité des états non occupés du matériau. Par la règle de sélection, on voit que cette sonde porte en fait sur une projection particulière de la densité d'état.
La densité d'état ou structure électronique est directement reliée à la position des atomes environnants. On voit donc qu'indirectement, le XANES est aussi une sonde de la géométrie locale.

II.3.3.3. FDMNES

FDMNES (pour Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy) travaille dans le réseau direct, considérant un agrégat autour de l'atome absorbeur choisi. Il utilise deux techniques pour le calcul des états finaux. La première qui donne le nom à ce programme repose sur la méthode des différences finies. La seconde, comme dans FEFF, utilise la théorie de la diffusion multiple. Celle-ci est plus rapide, mais utilise un potentiel atomique de forme dite "muffin tin". Ce type de potentiel est une approximation de la forme générale, ou libre, utilisée par exemple par la méthode des différences finies. C'est ce qui fait qu'elle est parfois moins précise. Dans cette approximation, le potentiel est à symétrie sphérique dans les atomes jusqu'à un rayon à choisir et constant entre ces atomes (Figure II-16).

La méthode des différences finies

La méthode des différences finies repose sur l'élaboration d'un maillage le plus fin possible dans toute la zone de calcul, c'est-à-dire à l'intérieure d'une sphère entourant l'atome absorbeur ainsi qu'un agrégat suffisamment grand autour de lui, pour que le calcul soit représentatif. Sur ce maillage, montré Figure II-16, une discrétisation de l'équation de Schrödinger est réalisée, à la fois sur le potentiel et la fonction d'onde. Dans la zone centrale des atomes, limité par des sphères de petits rayons (typiquement 0,5 ou 0,6 Å) un développement en harmonique sphérique de la fonction d'onde est réalisé. De même l'extérieur de la zone de calcul est supposé à potentiel constant et un autre développement en harmoniques sphériques est réalisé. A l'interface, entre la zone du maillage et les autres zones des équations de continuité sont utilisés. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est précise que si le maillage est fin. Ceci implique un nombre de points très grand et finalement un système de n équations à n inconnues très grand. Le coût en temps de calcul et en espace mémoire peut devenir prohibitif. Si les calculs en diffusion multiples s'avèrent suffisants ils sont donc bien sûr préférés. Ce n'est malheureusement pas le cas très souvent, en particulier pour les seuils d'absorption autour d'éléments légers, ou quand le matériau est peu dense.

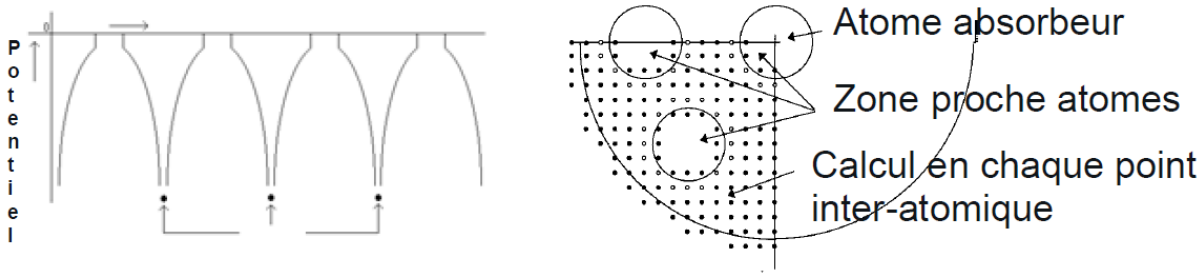


Figure II-16 : Représentation du calcul de potentiel de type "muffin tin" à gauche et par la méthode des différences finies à droite.

La théorie de la diffusion multiple

La théorie de la diffusion multiple repose sur la fonction de Green. Elle utilise le fait que la diffusion électronique par un atome est facilement calculé et caractérisé par une série d'amplitudes de diffusion, en particulier si ces atomes sont à symétrie sphérique (d'où l'approximation muffin-tin). La diffusion multiple est alors calculée en superposant la diffusion atomique de l'atome central avec toutes les rétrodiffusions venant de tous les autres atomes. Ces diffusions sont multiples allant d'un atome à l'autre à travers des propagateurs caractéristiques de leurs positions relatives. En pratique une grande matrice (quand même beaucoup plus petite que la matrice de diffusion multiple) contenant les amplitudes de diffusion atomiques pour chaque atome et pour chaque nombre quantique *l* ainsi que tous les propagateurs reliant tous les atomes est remplie puis inversée.

Au bout du compte, on retrouve la relation donnant l'amplitude de diffusion multiple (Eq II-25)

$$\tau_{LL'}^{aa} = \left[\frac{1}{1-TH}T\right]_{LL'}^{aa} \qquad \textit{(Eq II-25)}$$

Dans le crochet, se trouve la matrice de diffusion multiple. *T* est la matrice diagonale de diffusion atomique contenant les amplitudes de diffusion atomiques t_ℓ^a. La matrice *H* correspond aux termes géométriques rendant compte de la diffusion depuis un site *a* de l'harmonique *L* vers un site *b* de l'harmonique *L'(Eq II-26)*

$$H_{LL'}^{ab} = -4\pi i^{\ell-\ell'+1}\sum_{L''} Y_{L''}(\Omega_{ba})Gaunt(L,L',L'')h_\ell^+(kR_{ba}) \qquad \textit{(Eq II-26)}$$

Les développements en chemins que l'on trouve dans certains codes (FEFF, GNXAS…) correspondent au développement de la matrice (Eq II-27) :

$$\frac{1}{1-TH} = 1 + TH + (TH)^2 - \ldots \qquad \textit{(Eq II-27)}$$

On ne considère donc qu'un nombre limité de processus de diffusion. Cette méthode est plus rapide que l'inversion de toute la matrice qui peut être de taille importante. Près du seuil, il peut cependant s'avérer faux. En effet ce développement n'est valable que si tous les termes de la matrice sont plus petits que 1. Ceci n'est pas vrai à basse énergie.

Les formules de l'EXAFS traditionnel correspondent au même développement mais en ne considérant qu'une rétrodiffusion. Ceci n'est valable qu'à haute énergie (et même dans ces conditions, il s'agit d'une forte approximation).

Enfin, le théorème optique nous permet de faire le lien avec les amplitudes des fonctions d'ondes et on trouve ainsi que la section efficace d'absorption est donnée par Eq II-28

$$\sigma = -4\pi\alpha\hbar\omega \sum_{g} \sum_{\ell m, \ell' m'} \langle g | o^* | \bar{b}_\ell Y_\ell^m \rangle \Im\left(\tau_{\ell m}^{\ell' m'}\right) \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | o | g \rangle \qquad \textit{(Eq II-28)}$$

où b_l est la solution de l'équation de Schrödinger radiale dans l'atome absorbeur, convenablement normalisée.

II.4. Références

[1] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, **1988**.

[2] S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. van Bokhoven, C. Lamberti, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1736–1850.

[3] O. S. Alexeev, F. Li, M. D. Amiridis, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2338–2349.

[4] M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1530–1540.

[5] D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. De Graaf, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, *J. Catal.* **2003**, *216*, 178–191.

[6] D. Ramaker, J. De Graaf, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2001**, *17*, 7–17.

[7] D. C. Koningsberger, J. De Graaf, B. L. Mojet, D. Ramaker, J. T. Miller, *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *191*, 205–220.

[8] W. T. Elam, B. Ravel, J. R. Sieber, *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, *63*, 121–128.

[9] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables* **1993**, *54*.

[10] C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 71.

[11] S. Brennan, P. L. Cowen, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 850.

[12] A. Shaltout, H. Ebel, R. Svarega, *X-Ray Spectrom.* **2006**, *35*, 52–56.

[13] P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev, M. Fernández-García, *Catal. Today* **2009**, *145*, 294–299.

[14] J.-L. Hazemann, O. Proux, V. Nassif, H. Palancher, E. Lahera, C. Da Silva, A. Braillard, D. Testemale, M.-A. Diot, I. Alliot, et al., *J. Synchrotron Radiat.* **2009**, *16*, 283–292.

[15] I. Llorens, E. Lahera, W. Delnet, O. Proux, A. Braillard, J.-L. Hazemann, A. Prat, D. Testemale, Q. Dermigny, F. Gelebart, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 063104.

[16] J. Singh, M. Tromp, O. V Safonova, P. Glatzel, J. A. van Bokhoven, *Catal. Today* **2009**, *145*, 300–306.

[17] P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.

[18] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.

[19] X. Krokidis, P. Raybaud, A. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 5121–5130.

[20] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.

[21] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.

[22] C. H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2010**, *274*, 99–110.

[23] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 200–207.

[24] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1346–1357.

[25] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.

[26] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.

[27] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 87.

[28] D. M. Wood, A. Zunger, *J. Phys. A Math. Gen.* **1985**, *18*, 1343.

[29] C. G. Broyden, *Math. Comp.* **1965**, *19*, 577–593.

[30] R. Feynman, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340–343.

[31] L. Verlet, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.

[32] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, K. Jorissen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5503–13.

[33] O. Bunau, Y. Joly, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*.

Chapitre III : Etude des catalyseurs monométalliques de platine supportés sur alumine Gamma en présence d'hydrogène

III.1. TESTS ET CHOIX DE DIFFERENTS PARAMETRES THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX 86

III.1.1. PARAMETRES EXPERIMENTAUX 86

III.1.1.1. PROTOCOLE OPERATOIRE 86
III.1.1.2. SEUIL L_3 DU Pt 88
III.1.1.3. SEUIL L_1 DU Pt 91

III.1.2. PARAMETRES LIES AUX CALCULS FDMNES 92

III.1.2.1. CHOIX DES PARAMETRES 92
III.1.2.2. ESSAIS DE SIMULATIONS AUX SEUILS L_1 ET L_3 DU Pt 96

III.2. RESOLUTION DE LA MORPHOLOGIE ET QUANTIFICATION DE LA COUVERTURE EN HYDROGENE DE PARTICULES NANOMETRIQUES DE Pt/γ-Al_2O_3 GRACE A L'ASSOCIATION D'EXPERIENCES XANES HERFD IN SITU ET DE CALCULS QUANTIQUES. 98

III.3. EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES METALLIQUES SUR LA SIGNATURE XANES DES SYSTEMES Pt/γ-Al_2O_3 114

III.3.1. INTRODUCTION 114

III.3.2. PARTICULES Pt_n/γ-Al_2O_3, n > 30 116

III.3.2.1. RESULTATS PRELIMINAIRES : IMPACT DU PLATINE MASSIF 116
III.3.2.2. CONSTRUCTION DES MODELES Pt_{34}/γ-Al_2O_3 ET Pt_{55}/γ-Al_2O_3 117
III.3.2.3. ANALYSE STRUCTURALE 118
III.3.2.4. ADSORPTION D'HYDROGENE 120
III.3.2.5. XANES 124

III.3.3. PARTICULES Pt_n/γ-Al_2O_3, n ≤ 5 126

III.3.3.1. PARTICULES SANS HYDROGENE 127
III.3.3.2. ADSORPTION D'HYDROGENE 128

III.3.4. APPORTS DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM-HAADF 134

III.3.5. CONCLUSION 136

III.4. CONCLUSION GENERALE 138

III.5. REFERENCES 139

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux catalyseurs monométalliques composés de particules de Pt supportées sur alumine Gamma. La compréhension du fonctionnement de ces catalyseurs au niveau atomique est de première importance afin de pouvoir les rendre plus performants. De plus, il est bien connu que la pression d'hydrogène joue un rôle prépondérant sur l'activité catalytique. Cependant, il est très difficile d'avoir des informations précises sur la morphologie de ces particules ainsi que sur leur structure électronique. C'est pourquoi nous proposons une méthode innovante alliant des expériences in situ de spectroscopie XANES haute résolution à des calculs quantiques afin d'obtenir une description plus précise de ces nanoparticules de platine. Cette méthode nous permettra de confronter des modèles élaborés, intégrant plusieurs niveaux de complexité, aux spectres expérimentaux enregistrés sous différentes conditions de température et de pression, grâce à des simulations de spectres XANES utilisant le programme FDMNES. Les modèles utilisés dans ce chapitre décrivent le comportement des particules de Pt en fonction de la couverture en hydrogène, mais prennent aussi en compte différentes tailles de particules ainsi que différentes faces du support d'alumine.

Une première partie présente les tests préliminaires effectués afin de sélectionner les paramètres d'acquisition des données et de calculs des spectres XANES. Ces paramètres seront alors utilisés pour obtenir les résultats présentés dans les deux parties suivantes.

La seconde partie présente les résultats obtenus en utilisant uniquement des modèles à 13 atomes de platine. Les spectres expérimentaux sont associés à des modèles grâce à la comparaison avec les spectres simulés. Cette méthode permet d'écarter certaines morphologies, d'en proposer d'autres concordantes avec l'expérience et également de quantifier le taux de couverture en hydrogène pour chacune des conditions de température et de pression d'hydrogène explorées. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication parue en 2014 dans la revue Angewandte Chemie International Edition (A. Gorczyca, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, O. Proux, W. Del Net, E. Lahera, J.-L. Hazemann, P. Raybaud, Y. Joly, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, DOI 10.1002/anie.201403585 sous presse au moment de la rédaction) et sont donc présentés en anglais.

En première approche, comme décrit dans la seconde partie, la distribution en taille de particules a été négligée et seuls les modèles à 13 atomes de Pt ont été explorés. Afin de compléter l'étude, l'effet de taille a été intégré et fait l'objet de la troisième partie.

III.1. Tests et choix de différents paramètres théoriques et expérimentaux

Dans un premier temps, différents tests ont été réalisés afin de choisir au mieux les paramètres d'acquisitions des spectres expérimentaux et de calculs des spectres XANES.

III.1.1. Paramètres expérimentaux

III.1.1.1. Protocole opératoire

L'étude porte sur l'influence de la température et de la pression d'hydrogène sur la structure électronique et géométrique des catalyseurs, et donc sur la forme de leur spectre XANES. Pour cela, deux températures et deux pressions d'hydrogène caractéristiques sont choisies.

- 25°C : Température à laquelle sont faites la plupart des analyses

- 500°C : Température caractéristique des réactions de reformage catalytique.

- $P(H_2)$ = 1 bar : Pression permettant de diminuer les risques et rester dans une plage raisonnable autour des pressions partielles d'hydrogène retrouvées dans le procédé industriel.
- Vide le plus poussé possible. Compte tenu des pertes de charges au sein du montage dues essentiellement à la longueur des tubes ainsi que leur faible diamètre, nous obtenons des pressions de 10^{-6} bars.

Nous obtenons 4 conditions expérimentales à tester. Ces conditions sont placées sur le diagramme théorique préalablement calculé par C. Mager-Maury (Figure III-1). De cette façon, les spectres expérimentaux seront facilement comparables aux spectres simulés des modèles correspondant aux conditions expérimentales.

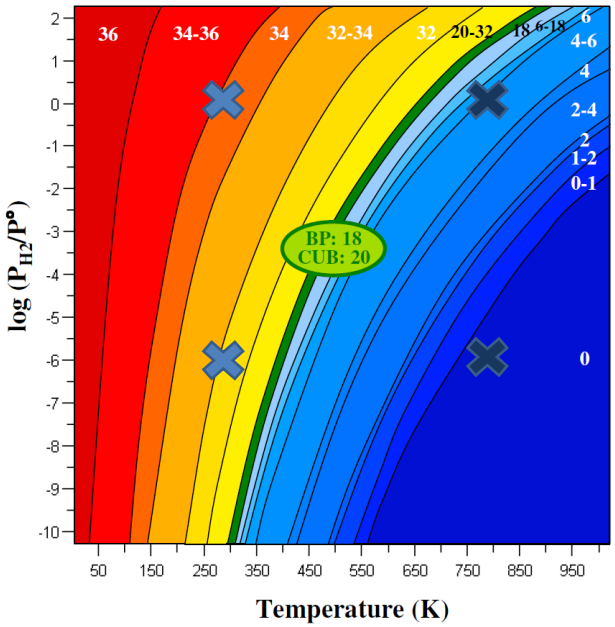


Figure III-1 : Diagramme thermodynamique issu de la référence [1], avec les 4 conditions expérimentales à étudier.

Le catalyseur en poudre est placé dans un capillaire en boite à gants sous atmosphère inerte d'azote. Le capillaire est alors transféré de façon hermétique (grâce au dispositif présenté sur la Figure III-2) sur la ligne. Nous avons alors constaté qu'en utilisant cette manière de procéder, le catalyseur s'était légèrement oxydé. Il a donc fallu procéder à une réduction *in situ* avant de commencer les enregistrements.

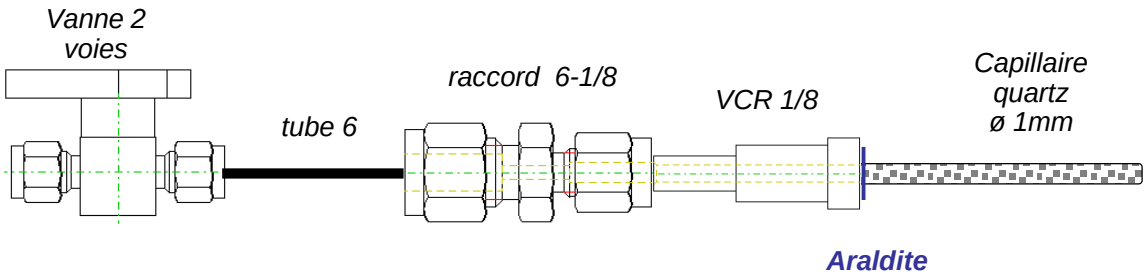


Figure III-2 : Schéma de la cellule in situ.

L'enregistrement successif des 4 points expérimentaux constitue un cycle. La réversibilité est testée en vérifiant la reproductibilité de chaque point de mesure après un ou plusieurs cycles. La Figure III-3 montre bien la très bonne reproductibilité des spectres. Chaque point de mesure prenant environ 6 heures, la durée d'un cycle est de 24 heures. L'expérience est donc réversible. Le catalyseur n'évolue pas au cours des différents enregistrements.

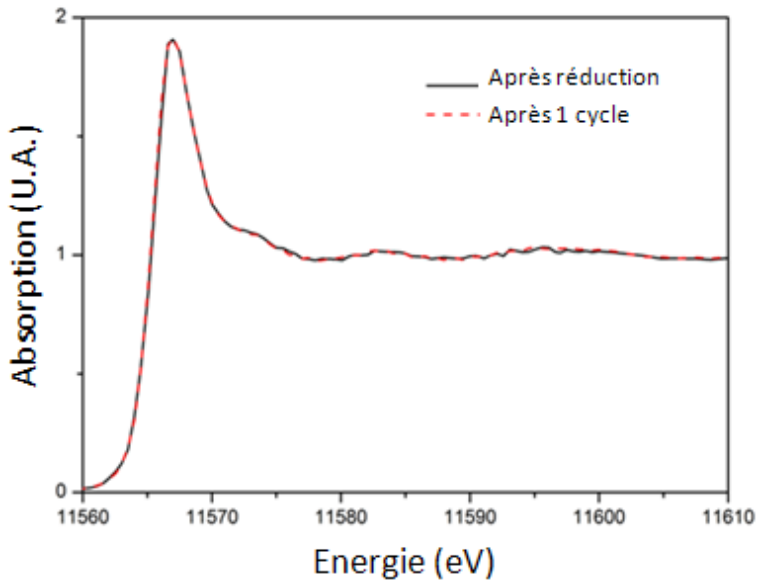


Figure III-3 : Spectres XANES HERFD des catalyseurs Pt/γ-Al_2O_3 enregistrés à 500°C sous vide juste après réduction in situ (noir) après un passage à chacune des conditions expérimentales (tirets rouges).

Différents seuils du Pt sont ensuite testés. Le seuil L_3 permet de sonder les orbitales d, alors que le seuil L_1 permet de sonder les orbitales s. Les deux seuils devraient donc produire des informations différentes et complémentaires sur les systèmes étudiés.

III.1.1.2. Seuil L_3 du Pt

Nous avons tout d'abords testé les performances du spectromètre à cristaux analyseurs. Notamment, plusieurs raies de fluorescence ont été étudiées, avec différents cristaux. Ces acquisitions ont alors été comparées à celles obtenues avec un détecteur de fluorescence classique.

D'après les probabilités respectives des transitions $L_{\alpha 1}$ (73%) et $L_{\beta 2}$ (17%), il parait logique de choisir la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$ pour obtenir plus de signal. Malheureusement, lors de la première expérience, seuls 4 cristaux Si(111) de 0,5m de rayon de courbure étaient disponibles. Ceux-ci, utilisés en Si(555) ne permettent de détecter que la raie de fluorescence $L_{\beta 2}$. Le rapport signal/bruit obtenu suite à cette première expérience étant plutôt mauvais (Figure III-5), la ligne a par la suite été équipée de cristaux de Germanium (110). Ces 3 cristaux (660) de 1m de rayon de courbure permettent alors de détecter la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$. Un sac d'Hélium est aussi installé pour diminuer l'absorption due aux molécules d'air. Les performances obtenues lors de ces deux expériences sont décrites dans ce qui suit.

La Figure III-4 compare trois modes de détections sur des échantillons de poudre de platine et d'oxyde de platine dilués dans le nitrure de bore à 20%. Ces échantillons sont beaucoup plus

concentrés que les catalyseurs étudiés. Pour obtenir des spectres peu bruités, le temps de comptage nécessaire est donc beaucoup moins important.

On remarque immédiatement qu'avec les cristaux analyseurs, on obtient un spectre bien mieux résolu (courbes bleue et verte) qu'en utilisant un mode de détection de fluorescence classique. En plus de la raie blanche beaucoup mieux définie, des structures complètement lissées en basse résolution, deviennent clairement apparentes. La résolution est encore améliorée avec le cristal de Ge (bleue) par rapport aux cristaux de silicium (verte). Plusieurs éléments contribuent à cette amélioration : le Ge a un angle de Bragg plus proche de 90° que le Si , de plus son rayon de courbure est plus grand que pour les cristaux de Si. Ces deux éléments contribuent à minimiser la dispersion angulaire δθ de l'équation Eq II-4 décrivant la résolution en énergie du cristal.

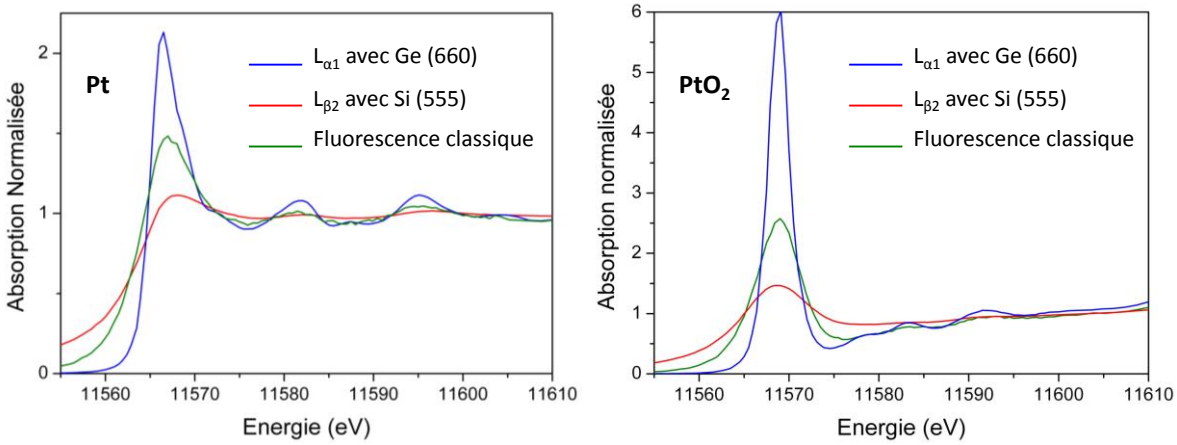


Figure III-4: Comparaison des trois modes de détection disponibles : Fluorescence classique (rouge), HERFD réglé sur la raie $L_{\beta2}$ (vert), HERFD réglé sur la raie $L_{\alpha1}$ (bleu) pour PtO_2 à gauche et Pt à droite tous deux en poudre et dilués à 20% dans BN

Le Tableau III-1 compare les rapports (Intensité raie blanche)/(Absorption avant seuil à 1560 eV) et (Intensité raie blanche)/(absorption après seuil à 1800eV) notés respectivement (I(WL)/I(BE)) et (I(WL)/I(AE)). L'utilisation du spectromètre à cristaux analyseurs diminue largement l'absorption avant le seuil, et augmente l'intensité de la raie blanche. Ce phénomène est accentué par l'utilisation des cristaux de Ge par rapport au Si.

	I(WL)/I(BE)			**I(WL)/I(AE)**		
	Pt	**PtO_2**	**Pt/Al_2O_3**	**Pt**	**PtO_2**	**Pt/Al_2O_3**
HR(Ge)	75.9	665.0	148.8	2.1	6.0	1.9
HR(Si)	6.9	17.7	14.1	1.5	2.6	1.4
LR	3.1	3.8	5.7	1.1	1.5	1.2

Tableau III-1: Tableau comparatif des intensités du spectre XANES avant seuil, après seuil et au maximum de la raie blanche pour les différents systèmes de détection par fluorescence.

La comparaison des différents systèmes de détection pour les catalyseurs monométalliques au platine est présentée Figure III-5. On remarque ici que les spectres utilisant les cristaux analyseurs sont bien sûr plus structurés qu'avec une détection en fluorescence classique. Par contre, les spectres en haute résolution avec les cristaux de Si sont bien plus bruités qu'avec les cristaux de Ge, car le rendement de diffraction du Ge (660) est meilleur que celui du Si(555). En effet, le cristal de Ge est plus brillant que celui de Si, il renvoie donc plus de photons vers le détecteur. Aussi, la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$ a un rapport de branchement plus favorable que $L_{\beta 2}$. Il y a donc environ 4 fois plus de probabilité de détecter des photons à l'énergie de la raie $L_{\alpha 1}$ qu'à l'énergie de la raie $L_{\beta 2}$. Enfin, les mesures sur Ge ont été faites avec un sac d'Hélium contenant presque tout le chemin du trajet des photons échantillon-cristaux-détecteur. Ceci a limité d'autant les pertes par absorption qui sont beaucoup plus fortes dans l'air.

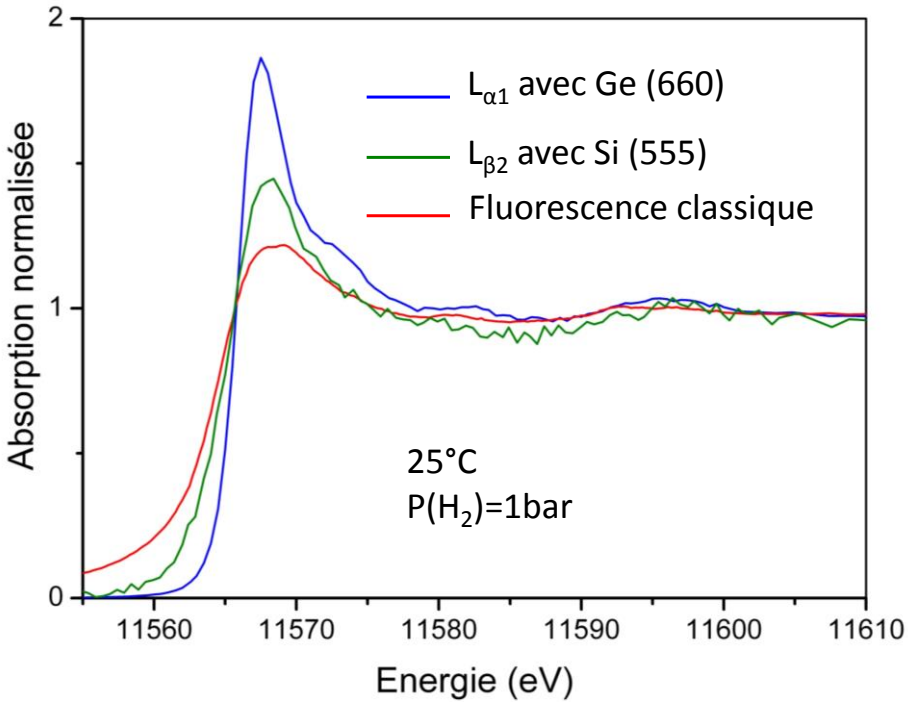


Figure III-5 : Spectres XANES des catalyseurs monométalliques au Pt supportés sur alumine Gamma, enregistrés à température ambiante sous 1 bar d'H_2, grâce à différents systèmes de détection : spectromètre haute résolution avec 3 cristaux Ge(660) 1m (bleu) ; avec 4 cristaux Si(555) 0,5m (vert) ; détection par fluorescence classique (rouge)

Le pic élastique représenté Figure III-6, permet de calculer la résolution du système de détection. Il représente la bande passante du spectromètre à cristaux analyseurs. Pour les cristaux de Ge, on obtient une résolution de 1,14 eV, correspondant à la largeur à mi-hauteur du pic élastique.

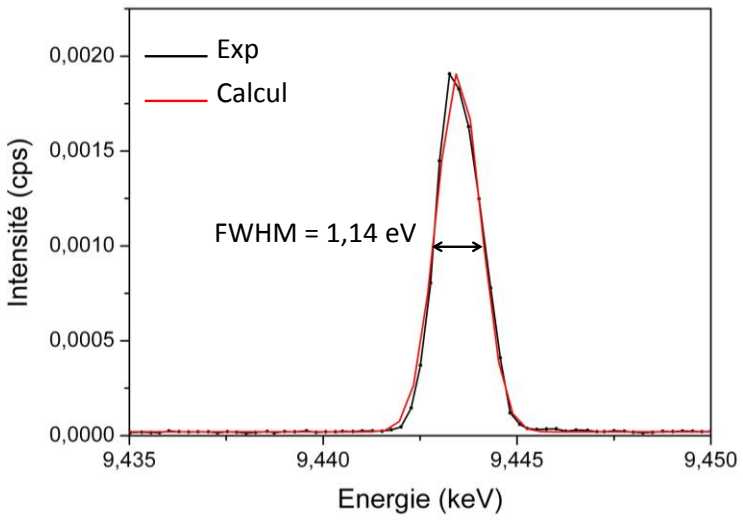


Figure III-6 : Pic élastique du cristal Ge(660). Calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) grâce à la correspondance avec le calcul d'une courbe Gaussienne.

III.1.1.3. Seuil L_1 du Pt

Comme le seuil K, le seuil L_1 permet de sonder les orbitales *s* du platine, en principe très sensibles à l'arrangement géométrique. Des essais ont donc été réalisés au seuil L_1 du platine situé à 13880 eV.

Lorsqu'on excite le seuil L_1, les seuils $L_{2,3}$ (à 13273 eV et 11564 eV) le sont également et un grand nombre de chemins de désexcitation par fluorescence peuvent être détectés simultanément. En HERFD, pour sonder le seuil L_1, les deux transitions intéressantes sont la $L_{\beta 3}$ (L_1-M_3) à 11235 eV avec une probabilité de 43% et $L_{\beta 4}$ (L1-M2) à 10853eV avec une probabilité de 33% (le spectromètre à cristaux analyseurs permettant normalement de bien séparer ces deux pics d'émission). Cependant, avec les cristaux Si(555), il s'est avéré difficile de séparer la transition $L_{\beta 2}$ (L_3-$N_{4\text{-}5}$ à 11232eV avec une probabilité de 18% issue de l'excitation du niveau L_3) de la transition $L_{\beta 3}$. Pour étudier la transition $L_{\beta 4}$, il est nécessaire d'utiliser des cristaux avec un rayon de courbure plus grand et plus brillant (de Ge(844) de 1m de rayon de courbure). Cet essai est décrit dans ce paragraphe.

Les expériences réalisées au seuil L_1 du Pt sur la raie de fluorescence $L_{\beta 4}$ avec un cristal Ge (844) de rayon de courbure 1m, ont permis d'obtenir une bonne résolution sur le pic élastique du cristal de 1,33 eV (Figure III-7a)).

En transmission, les spectres obtenus sont observables (Figure III-7b)). Pourtant le saut de seuil est très faible, à cause de la faible concentration en Pt. En fluorescence haute résolution, les spectres sont extrêmement bruités, et il est impossible de distinguer les différences entre les spectres (Figure III-7b)). Ceci est dû à la faible quantité de photons détectée. En effet, le seuil L_1 ne fait intervenir que 2 électrons contrairement au seuil L_3 qui en fait intervenir 8. Ceci représente 4 fois moins de probabilité

de détecter des photons. D'autre part, le rapport de branchement de la raie $L_{\beta 4}$ est deux fois plus faible que celui de la raie $L_{\alpha 1}$. Ceci représente encore deux fois moins de probabilité de détecter des photons.

De plus on ne peut pas non plus observer de gain sur l'intensité du seuil par rapport au mode transmission. On peut donc considérer qu'on n'observe pas d'améliorations dans les spectres au seuil L_1 en utilisant le mode HERFD.

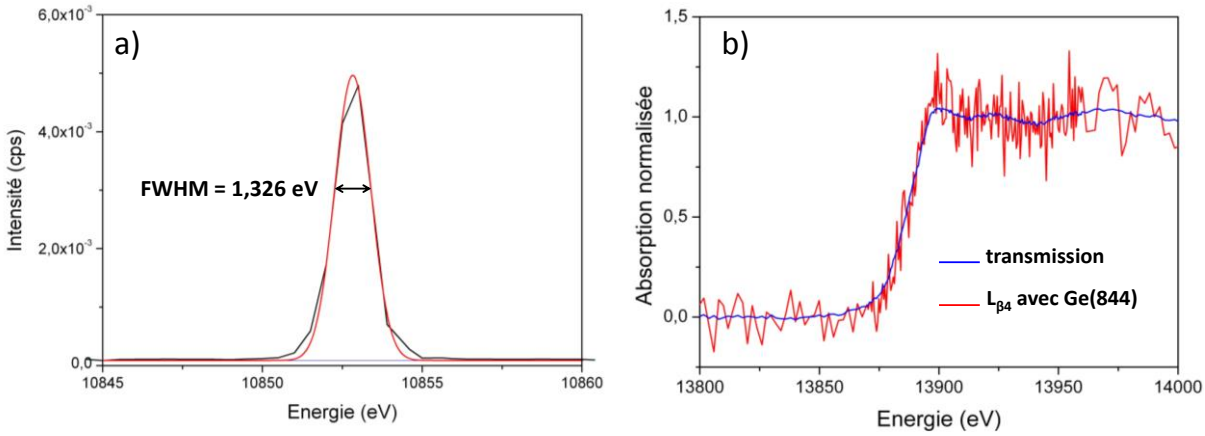


Figure III-7 : a) Pic élastique du cristal Ge (844) à l'énergie de la transition $L_{\beta 4}$; b) Spectres XANES au Seuil L_1 du catalyseur Pt/γ-Al_2O_3 réduit et conditionné sous vide enregistrés en transmission (bleu) ; en HERFD réglé à la raie $L_{\beta 4}$ (rouge).

Le choix est donc porté uniquement sur l'étude du seuil L_3 du Pt en détectant la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$.

III.1.2. Paramètres liés aux calculs FDMNES

III.1.2.1. Choix des paramètres

Plusieurs choix de paramètres apparaissent importants pour le calcul de diffusion multiple. Tout d'abords, la taille du système est représentée par un rayon de sphère de calcul. Cette sphère comprend tous les atomes pris en compte dans le calcul. Plus la sphère est grande, plus les calculs sont précis. Nous sommes toutefois limités par nos capacités de calcul.

Un exemple illustrant l'influence de ce rayon de calcul est donné Figure III-8. Dans ce cas, pour un système de 13 atomes supportés, la convergence est obtenue pour un rayon de calcul de 5 Å. En pratique, pour des systèmes prenant en compte les adsorbats, un rayon de calcul de 6 Å est suffisant pour obtenir la convergence. En effet, il nous permet de prendre en compte tous les atomes de Pt, ainsi que tous les atomes d'H adsorbés et quelques atomes du support (entre 24 atomes pour le système le plus simple et 15 pour les systèmes plus complexes).

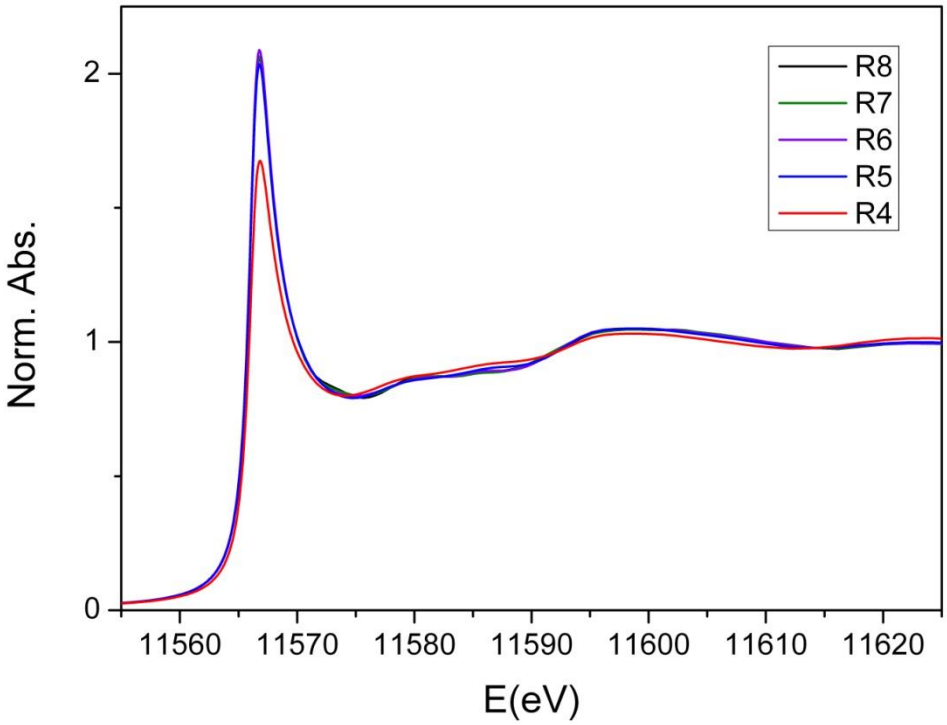


Figure III-8 : Spectres XANES simulés du modèle $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ avec des rayons de sphère de calcul de 4 Å (rouge), 5 Å (bleu), 6 Å (violet), 7 Å (vert) et 8 Å (noir)

Contrairement aux seuils K, il s'avère que les accords expérience-théorie pour les seuils $L_{2,3}$ des éléments lourds, tel le platine sont meilleurs quand l'état final est calculé avec un absorbeur non excité. Ce résultat empirique et option par défaut de FDMNES a été conservé. Des tests ont prouvé que cela restait vrai dans notre cas (Figure III-9). Un avantage important résulte de cette approximation. Une étape primordiale du calcul est la résolution de la structure électronique de l'agrégat considéré. Celle-ci faite, on peut en déduire la projection de la densité d'état sur tous les atomes absorbeurs. On voit donc qu'il suffit ainsi d'une seule simulation, à condition que la sphère de calcul contienne tous les absorbeurs, pour déduire les sections efficaces d'absorption de tous les atomes. S'il y a 13 atomes non équivalents absorbeurs dans l'agrégat, le gain de calcul est donc d'un facteur 13. On voit aussi que pour avoir une sphère de calcul pas trop grande, il est judicieux de la placer au centre de gravité de l'ensemble des absorbeurs.

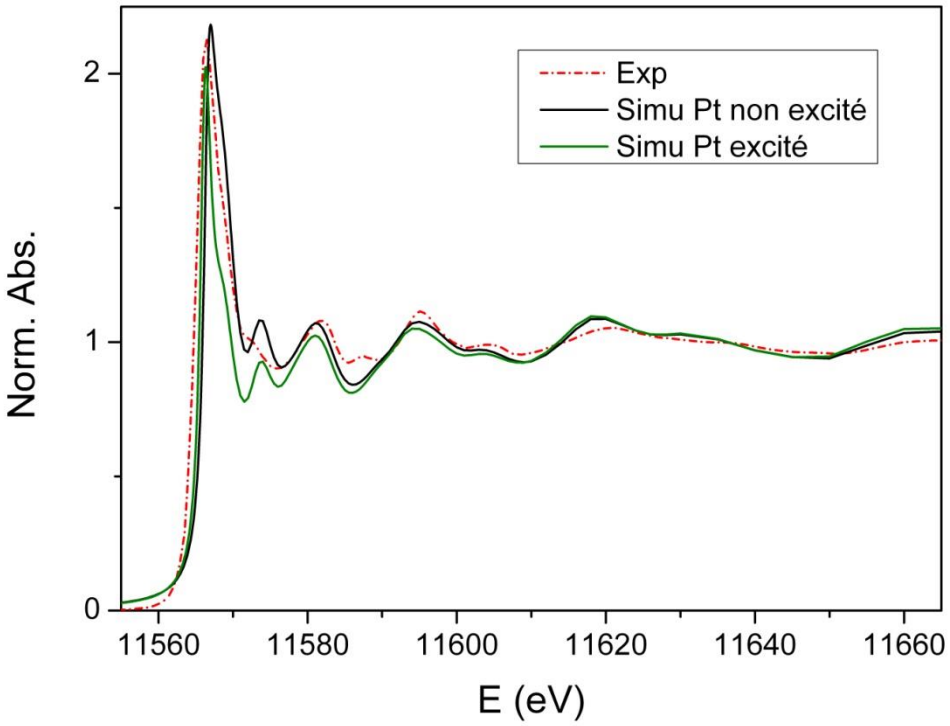


Figure III-9 : Spectre XANES au seuil L_3 du Pt d'une poudre de platine (dilué à 20% dans NB) en pointillés rouges comparé aux spectres simulés du platine massif en considérant les atomes de platine non excités en noir et excités en vert.

Le rayon de muffin-tin est un paramètre important dans ce mode de calcul. Tous les atomes de même espèce chimique ayant des environnements différents, leur rayon n'est pas nécessairement le même. Par souci d'homogénéité, ils ont donc été fixés à des valeurs moyennes, en prenant en compte un léger recouvrement. Pour le platine, le rayon atomique étant de 1,35 Å, et afin de tenir compte du recouvrement, nous avons fixé le rayon de muffin tin à 1,47 Å. Al et O ayant des rayons atomiques plus petits, leur rayon de muffin-tin a été fixé à 1 Å. De la même manière, le rayon de l'hydrogène a été fixé à 0,5 Å.

De même, le potentiel interstitiel, second paramètre important du model « muffin tin » est fixé à -11,45 eV. Nous choisissons de fixer ce potentiel interstitiel afin de limiter les aberrations qui pourraient apparaître sur les atomes de bords.

Le Platine étant un atome lourd, les effets relativistes et en particulier le spin-orbite sont pris en compte. C'est d'ailleurs lui qui est responsable de la différence de forme des spectres aux seuils L_2 et L_3 du platine.

Enfin, les paramètres de convolution sont choisis pour correspondre au mieux aux spectres expérimentaux. La largeur de convolution correspond à la largeur du trou ajoutée à la largeur des états

finaux. Cette dernière est décrite par défaut dans FDMNES par un modèle empirique en forme d'arctangente en fonction de l'énergie des photoélectrons. Elle est nulle au niveau de Fermi, croît typiquement autour de l'énergie des plasmons (une dizaine d'eV) pour tendre vers 15 eV à très haute énergie. La largeur du trou est fixée à 1,5 eV. De cette manière, la correspondance avec le spectre expérimental est correcte (Figure III-10), de plus cette valeur correspond bien avec la résolution expérimentale obtenue avec le spectromètre à haute résolution. Il est intéressant de remarquer que cette résolution est largement au-dessous de la largeur du trou profond valant 5,31 eV pour le seuil L_3 du Pt. La valeur en énergie de la première orbitale non occupée est fixée de manière à faire coïncider la hauteur de la raie blanche à celle du spectre expérimental. La largeur maximum (à haute énergie) du niveau d'arrivée est fixée à 0, afin d'avoir une meilleure visibilité des structures du spectre. Les autres paramètres sont ceux fixés par défaut par le programme FDMNES.

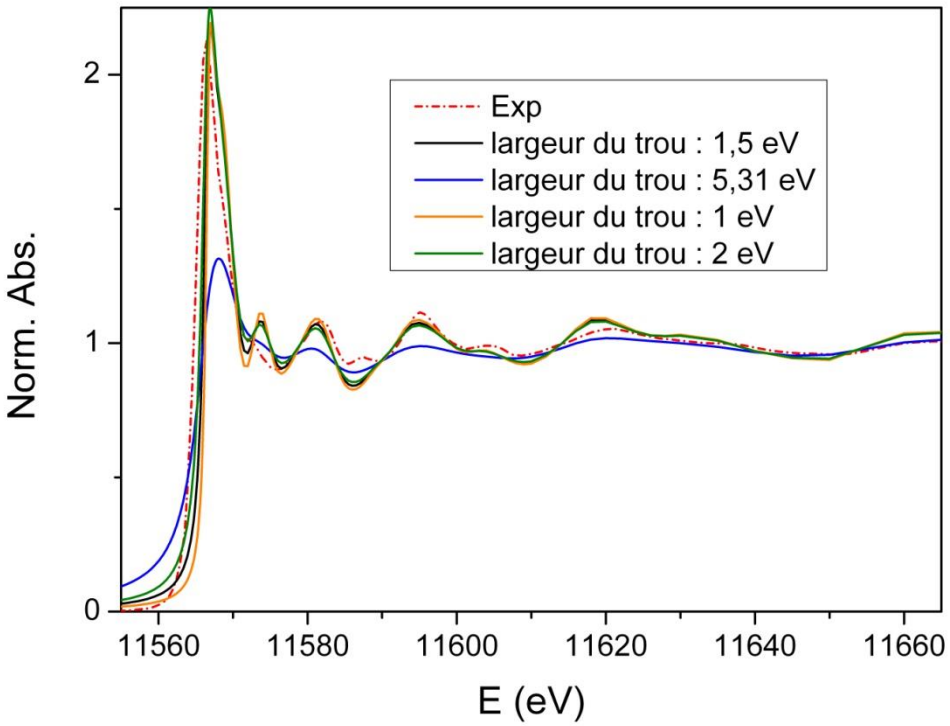


Figure III-10 : Spectre XANES au seuil L_3 du Pt d'une poudre de platine (dilué à 20% dans NB) en pointillés rouges comparé aux spectres simulés du platine massif convolués avec différentes valeurs de largeur de trou profond.

III.1.2.2. Essais de simulations aux seuils L_1 et L_3 du Pt

Des tests ont été réalisés aux seuils L_1 et L_3 pour anticiper l'influence que pourrait avoir la haute résolution sur la structure des spectres et donc sur les possibilités qu'elle offre pour améliorer la résolution de la morphologie des agrégats ainsi que leur taux de recouvrement en hydrogène. On remarque sur la Figure III-11 que les spectres simulés sont bien plus structurés en haute résolution aux deux seuils. Cependant, si l'on compare l'augmentation de hauteur du seuil d'absorption avec celle obtenue au seuil L_3 (Figure III-11), elle est bien moins importante au seuil L_1 qu'au seuil L_3 (30% contre 100%). De plus, sur la Figure III-12, on peut voir les différences dues à l'adsorption d'hydrogène en comparant les spectres verts et bleus, qui correspondent à des modèles avec une morphologie de même type (biplanaire) mais avec de taux de couverture en hydrogène différents. En comparant les spectres vert et orange ou rouge, on observe les différences dues au changement de morphologie (passage de biplanaire (vert) à cuboctaèdrique (orange et rouge)). Ces différences, autant sur la morphologie que sur le taux de couverture en hydrogène sont plus difficilement observables au seuil L_1 qu'au seuil L_3.

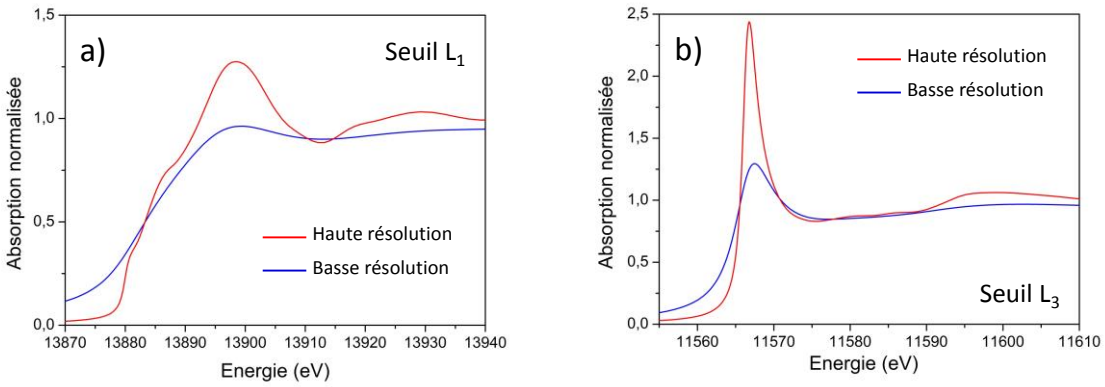


Figure III-11 : Influence de la haute résolution sur les seuils L_1 (a) et L_3 (b). Simulations correspondant au modèle $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ de la référence [2]

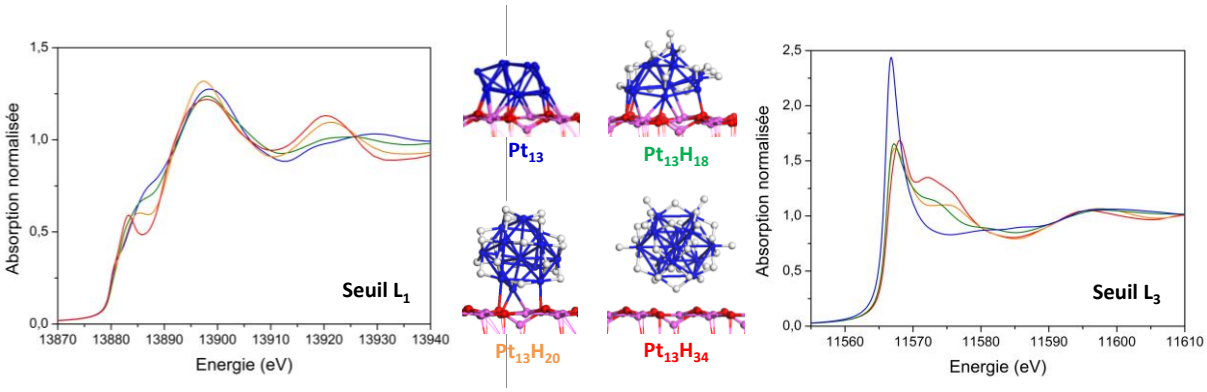


Figure III-12 : Simulations de spectres aux seuils L_1 (gauche) et L_3 (droite) des modèles de particules (représentés au centre) de 13 atomes de platine supportés sur la face (100) de l'alumine Gamma sans hydrogène (bleu), avec 18 H (vert), 20H (orange) et 34H (rouge) adsorbés sur la particule. Modèles issus de la référence [1]

Les tests de simulations nous amènent donc à la même conclusion que l'expérience. Il est plus intéressant d'étudier le seuil L_3 du Pt pour voir l'influence de la morphologie des particules ainsi que l'adsorption d'hydrogène, ou tout simplement les différences de structures dans les spectres.

Ces différents paramètres expérimentaux et de calculs choisis. Nous avons utilisé ces méthodes expérimentales et théoriques pour mieux définir la morphologie ainsi que le taux de couverture en hydrogène des catalyseurs étudiés, en fonction de la température et de la pression d'hydrogène. Cette étude a donc fait l'objet d'une publication et est donc présentée en anglais dans ce qui suit.

III.2. Résolution de la morphologie et quantification de la couverture en hydrogène de particules nanométriques de Pt/γ-Al_2O_3 grâce à l'association d'expériences XANES HERFD in situ et de calculs quantiques.

Cette étude a donné lieu à une publication (A. Gorczyca, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, O. Proux, W. Del Net, E. Lahera, J.-L. Hazemann, P. Raybaud, and Y. Joly, "Monitoring morphology and hydrogen coverage of nanometric Pt/γ-Al2O3 particles by in situ HERFD-XANES and quantum simulations," Angew. Chemie Int. Ed., 2014.), dont le résumé suit. L'article est ensuite reproduit dans son format d'édition. Les informations supplémentaires (« Supporting Information ») sont reportées à la suite.

Les nanoagrégats ultradispersés de platine supportés sur alumine Gamma sont largement utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes. Afin de mieux comprendre l'interaction chimique entre les particules de Pt, le support et l'atmosphère, nous avons effectué des expériences *in situ* d'absorption de rayons X (XANES) enregistrées en mode de fluorescence haute résolution (HERFD). Les spectres sont attribués par comparaison avec les spectres XANES simulés de modèles obtenus par dynamique moléculaire. Nous proposons alors des morphologies d'agrégats de Pt et quantifions les taux de couverture en hydrogène compatibles avec les spectres XANES enregistrés à des températures et des pressions en hydrogène variables. Grâce à l'utilisation de ces méthodes de pointe pour attribuer les spectres XANES, ce travail permet une avancée inégalée dans la caractérisation à l'échelle atomique des nanoparticules supportées.

VIP Supported Nanoparticles Very Important Paper

DOI: 10.1002/anie.201403585

Monitoring Morphology and Hydrogen Coverage of Nanometric Pt/γ-Al_2O_3 Particles by In Situ HERFD–XANES and Quantum Simulations**

Agnes Gorczyca, Virginie Moizan, Celine Chizallet,* Olivier Proux, William Del Net, Eric Lahera, Jean-Louis Hazemann, Pascal Raybaud, and Yves Joly**

Abstract: *Platinum nanoclusters highly dispersed on γ-alumina are widely used as heterogeneous catalysts. To understand the chemical interplay between the Pt nanoparticles, the support, and the reductive atmosphere, we performed X-ray absorption near edge structure (XANES) in situ experiments recorded in high energy resolution fluorescence detection (HERFD) mode. Spectra are assigned by comparison with simulated XANES spectra on models obtained by molecular dynamics (DFT-MD). We propose platinum cluster morphologies and quantify the hydrogen coverages compatible with XANES spectra recorded at variable hydrogen pressures and temperatures. Using cutting-edge methodologies to assign XANES spectra, this work gives unequalled atomic insights into the characterization of supported nanoclusters.*

Better knowledge of oxide-supported metal nanoclusters is of paramount fundamental and technological importance especially in the field of energy.[1] In particular, highly dispersed platinum nanoparticles supported on γ-alumina are widely used as heterogeneous catalysts, from the laboratory scale to the industrial plant.[1c,2] Their reactivity and selectivity are intimately related to the local geometry and the electronic density of the active sites. As hydrogen is often present in the reactive medium, the metallic nanoparticles are in interaction with both the γ-alumina support and the reductive environment. On such catalysts, the particles are typically sub-nanometric,[3] and the metal sites are even more sensitive to the chemical environment.[4] Herein we show that it is now possible to characterize such systems at the atomic level and in situ. To elucidate their structural and electronic properties, we use X-ray absorption near edge structure (XANES) experiments recorded in high energy resolution fluorescence detection (HERFD)[5] mode. A reasonable quantitative assignment is proposed thanks to ab initio simulations performed on structural models provided by density functional theory molecular dynamics (DFT-MD) approach.

XANES is one of the most appropriate analysis technique to study the local geometry, the oxidation state, and even the electronic structure of nanoclusters, in situ.[6] However, the number of parameters involved and the lack of reference spectra to compare with, makes the need of simulations mandatory to gain quantified insights from experimental data. Typically the unknowns are the atomic positions and the hydrogen coverage, in addition to the fact that the nanoparticles can be adsorbed on different sites and faces of the supporting material. To date, simple models for clusters of well-defined morphology,[3a,4b,7] scarcely accounting for schematic support[6a,d,7,8] and adsorbate[6d,8,9] effects are used in this purpose. More recent studies[10] deal with the effect of adsorbates on supported platinum sub-nanometric particles by XANES spectroscopy. They underline the strong need of more accurate molecular models (including models of the support) to help the interpretation. Herein, we assign in situ HERFD–XANES spectra at the Pt-L_3 edge, recorded at various temperatures and hydrogen pressures, thanks to full multiple scattering (MS) theory calculations using the FDMNES code.[11] The structural models used for such calculations are obtained by DFT-MD using the VASP package,[12] taking into account relevant γ-alumina surfaces and reconstruction effects induced by the hydrogen adsorbate. To our knowledge, this is the first attempt to assign XANES spectra, recorded at this level of resolution, with such accurate models.

The synthesis method to obtain the Pt/γ-Al_2O_3 catalysts is the same than the one employed in Ref. [13]. Chlorine was removed from the support to avoid presence of contaminants. We got a 0.3 wt % Pt loading and a typical cluster size of 1 nm (Supporting Information S3). Hence, we chose Pt_{13} particles as a relevant model for such systems.[4d,14] γ-Al_2O_3 platelets exhibits two main faces (Scheme 1): (100) (ca. 20% of

[*] A. Gorczyca, Dr. V. Moizan, Dr. C. Chizallet, Dr. P. Raybaud
IFP Energies nouvelles
69360 Solaize (France)
E-mail: virginie.moizan@ifpen.fr
celine.chizallet@ifpen.fr

A. Gorczyca, Dr. J.-L. Hazemann, Dr. Y. Joly
Univ. Grenoble Alpes Inst NEEL
38042 Grenoble (France)

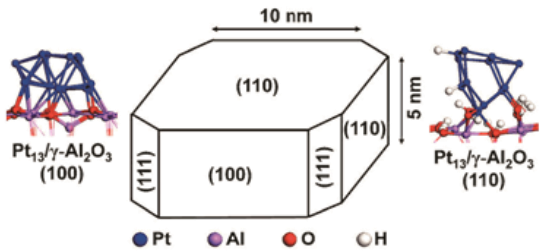
A. Gorczyca, Dr. J.-L. Hazemann, Dr. Y. Joly
CNRS, Inst NEEL
38042 Grenoble (France)
E-mail: yves.joly@neel.cnrs.fr

Dr. O. Proux, W. Del Net, E. Lahera
OSUG, UMS832 CNRS/UJF
38400 Saint Martin d'Hères (France)

[**] This work has been supported by a grant from Labex OSUG@2020 (Investissements d'avenir—ANR10 LABX56). We thank C. Guégan, P. Avenier, and S. Lacombe (IFPEN) for the synthesis of the samples and for fruitful discussions, A. S. Gay (IFPEN) for the STEM-HAADF analysis and I. Kieffer (Institut Néel) for her help during XAS experiments. HERFD-XANES = High energy resolution fluorescence detection–X-ray absorption near edge structure.

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/anie.201403585.

 © 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Scheme 1. Schematic representation of alumina platelets,[15b] and two models of Pt_{13} clusters calculated on the main alumina faces (110) and (100) without hydrogen adsorption.[14a,18] Note that on the (110) surface, two hydrogen atoms located on the Pt_{13} cluster were transferred from the hydroxyl groups of the support.

exposed surface) and (110) (ca. 70%). The (111) surface (ca. 10%) is neglected. The hydroxylation state of the (110) surface in reaction conditions considered in this case remains larger than that of the (100) surface.[15] The simulation will assume the location of platinum particles on both surfaces, in the absence of experimental information on that point.

The sample was then analyzed in situ at two temperatures, 25 °C and 500 °C, and two hydrogen pressure values, $P(H_2) = 10^{-5}$ and 1 bar. The higher temperature is typical of operating conditions in catalytic reforming.[1c] We performed the experiment at the Pt-L_3 edge. The benefits of the HERFD collection of the data are well documented.[10a,16] The inset of Figure 1 highlights that a critical feature (detailed below), such as the shoulder at 11574 eV, is revealed only in the HERFD mode. Comparing these spectra with the ones of Pt metal foil, unambiguously highlights the features of the nanometric size of Pt particles (Supporting Information S2).

Decreasing the temperature or increasing $P(H_2)$ makes the main peak at the Pt-L_3 absorption edge, called whiteline, at around 11567 eV broadening, decreasing in maximum intensity and shifting to higher energy. At the same time, the absorption feature at 11574 eV increases. This trend, already reported in the literature,[10a,17] is emphasized in this case

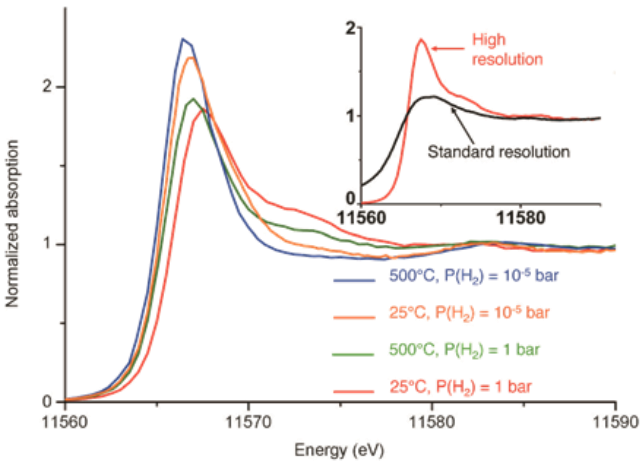


Figure 1. Pt-L_3 edge HERFD–XANES of Pt/Al_2O_3 catalysts recorded at different operating conditions. Inset: spectra recorded at 25 °C and 1 bar of H_2, in HERFD mode (High resolution) and in standard fluorescence mode (Standard resolution).

because we used vacuum to tune $P(H_2)$ while in previous studies, H_2 was diluted in He and the total pressure was kept at atmospheric pressure or above.[8–10] These observations are clearly related to hydrogen adsorption, which follows the expected tendency: the higher $P(H_2)$, or the lower the temperature, the higher the coverage of hydrogen on the particle.

Recent DFT studies suggest that Pt_{13} clusters are almost as stable on both (100) and (110) γ-Al_2O_3 platelets faces in the absence of H_2.[18] Most stable morphologies for supported Pt_{13} clusters are however very different from one face to another: a biplanar structure is preferred on the dehydrated (100) face, whereas a 3D cluster is favorable on the hydrated (110) face (Scheme 1).[14a,18] A hydrogen pressure-dependant reconstruction of the biplanar cluster supported on the γ-Al_2O_3 (100) surface was already suggested by DFT.[4d] For hydrogen contents higher than 20 hydrogen atoms per cluster, the morphology shifts from a biplanar one to a cuboctahedron. To go further, we performed a complementary DFT-MD study on the (110) face and for all possible hydrogen coverage. A thermodynamic diagram was determined using the same method as Mager-Maury et al.[4d] Supporting Information S4 and S5 depict the morphology and stability of these new models as a function of temperature and $P(H_2)$, in comparison with previous findings on the γ-Al_2O_3 (100) face. The stability of the clusters with adsorbed hydrogen is roughly the same on both alumina surfaces. However, the morphologies depend on the nature of γ-Al_2O_3 platelets faces. On the (110) face, the clusters exhibit morphologies with a more pronounced 3D character which may be an effect of the higher hydroxylation state. At high hydrogen coverage (for more than 20H per cluster), a reconstruction into a cuboctahedron type cluster is also observed though this cluster is more flatten than on (100) surface and closer to the support.

We now turn to the simulation of XANES spectra, using models obtained by DFT as an input for the simulation of XANES spectra. As a preliminary step, to show the sensitivity of the spectroscopy on the models, we compare simulated spectra corresponding to the single alumina (100) face with the experimental spectrum recorded at 25 °C and $P(H_2) =$ 1 bar (Figure 2). The best fit is obtained with a model containing 18 hydrogen atoms adsorbed on the cluster. This fit correctly gives the width of the whiteline, and the existence of structured features at 11574 and 11583 eV. This model still presents a biplanar morphology. A reconstructed cuboctahedron model can be thermodynamically invoked from 20 adsorbed hydrogen atoms (Supporting Information S4.2). The corresponding simulated spectrum (red plot on Figure 2) is not consistent at all with the experimental spectrum, in particular it fails in reproducing 11574 and 11583 eV features. A simulation of the $Pt_{13}H_{18}/\gamma$-Al_2O_3 (100) model, from which all hydrogen atoms were removed (blue in Figure 2) clearly shows the hydrogen coverage impact on the spectra excluding the role of the morphology. Indeed, the simulated whiteline is much too intense, which illustrates that the projected electronic density of state (DOS) on platinum decreases with the presence of hydrogen, as also shown by Bader charge analysis.[4d] Moreover without hydrogen, the spectral features

 © 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

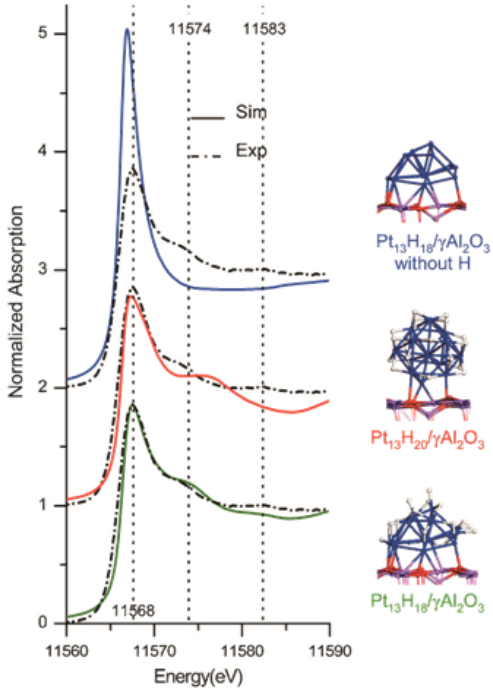


Figure 2. Experimental Pt-L_3 edge HERFD–XANES spectra (dashed line) recorded at 25 °C and $P(H_2) = 1$ bar, and simulated ones (solid line) of the different models displayed on the right side, calculated on γ-Al_2O_3(100). Successive spectra are vertically offset by one unit for clarity.

at 11 574 and 11 583 eV do not appear at all on the simulated spectra.

The full library of models, relative to both alumina faces, is investigated in Supporting Information S6. After a weighted convenient average by the face proportion ratio ((110)/(100) = 7/2), we compare the simulated curves to the experimental spectra recorded at the four given pressure and temperature conditions. Figure 3 shows the best agreements for the four experimental points. By this way we propose a resolution of the hydrogen coverage and the cluster structure, for each experimental condition and on each γ-alumina surface. As expected from the experimental spectra comparison (Figure 1), the hydrogen pressure has a more significant effect on hydrogen coverage than the temperature.

Whatever the conditions, the clusters on the γ-Al_2O_3 (100) face remain biplanar whereas the clusters on the (110) face have a 3D morphology, although strongly distorted compared with the original cluster calculated without hydrogen adsorption (Scheme 1). At lower hydrogen coverage (blue, orange, and green curves in Figure 3), the clusters on the (100) face adsorb slightly more hydrogen atoms than on the (110) face, in agreement with the thermodynamic diagram. This H-coverage difference between Pt_{13} clusters on the two faces comes from the hydroxyl groups of the γ-Al_2O_3 (110) surface. They reduce the negative charge of the metallic clusters[14a] and so the number of electrons available for hydrogen adsorption. The γ-Al_2O_3 (100) surface is not hydroxylated in these conditions, and thus more hydrogen atoms can be adsorbed. In contrast, considering the experiment at 25 °C and $P(H_2) = 1$ bar (Figure 3), with the most significant hydrogen coverage, the cluster on the (110) surface adsorbs more hydrogen atoms than the one on the (100) face. In these (T, $P(H_2)$) conditions, the cluster morphology on the (110) face is changed into a distorted cuboctahedron making available more adsorption sites for hydrogen atoms than for the biplanar morphology.

The biplanar to cuboctahedral cluster reconstruction expected from Mager-Maury et al.[4d] is not reached on the (100) surface according to our experiments but it appears possible on the (110) surface. Note that Mistry et al.[10b] evidenced a reconstruction using a hydrogen pressure much higher (10 bar) than those in our experiments. Clearly, a higher hydrogen coverage is needed to observe a symmetric cuboctahedral morphology, with a characteristic XANES signature, which cannot be reached at the experimental conditions used in our work.

At room temperature, the thermodynamic diagrams overestimate H-coverage (36 H under H_2 and 16 H under vacuum) with respect to the coverage deduced from XANES analysis (18–20 H and 8–10 H respectively, Figure 3) whereas at 500 °C, the diagrams predict lower values (8 H under H_2 and 0 H under vacuum). More specifically around the cluster reconstruction zone, at 500 °C and $P(H_2) = 1$ bar, the hydrogen coverage is lower than at room temperature and under vacuum, which is the opposite in our experimental results. Accuracy limitations of DFT calculations, uncertainties on the temperature/pressure measurements or kinetic effects may explain the shift between thermodynamically predicted data and experimental ones. Thus, it is difficult to have precise information about hydrogen coverage by using calculated thermodynamic diagrams alone, while it is even more difficult

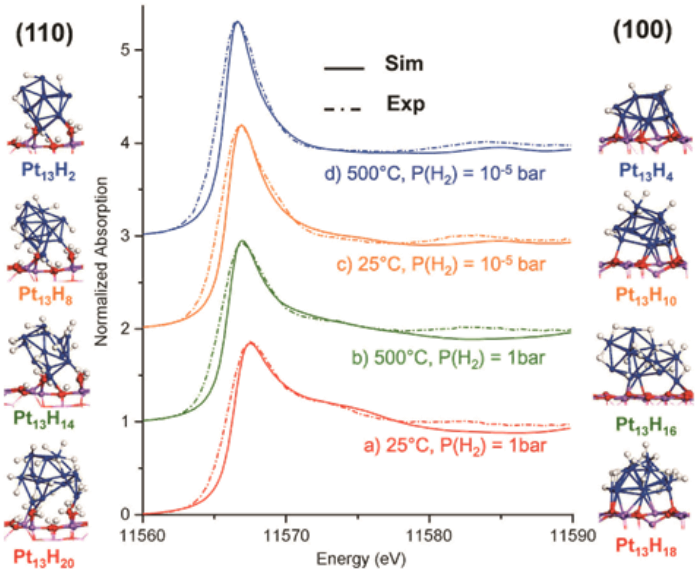


Figure 3. Pt-L_3 edge HERFD–XANES spectra of Pt/Al_2O_3 catalysts recorded in different operating conditions reported in the Figure (dashed line) and best simulated XANES spectra combining models on the (100) face (represented on right) and on the (110) face (represented on left) using the ratio (110)/(100) = 7/2. Successive spectra are vertically offset by one unit for clarity.

© 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

by using XAS experiments alone. As a consequence, it is only by combining DFT-MD, XANES simulations and dedicated experiments, that more accurate insights are obtained on the morphologies and the mean hydrogen coverage of the catalyst.

To conclude, in situ HERFD–XANES analysis coupled to DFT-MD calculations allows the discrimination of different morphologies of nanoparticles and to quantify hydrogen coverage, as function of the temperature and hydrogen pressure, taking into account nanometric platinum clusters supported on the two main surfaces of γ-alumina. This work gives unrivalled insights into the influence of hydrogen on morphology, surface structure, and electronic properties of supported metallic nanoclusters, and also brings new methodologies to interpret XANES analysis, used in the characterization of many systems. Hopefully this fine understanding of highly dispersed platinum particles will help for the better control of catalysts under reductive environment.

Experimental Section

The Pt/Al_2O_3 catalyst was prepared by wet impregnation of γ-Al_2O_3 with a solution of H_2PtCl_6. The HERFD–XANES spectra were recorded at the ESRF on the FAME beamline. Ab initio calculations were performed with VASP[12] for the structural part, and with the FDMNES program[11] for the calculation of XANES spectra. Details are given in Supporting Information S7.

Received: March 21, 2014
Published online: ■■ ■■, ■■■■

Keywords: DFT · heterogeneous catalysis · nanoparticles · platinum · XANES

[1] a) G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1549–1551; b) C. Jensen, D. Buck, H. Dilger, M. Bauer, F. Phillipp, E. Roduner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 588–590; c) J. H. Sinfelt in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, E. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, pp. 1939–1955; d) M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. Fayçal Hamou, P. U. Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 919–924.

[2] G. A. Somorjai, H. Frei, J. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16589–16605.

[3] a) B. R. Cuenya, J. R. Croy, S. Mostafa, F. Behafarid, L. Li, Z. Zhang, J. C. Yang, Q. Wang, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8747–8756; b) J. de Graaf, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2001**, *203*, 307–321; c) 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; d) M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1996**, *163*, 294–305.

[4] a) S. R. Bare, S. D. Kelly, B. Ravel, N. Greenlay, L. King, G. E. Mickelson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7702–7711; b) F. Behafarid, L. K. Ono, S. Mostafa, J. R. Croy, G. Shafai, S. Hong, T. S. Rahman, S. R. Bare, B. Roldan Cuenya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11766–11779; c) D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. E. Ramaker, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 167–177; d) C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 200–207; e) M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1530–1540; f) M. W. Small, S. I. Sanchez, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, R. G. Nuzzo, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5583–5595.

[5] a) P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev, M. Fernández-García, *Catal. Today* **2009**, *145*, 294–299; b) J.-L. Hazemann, O. Proux, V. Nassif, H. Palancher, E. Lahera, C. Da Silva, A. Braillard, D. Testemale, M.-A. Diot, I. Alliot, W. Del Net, A. Manceau, F. Gelebart, M. Morand, Q. Dermigny, A. Shukla, *J. Synchrotron Radiat.* **2009**, *16*, 283–292; c) I. Llorens, E. Lahera, W. Delnet, O. Proux, A. Braillard, J. L. Hazemann, A. Prat, D. Testemale, Q. Dermigny, F. Gelebart, M. Morand, A. Shukla, N. Bardou, O. Ulrich, S. Arnaud, J.-F. Berar, N. Boudet, B. Caillot, P. Chaurand, J. Rose, E. Doelsch, P. Martin, P. L. Solari, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 063104; d) J. Singh, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, J. A. van Bokhoven, *Catal. Today* **2009**, *145*, 300–306.

[6] a) A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, S. R. Bare, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1911–1919; b) S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. van Bokhoven, C. Lamberti, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1736–1850; c) A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12689–12703; d) D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. de Graaf, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, *J. Catal.* **2003**, *216*, 178–191.

[7] F. Vila, J. J. Rehr, J. Kas, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 121404.

[8] D. E. Ramaker, J. de Graaf, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2001**, *203*, 7–17.

[9] a) A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. Low, S. R. Bare, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1642–1645; b) P. Glatzel, J. Singh, K. O. Kvashnina, J. A. van Bokhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2555–2557.

[10] a) A. I. Frenkel, M. W. Small, J. G. Smith, R. G. Nuzzo, K. O. Kvashnina, M. Tromp, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23286–23294; b) H. Mistry, F. Behafarid, S. R. Bare, B. Roldan Cuenya, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 348–352.

[11] O. Bunău, Y. Joly, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 345501.

[12] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.

[13] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Catal.* **2010**, *272*, 275–286.

[14] a) C. H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2010**, *274*, 99–110; b) S. D. Kelly, M. E. Charochak, N. Blackwell, S. R. Bare, *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *10*, 430.

[15] a) M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5; b) M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.

[16] M. Tromp, J. A. van Bokhoven, O. V. Safonova, F. M. F. De Groot, J. Evans, P. Glatzel, *AIP Conf. Proc.* **2007**, *882*, 651–653.

[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] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1346–1357.

 © 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Angewandte Chemie
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Supporting Information

© Wiley-VCH 2014

69451 Weinheim, Germany

Monitoring Morphology and Hydrogen Coverage of Nanometric Pt/γ-Al_2O_3 Particles by In Situ HERFD–XANES and Quantum Simulations**

Agnes Gorczyca, Virginie Moizan, Celine Chizallet,* Olivier Proux, William Del Net, Eric Lahera, Jean-Louis Hazemann, Pascal Raybaud, and Yves Joly**

anie_201403585_sm_miscellaneous_information.pdf

Supporting information

S1. Catalyst preparation

The Pt/Al_2O_3 catalyst was prepared by wet impregnation of γ-Al_2O_3 (BET surface equal to $200m^2.g^{-1}$) with a solution of H_2PtCl_6 (concentration adjusted to reach 0.3wt% Pt[1]). It was then calcined 2h at 520°C under dry air ($1L.h^{-1}.g^{-1}$) and dechlorinated by a wet air flow (8000 $ppm.h^{-1}$ of water at 520°C). Finally, the catalyst was reduced under H_2 flow ($1L.g^{-1}.h^{-1}$) during two hours at 500°C. XAS experiments were performed using a static quartz capillary in situ cell[2]. The catalyst was transferred into the cell under inert atmosphere and a reduction treatment (2h at 500°C under 1 bar H_2) was done prior to other experiments.

S2. HERFD XANES experiments

The HERFD XANES spectra were recorded at the ESRF on the FAME beamline[3]. XANES data collection, a two-crystal Si (220) monochromator placed between two Rh-coated mirrors was used. The beam size on the sample was kept constant during an energy scan at around 300 x 200 µm (horizontal x vertical, FWHM). The crystal analyzer, set up with one spherically bent Ge (660) crystal (R=1000mm, d = 100mm), was tuned to the $L\alpha_1$ (L_3-M_5) fluorescence line at 9442 eV. The energy was calibrated to the first inflection point of a Pt metal foil and a the global crystal analyzer energy bandwidth was achieved at 1.3 eV (determined on the elastic scattering signal of a Pt metal foil around 9943 eV).

Figure S2 compares HERFD XANES spectra of Pt metal foil and Pt/Al_2O_3 catalyst recorded under different operating conditions. The low intensity of the post whiteline absorption features on the catalyst spectra compared with the bulk spectrum is consistent with the nanometric size of Pt particles. According to the temperature and $P(H_2)$ used to collect the catalyst data, we can observe either a shift of the whiteline or a shift of the XAS oscillations above 11578 eV. The XAS oscillations of Pt bulk and Pt nanoparticles are in phase only when the Pt/Al_2O_3 signal is recorded at room temperature under 1 bar of hydrogen (Figure S2.b). It indicates Pt-Pt distances should be similar in Pt bulk and the Pt particles when hydrogen is adsorbed on the nanoparticles, while they are shorter without hydrogen.[4] The whiteline shift, linked to the hydrogen coverage increase, reflects the partial loss of the metallic nature of Pt nanoparticles and their conversion into a hydride phase.[4]

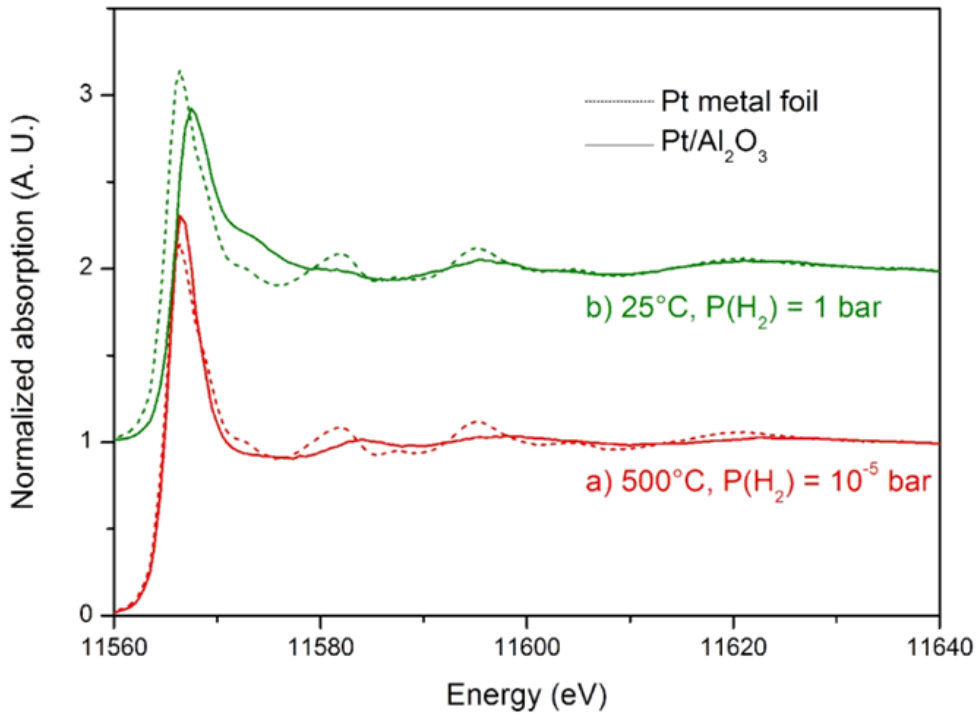


Figure S2: Pt-L_3 edge HERFD XANES spectra of Pt metal foil (dashed line) and Pt/Al_2O_3 (plain line) at 500°C under vacuum (a) and at 25°C under $P(H_2)$ = 1 bar (b).

S3. HAADF-STEM observation

The reduced catalyst sample was grinded, suspended in ethanol and sonicated. A drop of the resulting suspension was deposited on a copper grid coated with a holey-carbon film, and the alcohol was evaporated. HAADF-STEM (High angle annular dark field – scanning transmission electron microscopy) experiments were performed on a STEM/TEM JEOL 2100F microscope operating at 200 kV with a spot size of 0.5 nm. This allowed estimating the Pt particles size range on the reduced catalysts. This catalyst shows a narrow particle size distribution between 0.5 nm and 1 nm.

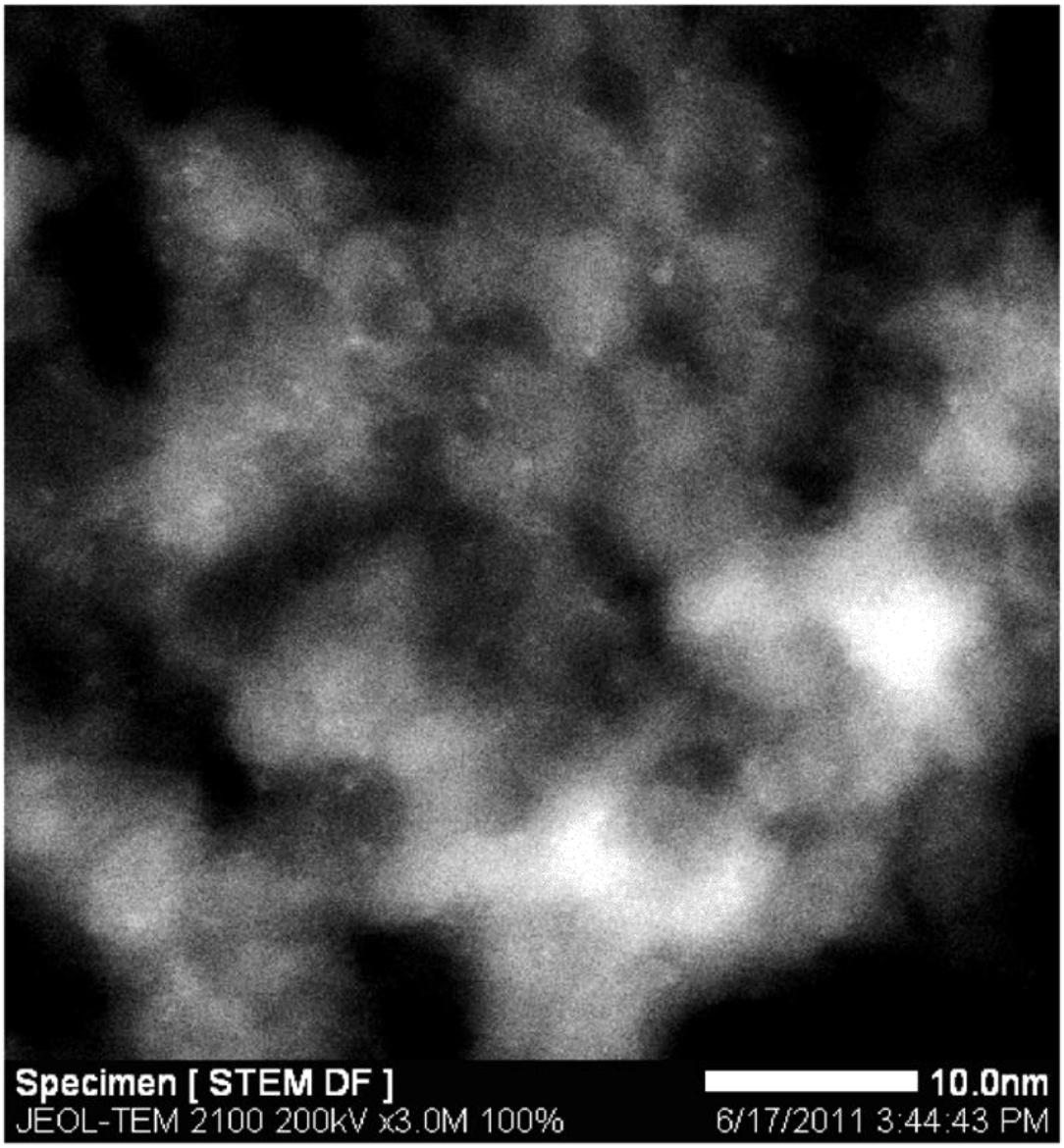


Figure S3: Selected HAADF-STEM image of the reduced catalyst.

S4. Thermodynamic diagrams for hydrogen adsorption on $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ system

The original results concerning the (110) surface of γ–alumina are obtained in the present study, while those reported on the (100) surface are extracted from our previous published work.[4] On the (110) surface the hydroxylated coverage has been chosen at 8.8 OH/nm^2. It is a convenient average of hydroxylation between 300 and 800 K.[5] According to Figures S4.1 and S4.2, almost the same hydrogen coverage is calculated on the two alumina surfaces in given thermodynamic conditions. We can also observe a reconstruction into a cuboctahedral morphology on the (110) face. But at lower hydrogen coverage, the cluster on the (110) surface have a more 3D morphology than the cluster on the (100) face which are more biplanar.

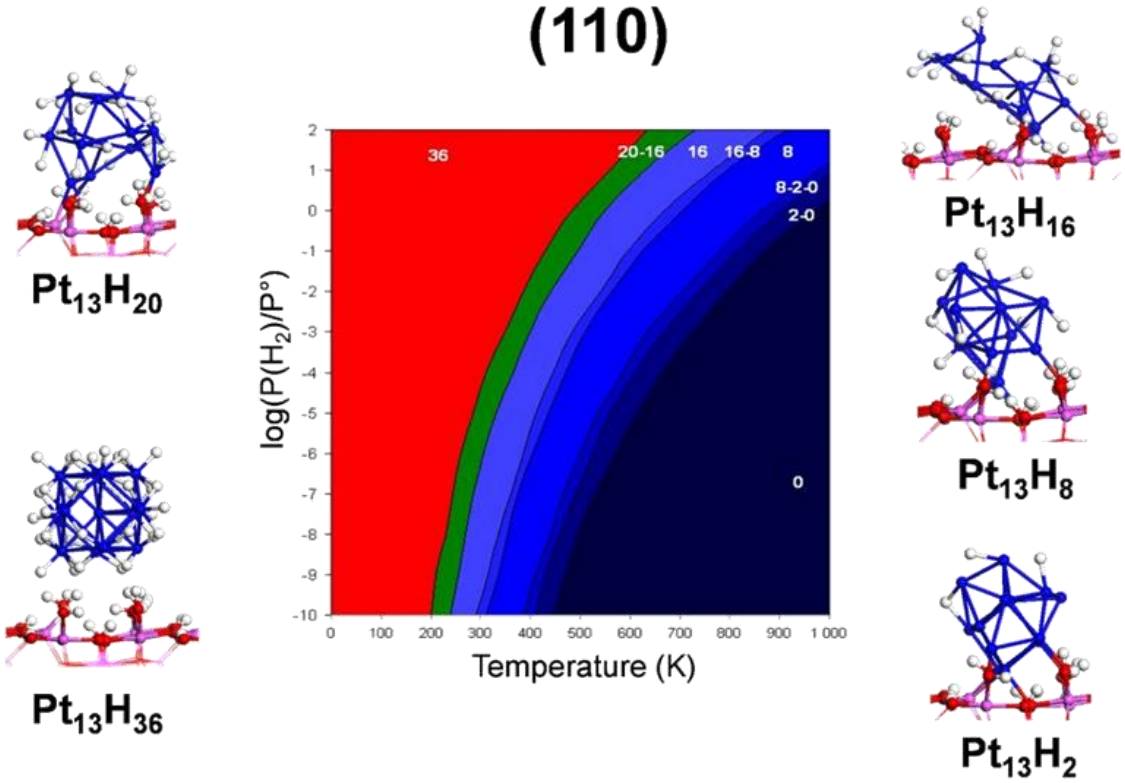


Figure S4.1: Calculated thermodynamic diagram depicting the most stable hydrogen coverage of $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3(110)$ as a function of temperature and partial hydrogen pressure. The number of hydrogen per cluster is given in the corresponding zones. The green zone corresponds to a reconstruction zone. The morphology of the cluster is more pyramidal in the blue zone and cuboctahedral in the red zone. All systems within a $\Delta_r G$ (see later, section S7.1) difference of 10 kJ.mol^{-1} are indicated in a given zone.

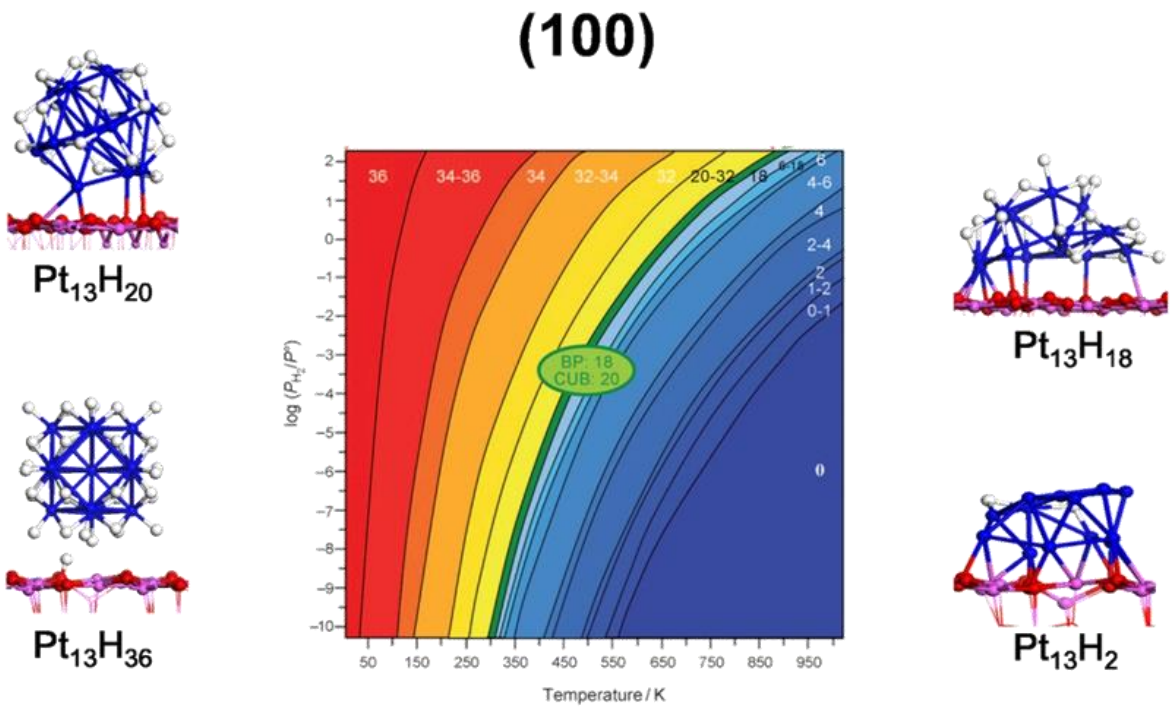


Figure S4.2: Calculated thermodynamic diagram depicting the most stable hydrogen coverage of $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ as a function of temperature and partial hydrogen pressure according to [4]. The number of hydrogen per cluster is given in the corresponding zones. The green zone corresponds to a reconstruction zone. The morphology of the cluster is more biplanar in the blue zone and cuboctahedral in the red zone. All systems within a ΔrG difference of $10 kJ.mol^{-1}$ are indicated in a given zone.

S5. Stability of the clusters on different γ-alumina surfaces

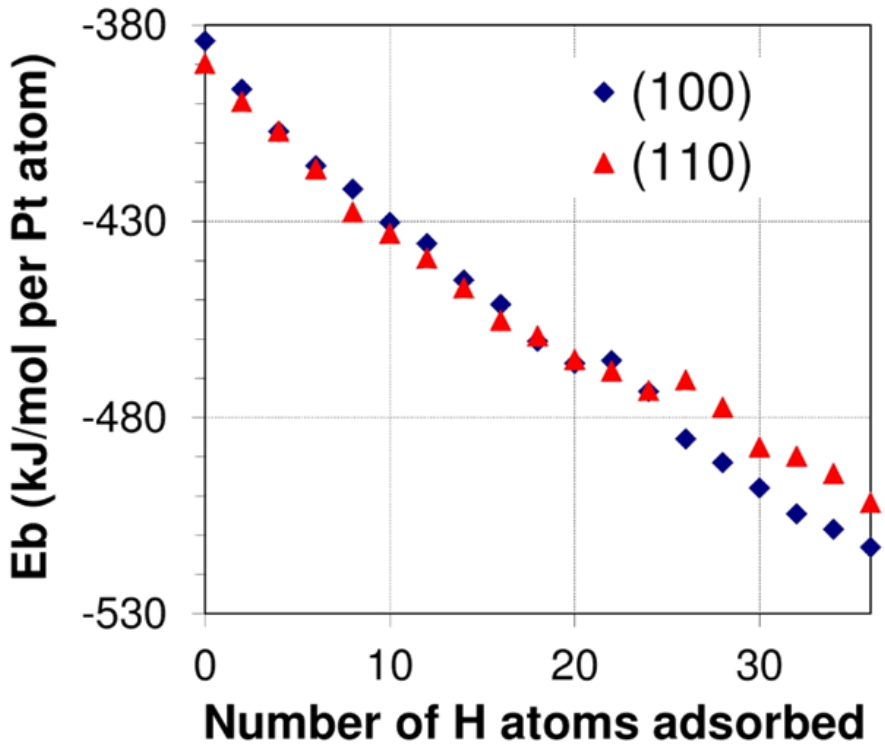


Figure S5: Binding energies for $Pt_{13}H_n$ clusters supported on γ-alumina (100) face and (110) face.

Calculations of binding energies are given by the following equation :

$$E_b = \{E(Pt_{13}H_n/Al_2O_3) - E(Al_2O_3) - 13 \cdot E(Pt) - n/2 \cdot E(H_2)\}/13$$

The stability of the clusters are almost equivalent for hydrogen coverages up to 20H per cluster. When there are more than 20H adsorbed on the cluster, a saturation of the cluster is observed and the cluster become more distant from the support. This phenomenon decreases the stability of the clusters on the support. This is even more important on the (110) surface, which can tentatively be assigned to the lower electrostatic field at the surrounding of a hydrated surface where all Al atoms are saturated, with regards to a dehydrated surface where Al_V atoms are exposed.

S6. Simulated XANES spectra including the contribution of both (100) and (110) alumina facets

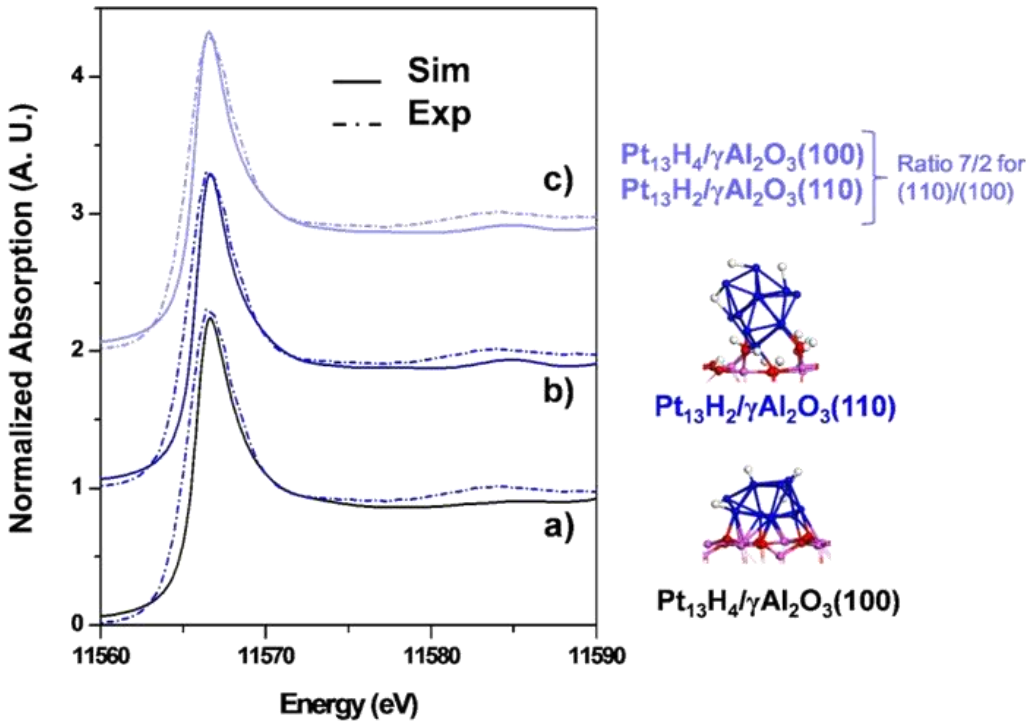


Figure S6: Pt-L_3 edge HERFD XANES spectra of Pt/Al_2O_3 at 500°C under vacuum (dashed line) and simulated XANES spectra (plain line) of models elaborated on (100) face (a), on (110) face (b) and a linear combination of these two models using the ratio (110)/(100) = 7/2 (c).

Taken independently, models of supported clusters on the (100) and (110) surfaces provide the best fit with 4 and 2 adsorbed hydrogen atoms respectively (Figure S6. a) and b)). The simulated spectrum for the $Pt_{13}H_2/\gamma\text{-}Al_2O_3(110)$ system is obviously closer to the experimental spectra especially for the bump at 11583 eV. Thus, we need to take into account the models on the two main alumina faces and combine linearly their simulated spectra in respect with the (110)/(100) face ratio of 7/2 (Figure S6-c)). The linear combination improves slightly the agreement between simulated and experimental spectra. This suggests the coexistence of two morphologies of particles, each one being stable on a different face of alumina.

S7. Computational methods

S7. Computational methods

S7.1. DFT modeling

Periodic DFT calculations were carried out with the PBE[6] exchange-correlation functional, and an expansion of one-electron states on a plane-wave basis set, as implemented in VASP 5.[7,8][9] Spin polarization was included, with the interpolation formula of Vosko, Wilk, and Nusair.[10] The PAW[11] method was used to describe the core and valence electron interactions, with a planewave cutoff 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 16.14x16.79 $Å^2$ 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 0.02 eV. Velocity-scaled molecular dynamics at 800K were used to optimize the adsorption sites configurations of hydrogen atoms. The thermodynamic model used for establishing the relative stability of $Pt_{13}H_n/\gamma\text{-}Al_2O_3$ as a function of the temperature and $P(H_2)$ is given by the following equations :

$$\Delta_r G = \frac{n}{2}\Delta_{ads}U - \frac{n}{2}\left(\mu_{H_2} - h_{H_2}^{0K} + RT\ln\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)$$

$$\frac{n}{2}\Delta_{ads}U = U_{Pt_{10}Sn_3H_n/Al_2O_3}^{0K} - U_{Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3}^{0K} - \frac{n}{2}E_{H_2}^{0K}$$

$\Delta_{ads}U$ is the average adsorption energy of n H atoms, μ_{H_2} is the H_2 chemical potential, and $h_{H_2}^{0K}$ is the H_2 molar enthalpy at 0K. The typical uncertainty on the transition temperature obtained by this method is of the order of 100K.

S7.2. XANES calculation

The XANES spectra were simulated with the FDMNES program.[12] The code works in the direct space and calculates the electronic structure and hence the X ray absorption for all atoms located inside a sphere of a defined radius. This sphere must of course contain all the Pt atoms of the cluster, but also the H atoms and a significant part of the support. In practice, a calculation radius of 6 Å is sufficient. The origin of the cluster is fixed to the center of gravity of the platinum atoms. Due to a lot of unknown parameters and the low symmetry of the system, the muffin tin approximation of the potential is chosen here. Indeed, finite difference method increases the calculation costs and cannot bring more information on the systems studied here. The muffin-tin radius is an important parameter in this calculation. All atoms having different chemical environments, their radius is not necessarily the same. For consistency, they were set to average values of 1.47 Å for Pt atoms, 1 Å for Al, and O atoms and 0.5 Å for hydrogen atoms. Similarly, the interstitial potential, the second important parameter of the "muffin tin" is set at -11.45 eV. Platinum is a heavy atom, relativistic effects and in particular the spin-orbit are considered. Indeed, it is responsible for the difference in shape of the spectra at Pt L_2 and L_3 edges. The convolution parameters are set to reach the

best fit to the experimental spectra. The core level width is fixed at 1.5 eV which is close to the experimental resolution. The Fermi level Energy is chosen to fit the whiteline intensity.

References

[1] A. Jahel, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, P. Raybaud, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, P. Avenier, S. Lacombe, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10073 – 10083.

[2] P. Norby, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5215–5221.

[3] O. Proux, V. Nassif, A. Prat, O. Ulrich, E. Lahera, X. Biquard, J. J. Menthonnex, J. L. Hazemann, *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 59–68.

[4] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 200–207.

[5] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.

[6] J. P. Perdrew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[7] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.

[8] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.

[9] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.

[10] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.

[11] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.

[12] O. Bunau, Y. Joly, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*.

III.3. Effet de la taille des particules métalliques sur la signature XANES des systèmes Pt/γ-Al_2O_3

III.3.1. Introduction

Les catalyseurs de reforming sont constitués de nanoparticules à base de platine supportées sur alumine gamma. Comme présenté dans le paragraphe II.2, la distribution de taille obtenue par STEM-HAADF nous donne une taille moyenne de particule de 0,8 nm et une distribution relativement étroite. Il est difficile d'obtenir une taille minimum de particule de par la résolution du microscope. Il est donc possible que de très petites particules soient tout de même présentes. La taille maximale se trouve autour de 1,1 nm. Dans le chapitre précédent, nous avons travaillé sur des particules de 13 atomes dont le diamètre correspond à la taille moyenne des agrégats métalliques des catalyseurs étudiés. Par contre la distribution en taille n'a pas été prise en compte.

Cependant, la taille des particules joue un rôle important sur les propriétés catalytiques du système.[3–7] L'impact de la taille des particules, de l'atome isolé au platine massif, sur les propriétés catalytiques a d'ailleurs été étudié par différentes techniques analytiques ainsi que par des calculs théoriques. Afin de prendre en compte différentes tailles de particules dans notre démarche, nous allons considérer des particules de taille supérieure et inférieure à celle des clusters de 13 atomes précédemment décrits. Nous allons ajouter une couronne de Pt à la particule à 13 atomes pour former le cuboctaèdre de taille supérieure, c'est-à-dire constitué de 55 atomes, et s'en servir comme point de départ pour l'étude des particules de taille plus importante. Cette augmentation de taille de particule s'accompagne bien sûr d'une diminution de la proportion d'atomes de Pt en surface. Pour les particules de taille plus petite, nous utiliserons comme point de départ les particules de moins de 5 atomes calculées par C. Mager-Maury [2] sur les deux faces de l'alumine. Une caractéristique de ces particules est que la quasi-totalité des atomes de platine est en liaison avec le support. Les particules de 13 atomes étudiées dans le paragraphe précédent sont constituées d'au moins deux couches superposées d'atomes de platine. Certains atomes de platine ne sont donc pas directement en liaison avec le support. Cette propriété structurelle des petites particules se distingue donc des agrégats de taille plus importante. Un effet sur le spectre XANES est donc attendu.

Il est important de noter que des particules de tailles différentes influencent le spectre XANES avec plus ou moins d'intensité, par un simple effet de nombre. En effet une particule de 55 atomes aura plus d'impact sur le spectre XANES qu'une particule de 5 atomes. Donc si les particules de petite

taille se retrouvent en même proportion que les particules de grande taille, ce sont les particules de grande taille qui détermineront la forme du spectre XANES. Les particules ne peuvent être dénombrées que par microscopie. Par contre si le spectre XANES se rapproche bien plus de celui d'un modèle de petite particule, il faudra en conclure que la proportion de petites particules sur le support est bien plus importante que celle de particules plus grosses.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à l'effet de la taille des particules associé à l'adsorption d'hydrogène sur les spectres XANES. Le but premier de cette étude est d'améliorer la correspondance entre expérience et simulations. La Figure III-13 rappelle les résultats obtenus à partir du modèle à 13 atomes, en pointant les possibilités d'améliorations. En effet, les spectres simulés, quelles que soient les conditions expérimentales étudiées, présentent toujours une absorption plus faible que le spectre expérimental vers 11583 eV. De plus la signature des spectres simulés après 11590 eV n'est pas en parfait accord avec l'expérience puisque le maximum d'absorption, en plus d'être supérieur sur les spectres simulés, est souvent décalé par rapport à l'expérience.

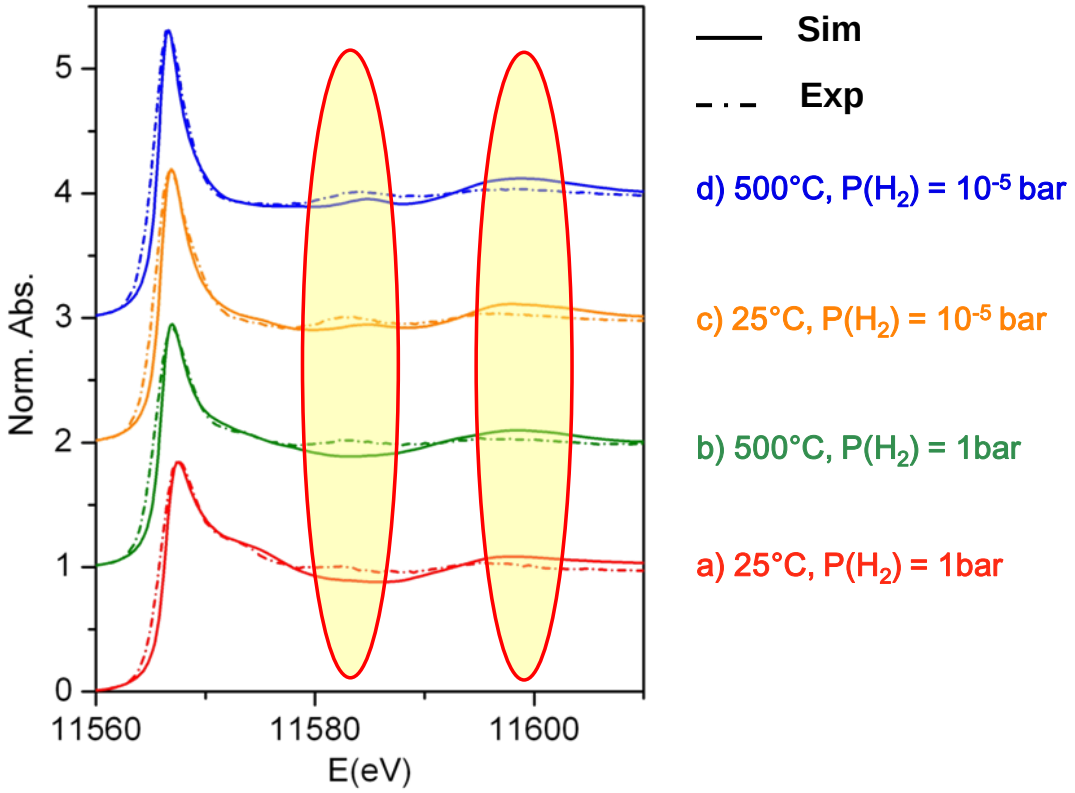


Figure III-13 : Meilleurs résultats obtenus précédemment entre spectres expérimentaux et simulés. Les plages à améliorer sont entourées et surlignées en jaune.

Dans un premier temps nous étudierons l'effet de particules comportant plus de 30 atomes sur les spectres XANES. Puis, nous étudierons l'effet des particules de moins de 5 atomes.

III.3.2. Particules $Pt_n/\gamma\text{-}Al_2O_3$, n > 30

III.3.2.1. Résultats préliminaires : Impact du platine massif

Après avoir remarqué la présence de particules de taille supérieure à 1nm sur le système étudié, et afin d'obtenir une meilleure description de ce système, l'étude se focalise à présent sur des modèles de particules de taille plus importante. Dans un premier temps, nous utilisons le spectre du platine massif comme première approximation de « grosses » particules, afin d'observer l'impact de l'augmentation de la taille des particules sur les spectres XANES. Nous avons alors réalisé une combinaison linéaire des meilleurs spectres obtenus dans le chapitre précédent avec le spectre de platine massif. La proportion de platine massif a été choisie de manière à avoir la meilleure correspondance avec l'expérience. Un exemple est montré Figure III-14. Toutefois, cette approche ne permet pas d'améliorer l'accord simulation/expérience de façon complète. De nouveaux modèles de particules de taille plus importante ont été élaborés, afin d'obtenir des spectres présentant plus de structures que pour les particules de 13 atomes mais moins que le platine massif.

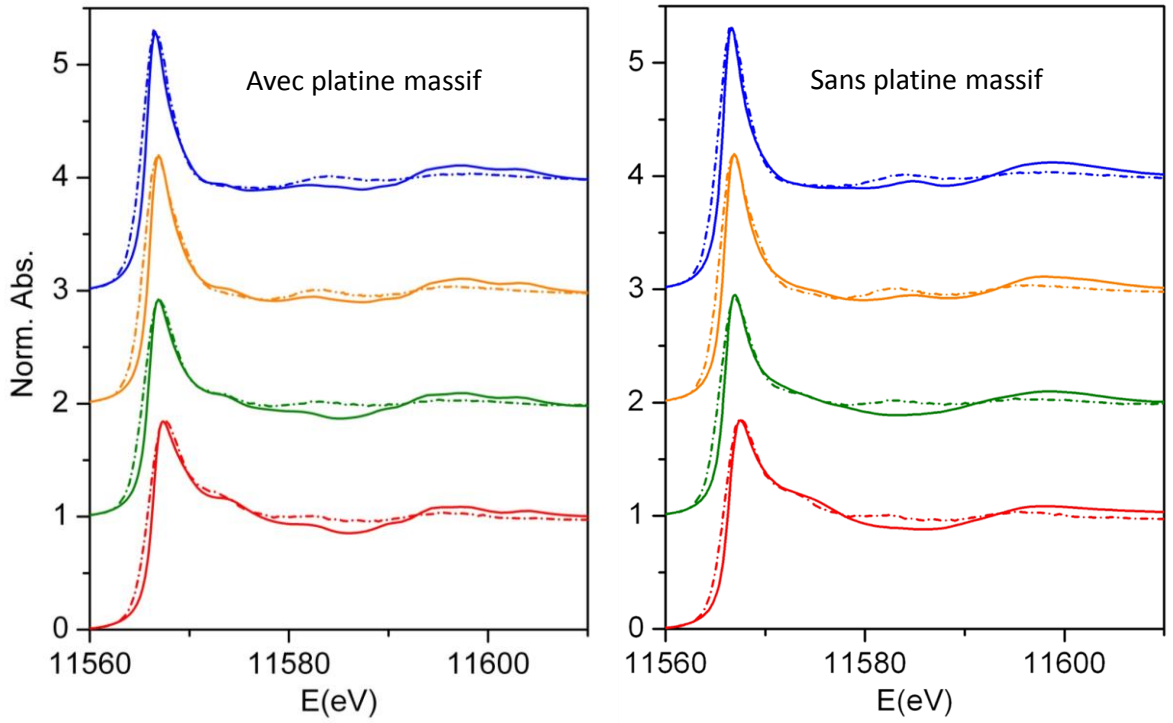


Figure III-14 : Combinaison linéaire des meilleurs résultats obtenus précédemment avec 13% de platine massif à gauche, comparée aux meilleurs résultats obtenus précédemment à droite. Les simulations sont en trait plein, les expériences en pointillés bleus pour 500°C sous vide ; orange pour 25°C sous vide ; vert pour 500°C sous 1 bar d'hydrogène ; rouge pour 25°C et sous 1 bar d'hydrogène.

III.3.2.2. Construction des modèles $Pt_{34}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Pt_{55}/\gamma\text{-}Al_2O_3$

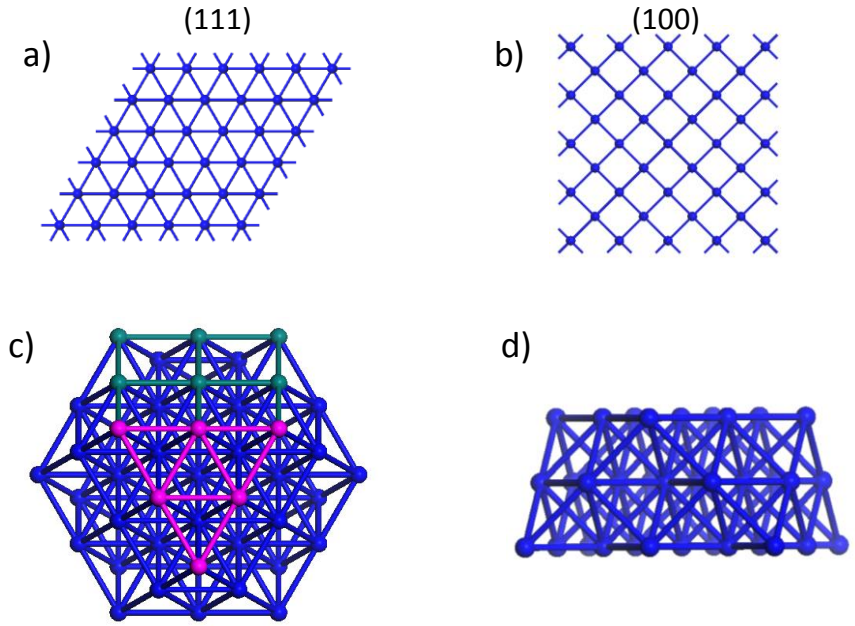


Figure III-15 : a) Première couche d'atomes de la face (111) du platine ; b) Première couche d'atomes de la face (100) du platine ; c) Cuboctaèdre de 55 atomes tronqué dans le platine massif, en rose un exemple de face (111), en vert un exemple de face (100) ; d) Cuboctaèdre tronqué de 34 atomes de platine.

Les modèles présentés dans cette partie ont été élaborés par optimisation de géométrie à partir d'agrégats de différentes tailles (55 et 34 atomes) découpés dans la structure du Pt massique. Ces agrégats de départ à partir du platine massif tronqué sont représentés sur la Figure III-15. Par rapport aux calculs présentés dans le paragraphe III.2., la boîte de calcul a été agrandie en hauteur pour prendre en compte l'augmentation de taille de particule et rester dans l'approximation de particules isolées. On travaille ici, pour les modèles d'agrégats supportés, sur des cellules de 16,71 x 16,78 x 30 $Å^3$. L'augmentation de la taille de cellule impactant considérablement le temps de calcul, nous n'avons pas réalisé de dynamiques moléculaires sur ces modèles. Cette étude préliminaire a été réalisée sur trois modèles de particules déposées uniquement sur la face (100) de l'alumine Gamma. Les trois modèles optimisés sont présentés sur la Figure III-16. Les deux premiers modèles sont des cuboctaèdres à 55 atomes (c'est-à-dire avec une sphère de coordination supplémentaire par rapport au modèle à 13 atomes) adsorbés sur la surface d'alumine par la face (100) du platine (nommé $Pt_{55}A$ sur la Figure III-16a)) pour le premier et par la face (111) du platine (nommé $Pt_{55}B$ sur la Figure III-16b)) pour le second. Le troisième modèle a été créé à partir d'un cuboctaèdre à 55 atomes tronqué (34 atomes nommé Pt_{34} sur la Figure III-16c)).

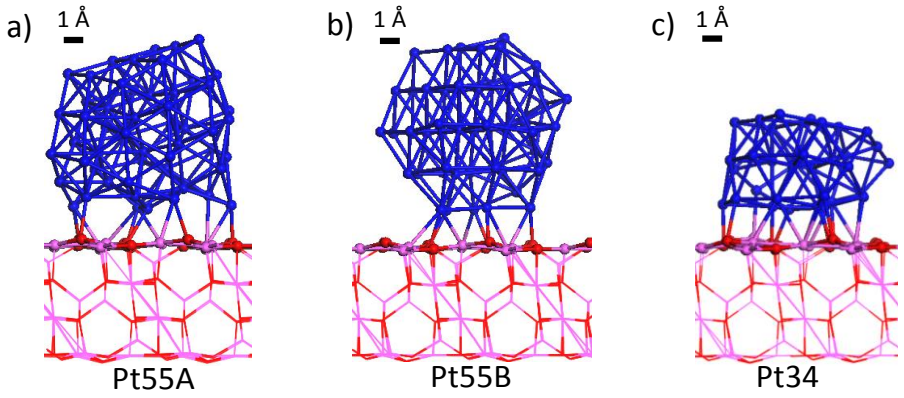


Figure III-16 : a) Agrégat optimisé $Pt_{55}A$; b) Agrégat optimisé $Pt_{55}B$; c) Agrégat optimisé Pt_{34}

III.3.2.3. Analyse structurale

Ces agrégats sont construits de telle manière que ceux comportant 55 atomes sont constitués de 5 couches superposées d'atomes de platine, alors que Pt_{34} ne présente que 3 couches superposées. Certains atomes sont donc beaucoup plus éloignés du support dans les agrégats de 55 atomes que dans l'agrégat de 34 atomes. De plus, on remarque que l'agrégat de 34 atomes présente plus de liaisons avec le support que $Pt_{55}A$ et lui-même plus que $Pt_{55}B$. Ces informations préliminaires sont consolidées par le Tableau III-2 reportant les énergies d'interaction métal-support calculées d'après le cycle de Born Haber (présenté au Chapitre II, paragraphe II.3.2.6 et sur la Figure II-13). Effectivement l'agrégat $Pt_{55}A$ est plus en interaction avec le support que l'agrégat $Pt_{55}B$, mais cette interaction demeure toutefois plus faible que celle des agrégats Pt_{13}. L'agrégat de 34 atomes présente une bien plus forte énergie d'intéraction avec le support ce qui dénote une stabilité importante de cette particule sur le support.

	$E_{int}^{Pt_n/Al_2O_3}$
Pt55A	-6,9 eV
Pt55B	-6,1 eV
Pt34	-24,0 eV
Pt13	-8,16 eV

Tableau III-2: Energies d'interaction métal-support en fonction du type d'agrégat

La Figure III-17 présente l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de platine par particule. Les énergies correspondant aux particules de 1 à 13 atomes ont été extraites de la référence [2]. Cette courbe confirme la tendance déjà observée dans les travaux précédents, selon laquelle plus la taille de la particule augmente, plus l'énergie de liaison est importante. Ceci illustre bien la tendance des particules à fritter. Ce graphique reporte aussi la différence de stabilité entre les deux morphologies

d'agrégats de 55 atomes. La morphologie A apparaît plus stable que la morphologie B. Cette stabilité est liée à la meilleure interaction avec le support de l'agrégat de morphologie A.

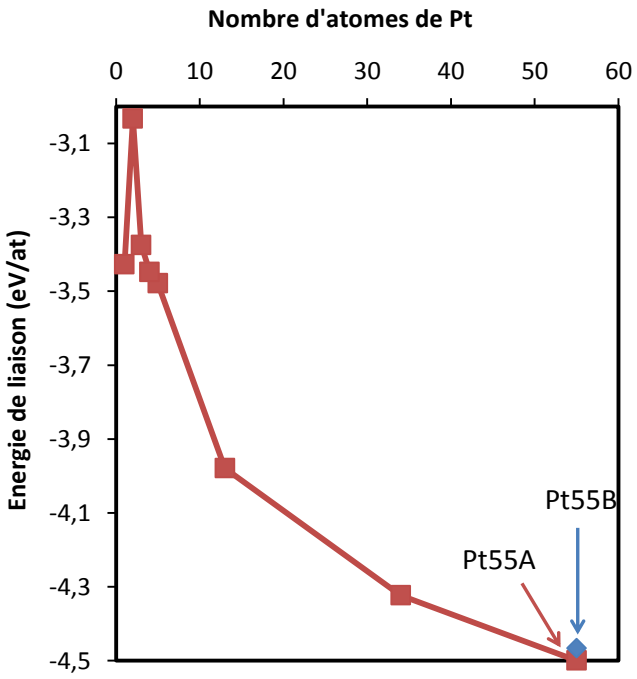


Figure III-17 : Energies de liaison des agrégats $Pt_n/Al_2O_3(100)$ en fonction de la taille de la particule.

Le Tableau III-3 compare les proportions d'atomes de surface et d'atomes en contact avec le support pour différentes tailles et formes de particules. Sont considérés comme atomes de surface les atomes accessibles par un atome du milieu réactionnel (comme l'hydrogène). Ainsi, certains atomes de la particule en contact avec le support (ceux au centre de la face de la particule en contact avec le support) ne sont pas considérés comme des atomes de surface. Les particules de 34 et 55 atomes sont comparées ici à l'agrégat de 13 atomes qui correspond à l'agrégat le plus stable sur la surface (100) d'après la référence [2]. Chacune des particules présentant un rapport d'atomes de surface ou en contact avec le support différent, on s'attend à obtenir des différences sur les spectres XANES et sur la réactivité notamment vis-à-vis de l'adsorption d'hydrogène. Pour la suite, les spectres XANES simulés des systèmes $Pt_{55}A$ et $Pt_{55}B$ seront comparés, mais pour toutes les autres études, seul le système $Pt_{55}A$ sera pris en compte, sa stabilité étant plus grande.

	$Pt_{55}A$	$Pt_{55}B$	Pt_{34}	Pt_{13}
Pt support	11 (20%)	6 (11%)	12 (35%)	6 (46%)
Pt surface	41 (75%)	42 (76%)	26 (74%)	12 (92%)
Pt interne à la particule	13 (24%)	13(24%)	7 (21%)	0

Tableau III-3 : Nombre et proportion (entre parenthèse) des atomes de surface (présentant un site d'adsorption d'H), des atomes en contact avec le support et des atomes internes à la particule en fonction du type de particule étudié.

III.3.2.4. Adsorption d'hydrogène

Le taux de couverture en hydrogène est défini par le nombre d'atome d'hydrogène par atome de platine de surface : H:Pt.

L'adsorption d'hydrogène a donc été étudiée sur ces différentes géométries optimisées avec des taux de couverture en hydrogène H:Pt de 1:1 puis 2:1. En premier lieu, chacun des atomes d'hydrogène adsorbé a été placé en position ternaire. Après optimisation, les atomes d'hydrogènes se retrouvent quasiment tous en position pontée, comme le montre la Figure III-19. Ensuite, pour une couverture en hydrogène plus importante (H:Pt = 2:1), les atomes d'hydrogène ont tous été placés en position pontée. A première vue, la Figure III-18 nous montre que plus le taux d'adsorption d'hydrogène est élevé, plus la particule adopte une morphologie sphérique et s'éloigne du support. En effet, on remarque de moins en moins de liaisons entre les atomes de platine et les atomes du support (sur la figure, les liaisons sont représentées lorsque la distance est inférieure à 2,86 Å pour Pt-O et 2,98 Å pour Pt-Al).

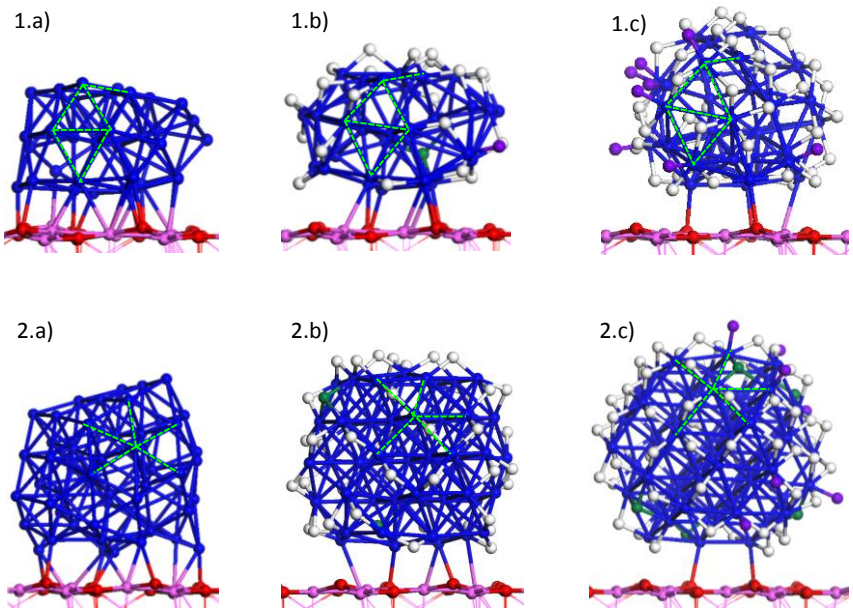


Figure III-18 : Modèles d'agrégats 1) de $Pt_{34}/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ et 2) de $Pt_{55}/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ avec a) H :Pt = 0, b) H :Pt = 1 et c) H :Pt = 2. En violet, les atomes d'hydrogène en position apicale, en vert les atomes d'hydrogène en position ternaire, en blanc les atomes d'hydrogène en position pontée. Les pointillés verts montrent les liaisons sélectionnés pour les calculs représentés Figure III-20.

La Figure III-19 donne plus de détails sur les sites d'adsorptions occupés par les atomes d'hydrogène en fonction du taux de recouvrement. On remarque que les atomes d'hydrogène adoptent le même comportement sur les particules de 34 et 55 atomes, à savoir une prédominance de l'occupation des sites pontés aux forts taux d'H. On observe cette même tendance sur les particules de 13 atomes à fort taux de recouvrement lorsque la particule a une morphologie cuboctaèdrique. On retrouve donc le même type d'adsorption sur des particules de morphologie cuboctaèdrique, quelle que soit la taille étudiée.

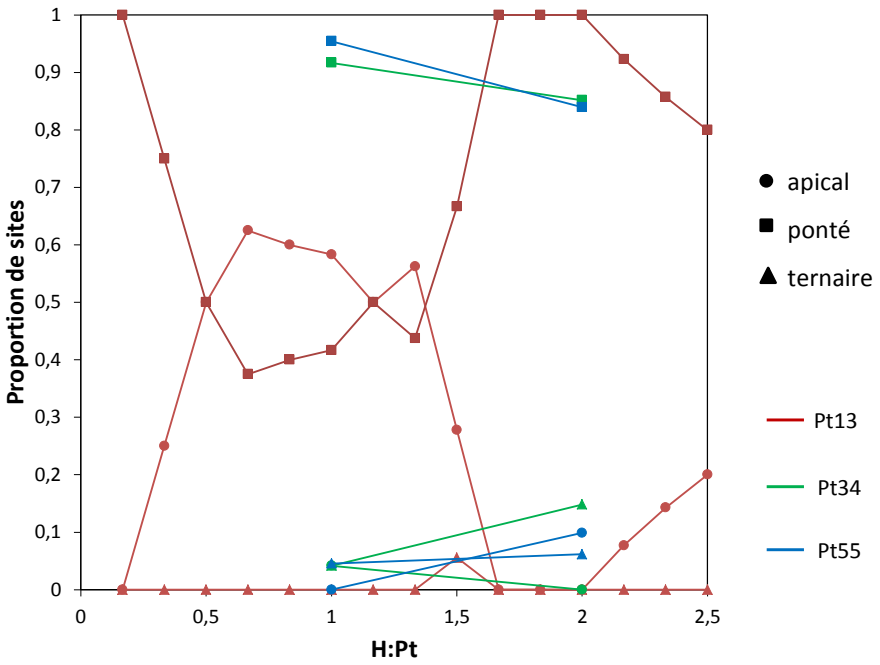


Figure III-19 : Proportion de sites d'adsorption de l'hydrogène en fonction du taux de recouvrement en hydrogène pour différentes tailles de particules supportées sur γ-Al_2O_3. Les données pour Pt_{13} sont tirées de la référence [1]

La Figure III-20 présente une première approche de l'évolution de la longueur des liaisons Pt-Pt en fonction du taux de recouvrement en hydrogène. Seules quelques liaisons, représentées sur la Figure III-18, ont été sélectionnées pour réaliser cette étude. On remarque bien que la longueur des liaisons augmente avec la quantité d'H adsorbés. Ce résultat confirme les observations faites sur la Figure III-18, et rejoint plusieurs études [8–13]. Cette élongation des liaisons Pt-Pt est due au partage d'électrons du Pt avec les H [13]. Cette figure met aussi en valeur la contraction des liaisons avec la diminution de la taille des particules [10,11].

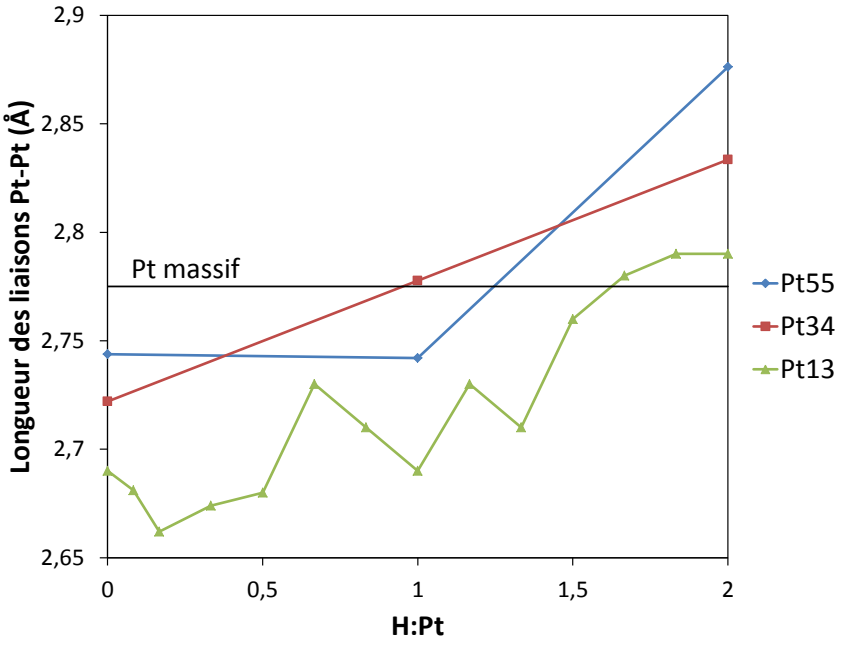


Figure III-20 : Evolution de la longueur des liaisons Pt-Pt en fonction du taux de couverture en hydrogène pour les agrégats de 13 [1], 34 et 55 atomes de Pt supportés sur γ-Al_2O_3(100)

L'énergie d'adsorption de l'hydrogène moyenne est calculée comme présenté au paragraphe II.4.2.6 du chapitre Méthodes. Elle est reportée par atome d'H adsorbé et comparée pour les différentes tailles de particules sur la Figure III-21. L'énergie d'adsorption diminue (en valeur absolue) de la même manière sur les grosses particules que sur Pt_{13} en passant d'un taux de recouvrement de 1 à 2. Par contre, l'adsorption est plus forte sur Pt_{13} que sur les plus grosses particules. De plus cette énergie est du même ordre de grandeur pour les particules de 55 ou 34 atomes de platine. Ces derniers résultats sont liés à la proportion d'atomes de surface de ces particules. Plus la proportion d'atomes de surface est importante, plus il est possible d'adsorber d'atomes d'hydrogène, plus l'énergie d'adsorption est grande. Le platine gagne des électrons du support [2]. Cet effet est accentué lorsque les particules sont plus petites, ce qui favorise l'adsorption d'H, car les atomes de Pt possèdent plus d'électrons à donner aux H. Les plus petites particules sont donc plus réactives que les grosses. Enfin, on remarque que l'énergie d'adsorption pour les agrégats de 34 et 55 atomes se situe entre les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces (111) et (100) du platine. Ces géométries de surface se retrouvent à la surface des agrégats, le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène sur ces agrégats ressemblerait à celui que l'on retrouve sur les surfaces étendues de Pt.

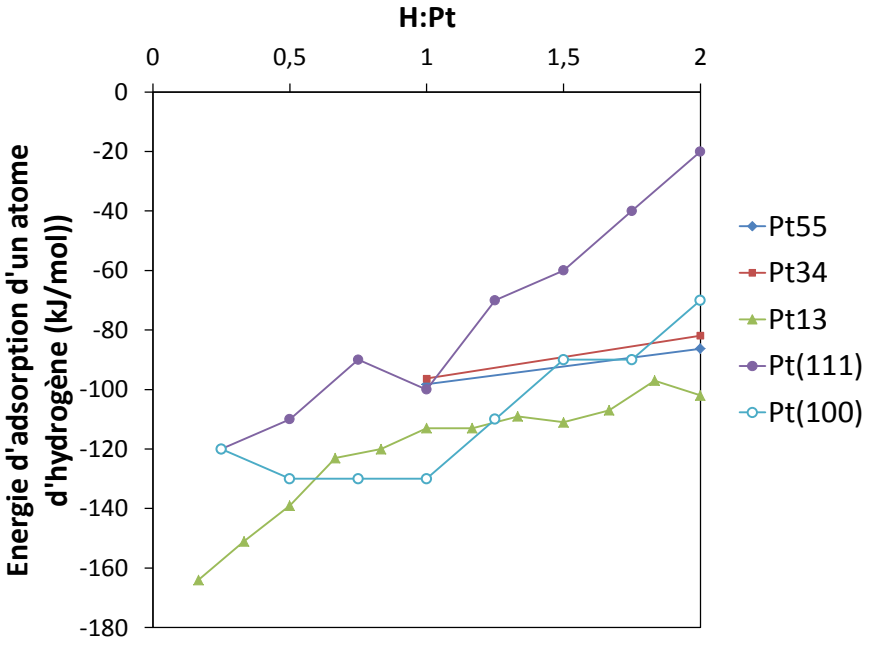


Figure III-21 : Evolution de l'énergie d'adsorption moyenne d'un atome d'hydrogène en fonction du taux de couverture pour les particules de 13, 34 et 55 atomes de platine supportées sur γ-Al_2O_3, comparées aux surfaces de Pt (111) et Pt(100) (résultats issus de [1]).

III.3.2.5. XANES

A partir de ces modèles de particules plus grosses, nous allons maintenant étudier les différences observables sur les spectres XANES. Les spectres simulés sont alors comparés à l'expérience afin d'améliorer la correspondance simulation-expérience obtenue dans la section III.2. de ce chapitre.

Sans hydrogène

La Figure III-22 compare les spectres XANES simulés pour ces différents modèles de grosses particules sans hydrogène avec le spectre du modèle d'agrégat de 13 atome supporté sur la surface (100) de l'alumine et avec le spectre expérimental enregistré à 500°C sous vide. En effet, dans ces conditions, le catalyseur est le moins hydrogéné possible. On remarque que les spectres de ces particules plus grosses sont légèrement plus structurés que le spectre moyen des particules à 13 atomes. On constate que les différences sont faibles entre les spectres des 3 modèles de grosses particules. Les raies blanches sont identiques, seule la position en énergie des oscillations après seuil varie d'un modèle à l'autre. Elles tendent à s'intensifier et à glisser vers la raie blanche lorsque le nombre d'atome de platine et/ou la symétrie de la particule augmentent. La simulation correspondant au modèle Pt_{55}A parait légèrement meilleure que celle correspondant au modèle Pt_{55}B. Le modèle A étant aussi plus stable théoriquement, pour les simulations suivantes, nous ne prendrons en compte que ce modèle.

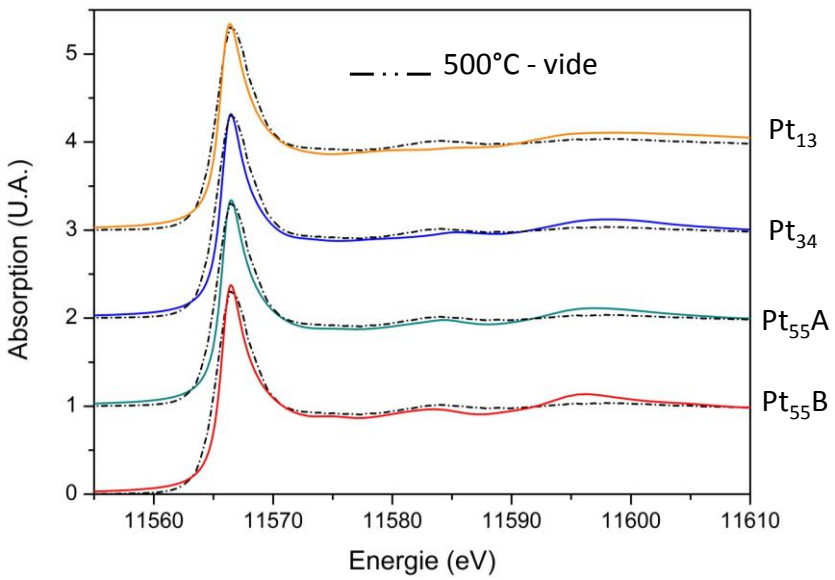


Figure III-22 : Simulations XANES de particules de tailles différentes supportées sur alumine Gamma (100) comparées au spectre expérimental enregistré à 500°C sous vide.

Avec hydrogène

L'attention est maintenant portée sur l'influence de l'adsorption d'hydrogène sur les spectres XANES correspondant à ces modèles.

La Figure III-23 représente les spectres XANES expérimentaux enregistrés aux différentes conditions de température et de pression d'hydrogène, comparés aux spectres simulés des particules de 34 et 55 atomes sans et avec hydrogène (taux de recouvrement de 1:1 et 2 :1), correspondant le mieux à l'expérience. Comme précédemment observé sur le modèle à 13 atomes, l'adsorption d'hydrogène a pour effet de diminuer la raie blanche et d'augmenter l'absorption à 11573 eV. Ces phénomènes sur les spectres XANES sont donc bien caractéristiques du taux de recouvrement en hydrogène, indépendamment de la taille des particules. On remarque aussi sur ces deux graphiques que les oscillations des spectres simulés au-delà de 11590 eV sont décalées vers les basses énergies lorsque le taux de recouvrement en hydrogène augmente. Ce comportement peut être interprété par une augmentation de la taille des liaisons Pt-Pt. Ce phénomène est déjà décrit dans différentes études. [8–13]

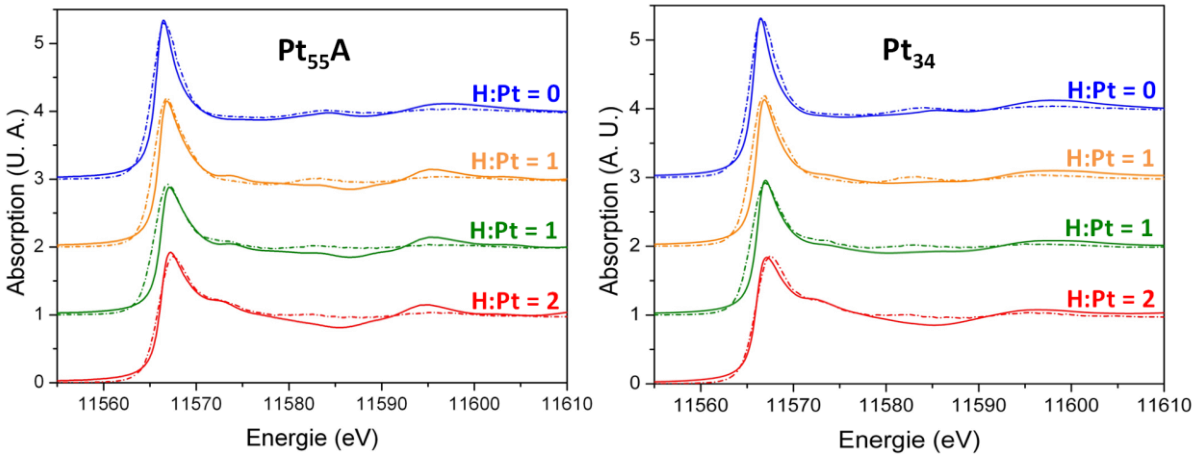


Figure III-23 : Spectres XANES expérimentaux (pointillés) enregistrés à 500°C sous vide (bleu) ; 25°C sous vide (orange) ; 500°C sous 1 bar d'hydrogène (vert) ; 25°C sous 1 bar d'hydrogène (rouge), comparés aux spectres simulés (traits pleins) des modèles de 55 atomes (gauche) et 34 atomes (droite) de platine supportés sur la face (100) de l'alumine Gamma avec différents taux de recouvrement en hydrogène.

On remarque aussi que les spectres simulés des particules de 55 atomes avec un taux de recouvrement en hydrogène de 1 présentent des structures plus prononcées que lorsque H : Pt est nul. Ceci est caractéristique d'une plus forte symétrie au sein de la particule. Enfin, les spectres simulés des particules de 34 et 55 atomes à fort taux de recouvrement sont très similaires. Cette observation peut être ramenée à la géométrie des particules qui tend vers une morphologie sphérique dans les deux cas. Ici, les spectres XANES simulés mettent bien en évidence leur dépendance à la morphologie des particules. De plus, le support a peu d'influence, car la plupart des atomes de platine ne sont pas en contact avec les atomes de support dans le cas de ces modèles.

Si on compare l'accord entre expérience et théorie en fonction de la taille de particule, il apparaît qu'il est amélioré, notamment par le modèle Pt_{55}, aux faibles taux d'hydrogène, mais un désaccord assez prononcé demeure en présence d'H. Ainsi, les différences subtiles dans les spectres simulés ne nous permettent pas de conclure catégoriquement sur la taille des particules représentées dans notre système.

Le système étant très dispersé, différentes tailles peuvent intervenir sur le spectre XANES. Nous allons donc nous intéresser maintenant aux particules de plus petites tailles.

III.3.3. Particules $Pt_n/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $n \leq 5$

Après l'étude de particules contenant plus de 13 atomes et de taille supérieure au nanomètre, nous allons nous intéresser à des particules plus petites. En effet, plusieurs études [2][14] théoriques et expérimentales reportent la présence ou la stabilité de particules de 1 à 5 atomes sur ce type de catalyseurs. D'ailleurs, une particule de 5 atomes suivant l'angle d'observation peut apparaître comme une particule d'un diamètre équivalent à une particule de 13 atomes, dont les atomes

s'organisent sur 2 à 3 couches. Il ne faut cependant pas oublier que des petites particules comportant peu d'atomes de platine (1 à 5), influenceront mois le spectre XANES que des particules comportant plus d'atomes de platine (30 à 50). Bien que les particules de petites tailles présentent souvent une plus forte activité catalytique[3][6][15], si leur proportion n'est pas suffisante, la spectroscopie XANES ne permettra pas de les caractériser.

III.3.3.1. Particules sans hydrogène

Les modèles utilisés dans ce paragraphe sont issus des travaux de C. Mager-Maury [2] présentés sur la Figure III-24.

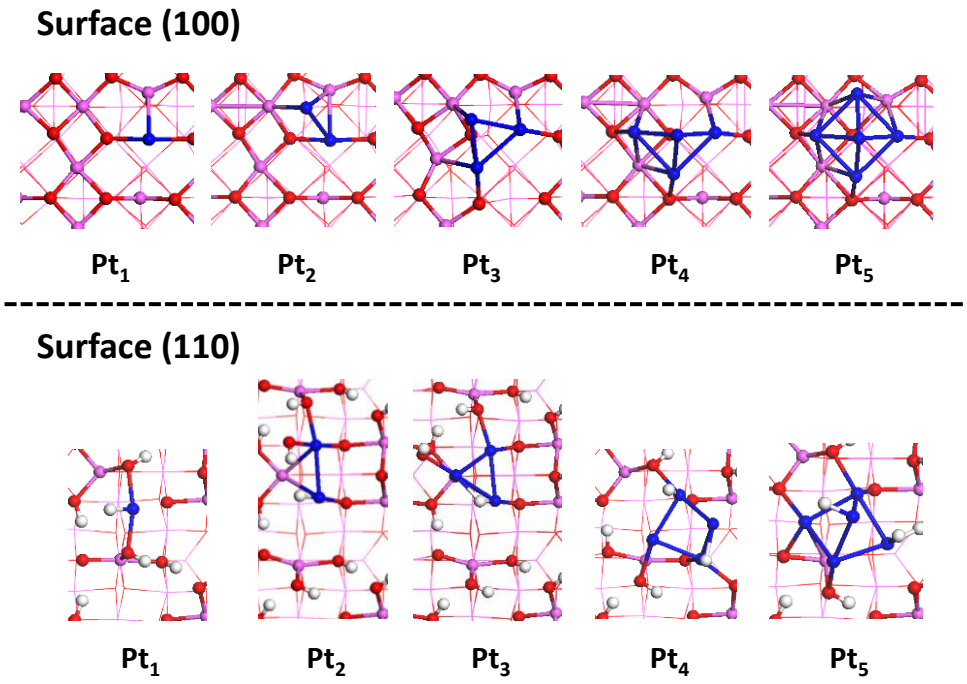


Figure III-24 : Vue de dessus des modèles de particules de 1 à 5 atomes supportées sur les surfaces d'alumine Gamma (100) et (110) issus du travail [2].

Les simulations de spectres XANES de ces modèles de particules de 1 à 5 atomes sur les différentes surfaces (100) et (110) de l'alumine Gamma, sont représentées sur la Figure III-25. La comparaison à l'expérience est faite à 500°C sous vide afin, dans un premier temps, d'éviter d'avoir à prendre en compte l'adsorption d'hydrogène sur les catalyseurs. On remarque que pour les toutes petites particules (1 ou 2 atomes), le spectre simulé présente un pic d'absorption à 11570 eV, qui est bien plus accentué sur la face (110). Il existe donc un rapport entre ce pic d'absorption et le lien fort que ces atomes entretiennent avec le support d'alumine. Ce pic n'étant pas présent sur le spectre expérimental, on peut alors conclure que ces très petites particules, même si elles existent peut-être sur le système étudié, n'influencent pas le spectre XANES.

De plus, on remarque sur les spectres simulés que plus la taille de particule augmente, plus la raie blanche se décale vers les hautes énergies. Ceci est caractéristique d'un appauvrissement en électrons des atomes de Pt avec l'augmentation de la taille des particules. Ce résultat se retrouve dans différentes études théoriques [2,16].

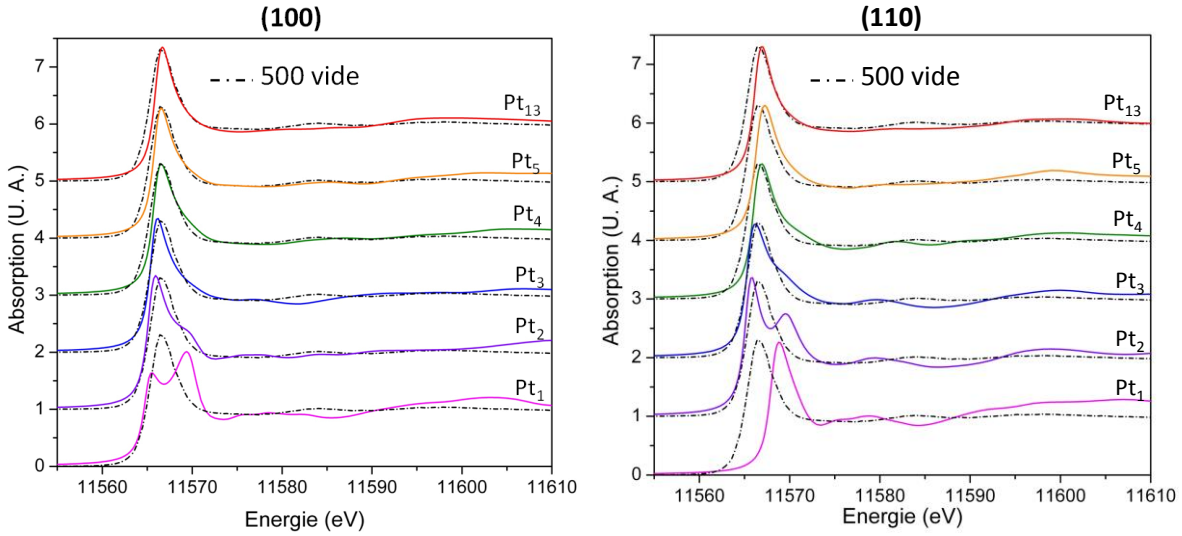


Figure III-25 : Spectres simulés des particules de 1 à 5 et 13 atomes de Pt supportés sur alumine Gamma (100) à gauche et (110) à droite comparés au spectre expérimental enregistré à 500°C sous vide.

Lorsque l'on compare ces simulations au spectre expérimental, on constate que la correspondance entre les oscillations après la raie blanche est mauvaise à part pour les modèles Pt_4 et Pt_5 sur la face (100). En effet, on observe une augmentation de l'absorption à 11583 eV ce qui améliore l'accord avec l'expérience par rapport aux modèles à 13 atomes. L'absorption est malgré tout un peu trop faible dans cette région. De plus, au-delà de 11600 eV, les spectres simulés pour ces modèles de 4 et 5 atomes s'éloignent du spectre expérimental.

III.3.3.2. Adsorption d'hydrogène

Les spectres XANES simulés pour des particules de 4 et 5 atomes ne différant pas beaucoup les uns des autres, l'influence de l'adsorption d'hydrogène sur les petites particules a été évaluée sur le modèle à 5 atomes. Ces modèles hydrogénés de particules sont calculés uniquement sur la surface (100) de l'alumine car ce sont ceux qui correspondent le mieux au spectre expérimental. Des dynamiques moléculaires ont été réalisées à 1000K avec les atomes de Pt et d'hydrogène mobiles afin de mieux observer les changements de morphologie de la particule s'ils ont lieu. Tous les autres paramètres sont restés identiques aux autres dynamiques réalisées dans ce travail de thèse. Les géométries les plus stables obtenues après dynamique moléculaire ont subi une trempe à 0K afin de comparer les différentes énergies.

Modèles

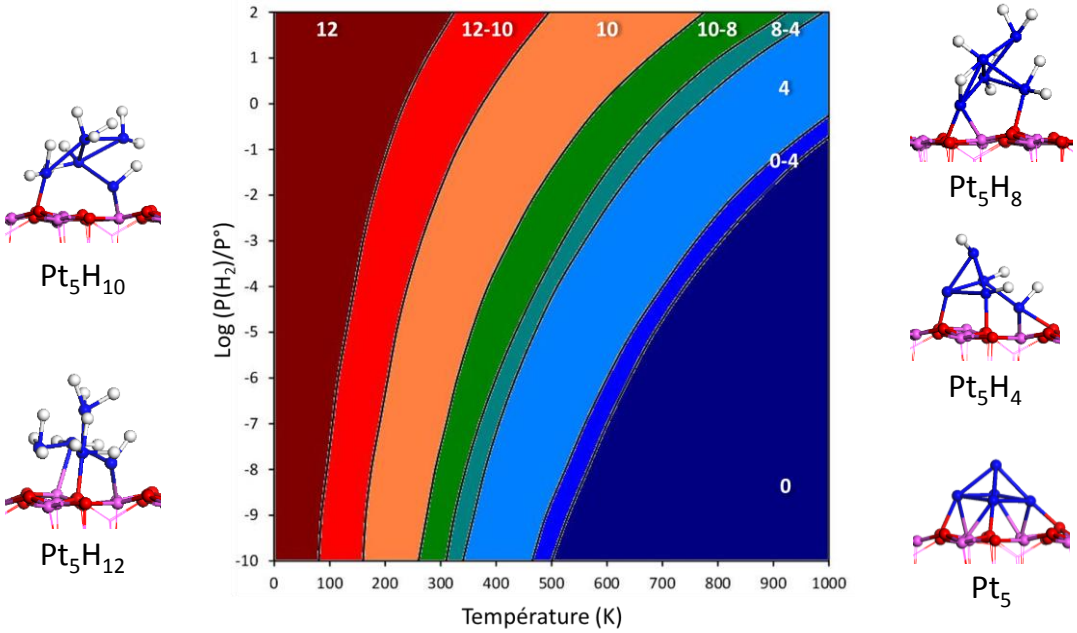


Figure III-26 : Diagramme thermodynamique décrivant les couvertures en hydrogène les plus stables en fonction de la température et de la pression d'hydrogène (le nombre d'atomes d'hydrogène par agrégat est donné en blanc dans les zones correspondantes) pour $Pt_5/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (100). Tous les systèmes ayant une différence de $\Delta_r G$ inférieure à 10kJ.mol^{-1} sont représentés dans la même zone.

La Figure III-26 reporte la stabilité relative des différentes morphologies obtenues après adsorption d'hydrogène en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrogène. Ce diagramme nous apprend que les particules de 5 atomes ont la possibilité d'adsorber moins d'atomes d'hydrogène que les particules de 13 atomes ([1] ou Figure S4.2 du paragraphe III.2. [17]). Il parait évident que moins d'atomes d'H puissent s'adsorber sur moins d'atomes de Pt. Mais, le taux de recouvrement (maximum 2,4 pour Pt_5 et 3 pour Pt_{13}) est lui aussi plus faible sur ces petites particules que sur les agrégats de 13 atomes. Ceci est certainement dû à la forte influence des atomes du support sur les atomes de Pt des particules de 5 atomes métalliques.

Sur la Figure III-27, on remarque qu'en présence d'hydrogène, les distances Pt-Pt augmentent. Ce résultat est caractéristique de la présence d'hydrogène quelle que soit la taille de la particule. Les distances Pt-Pt sur les agrégats de 5 atomes de Pt sont globalement plus petites que les distances observées sur les agrégats de 13 atomes. Ceci confirme le fait que plus les particules sont petites, plus les liaisons sont contractées. Il est intéressant de remarquer que la première molécule d'H_2 adsorbée contracte les distances Pt-Pt sur l'agrégat de 5 atomes de Pt. Les atomes de Pt des petites particules échangent plus d'électrons avec le support. L'adsorption de la première molécule d'H_2 crée un effet contraire sur la morphologie liée à la structure électronique de l'agrégat que l'adsorption des molécules d'H_2 suivantes. Au-delà de 10 atomes d'H adsorbés sur l'agrégat de platine, on observe une désorption rapide d'une molécule d'H_2 au cours de la dynamique.

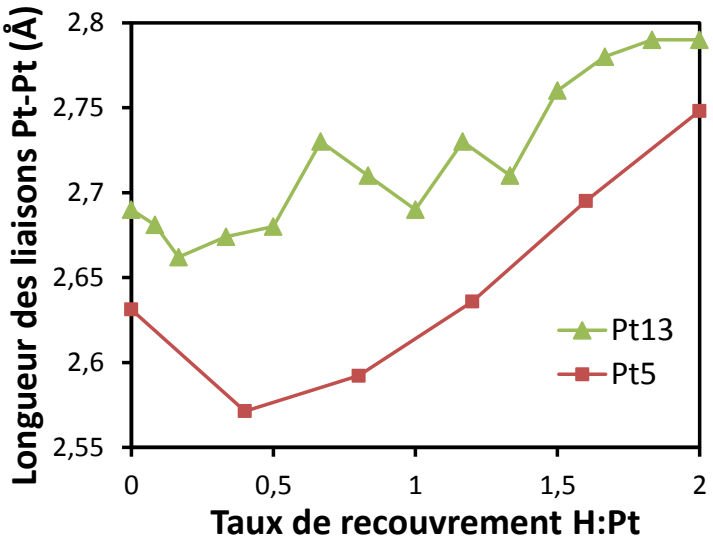


Figure III-27 : Moyenne des distances Pt-Pt inférieures à 3Å pour les agrégats de 13 (vert issus de [1]) et 5 (rouge) Pt supportés sur alumine Gamma (100) en fonction du taux de couverture en hydrogène.

Afin de mieux comprendre la réactivité de ces petites particules, les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur ces agrégats de 5 atomes sont représentées sur la Figure III-28 a), et b). Elles y sont aussi comparées aux énergies d'adsorption de l'hydrogène sur l'agrégat de 13 atomes, ainsi que sur les surfaces étendues de Pt (111) et (100).

L'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur les agrégats de 5 atomes, lorsqu'on la reporte en fonction du nombre d'atomes d'H adsorbés (Figure III-28a)), est moins négative que l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur l'agrégat de 13 atomes. Pour une condition opératoire donnée, on s'attend donc à adsorber moins d'H sur les particules de 5 atomes que sur les particules de 13 atomes. Ceci est confirmé par le diagramme thermodynamique étudié précédemment (Figure III-26), et est lié au fait qu'un nombre d'atomes d'hydrogène donné correspond à un taux de recouvrement plus fort sur Pt_5 que sur Pt_{13}. En effet, si on reporte l'énergie moyenne d'adsorption en fonction du taux de recouvrement (Figure III-28b)), on remarque que celle-ci est plus négative (traduisant une interaction plus forte) pour les particules de 5 atomes que pour celles de 13 atomes. L'interaction est aussi plus forte, quel que soit le taux de recouvrement que sur les surfaces étendues de Pt (111) ou (100). Un atome de Pt d'une particule de 5 atomes, est donc plus réactif qu'un atome de Pt d'une particule de 13 atomes en moyenne.

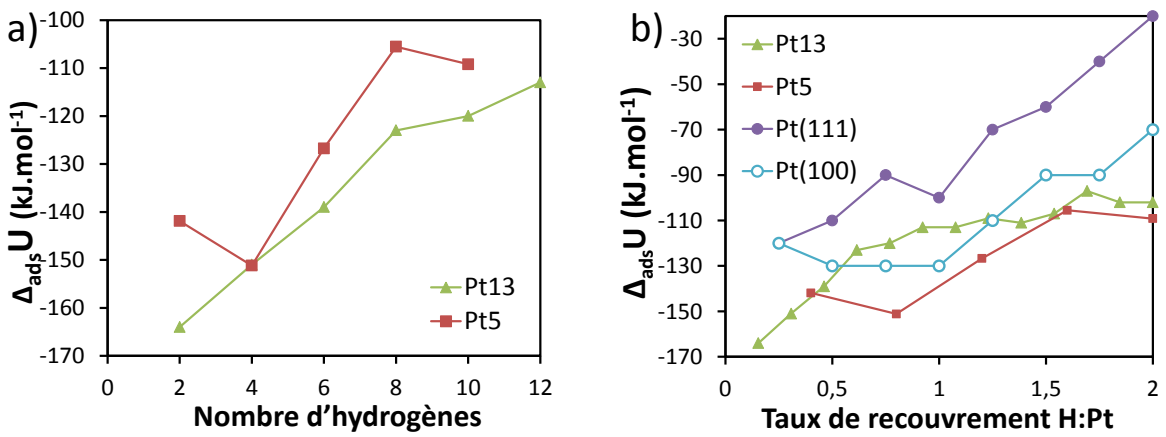


Figure III-28 : Energies d'adsorption moyennes ($\Delta_{ads}U$) en fonction du nombre d'hydrogène (a), et du taux de recouvrement (b) pour les particules de 13 et 5 atomes de Pt supportées sur la face (100) de l'alumine Gamma ainsi que pour les surfaces étendue (111) et (100) du Pt..

Les simulations XANES relatives à ces modèles sont comparées aux spectres expérimentaux dans le paragraphe suivant, afin d'évaluer la représentativité de ces systèmes de petite taille.

XANES

Tout d'abord, la Figure III-29 montre que des taux de recouvrement calculés les plus élevés en hydrogène ne sont pas présents. En effet, à partir de 10H par particule de 5 atomes, l'absorption juste après la raie blanche est beaucoup plus importante que sur le spectre expérimental. De plus, l'intensité de la raie blanche est beaucoup trop faible. Pour les particules de 13 atomes, nous avions aussi remarqué que des taux de recouvrement si élevés ne se retrouvaient pas sur les spectres XANES. Il est aussi intéressant de remarquer que c'est une raie blanche trop peu intense et une absorption à 11575 eV trop forte qui permet d'exclure la présence de taux de recouvrement en hydrogène plus élevés, aussi bien pour les modèles de particules de 13 atomes que pour les particules de 5 atomes.

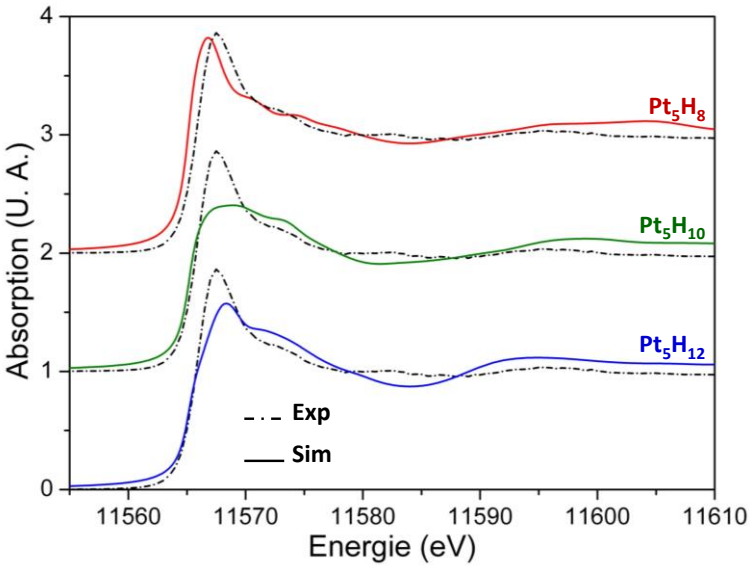


Figure III-29 : Simulations des spectres XANES correspondant aux modèles de particules de 5 Pt hydrogénés comparées au spectre expérimental enregistré à température ambiante et sous 1 bar de pression d'hydrogène.

La Figure III-30 représente les spectres simulés des modèles décrits dans le paragraphe précédent et présentant la meilleure correspondance avec les spectres expérimentaux. Cette dernière n'est pas significativement améliorée par rapport aux modèles de tailles supérieures (Figure III-30b)). Bien qu'une amélioration à 11583 eV soit observée pour les modèles de petites particules sans hydrogène, cette amélioration n'est pas vraiment visible pour les modèles avec hydrogène.

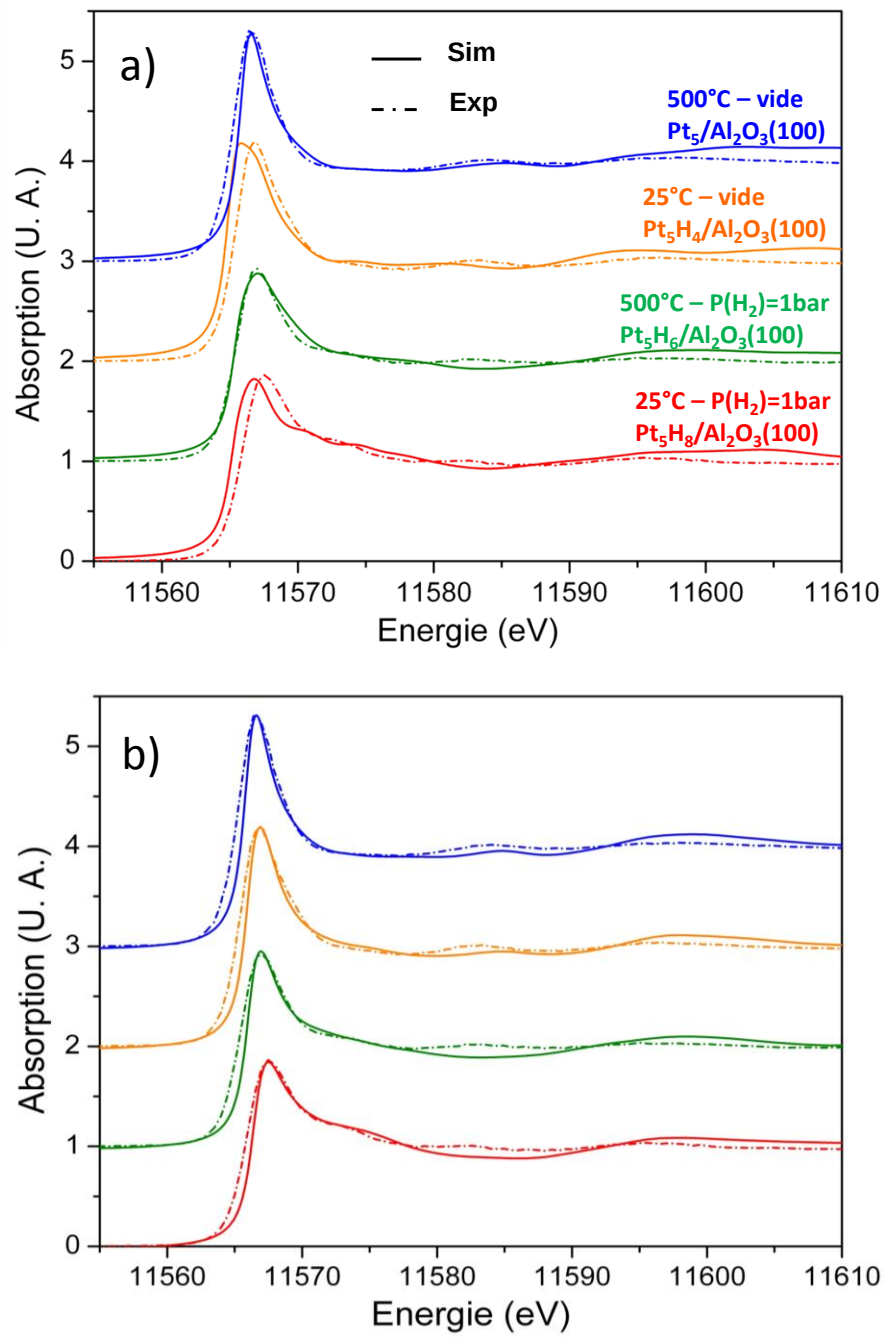


Figure III-30 : Meilleures correspondances entre les spectres simulés et expérimentaux pour des modèles de 5 Pt hydrogénés supportés sur alumine Gamma (100) (a) ; et pour les modèles de 13 atomes issus de l'étude précédente [17](b)

L'influence de l'hydrogène sur le spectre XANES se voit surtout au niveau de l'intensité de la raie blanche ainsi que sa largeur et l'augmentation de l'absorption vers 11575 eV. En se basant sur ces critères, les résultats obtenus sur les particules de 5 atomes correspondent aux résultats obtenus sur les particules de 13 atomes en termes de taux de recouvrement, comme le montre le Tableau III-4.

Conditions opératoires	Température ambiante $P(H_2)$=1bar	500°C $P(H_2)$=1bar	Température ambiante vide	500°C vide
H :Pt $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$	1,4	1,2	0,8	0,3
H :Pt $Pt_5/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$	1,6	1,2	0,8	0

Tableau III-4: Taux de recouvrement en hydrogène des particules de 13 et 5 atomes de Pt supportées sur $\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ pour les différentes conditions opératoires.

III.3.4. Apports de la microscopie électronique STEM-HAADF

La microscopie électronique STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy high-angle annular dark field) haute résolution (HR) utilise la correction des aberrations sphériques dues à la lentille du condenseur. Ces aberrations limitent en effet, la taille minimale de la sonde et donc la résolution des images. Cette correction d'aberrations permet aujourd'hui de distinguer un atome isolé, même sur des surfaces non idéales comme l'alumine gamma, support des catalyseurs utilisés dans cette étude. Les particules de platine se distinguent facilement grâce au contraste lié au numéro atomique comme en microscopie électronique classique. Cependant, il reste difficile de distinguer chaque atome de platine. En effet, la superposition des plaquettes d'alumine, ainsi que des atomes de platines, mais aussi la faible profondeur de champs nécessaire à la haute résolution, rendent l'interprétation des images plus complexe. Des informations complémentaires sont tout de mêmes tirées de ces images.

Grâce à une collaboration avec l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, AS. Gay et AL. Taleb (Direction Physique et Analyse, IFP Energies nouvelles) ont pu analyser les mêmes échantillons que ceux ayant fait l'objet des expériences XANES. Les conditions de l'expérience sont décrites au paragraphe 2 du chapitre Méthodes.

Grace à une taille de sonde de 0,11nm, nous avons obtenu une précision des mesures sur les images bien meilleure, ce qui est aisément observable en comparant la Figure III-31 b) et c). Un histogramme de la distribution de taille de particules peut ainsi être réalisé. Ces résultats sont donnés en Figure III-31 a). On obtient une taille moyenne de particule de 0,97nm, avec une taille minimum de 0,45 nm et une taille maximale de 1,60 nm. Cette taille maximale est légèrement supérieure à celle considérée dans le chapitre précédent.

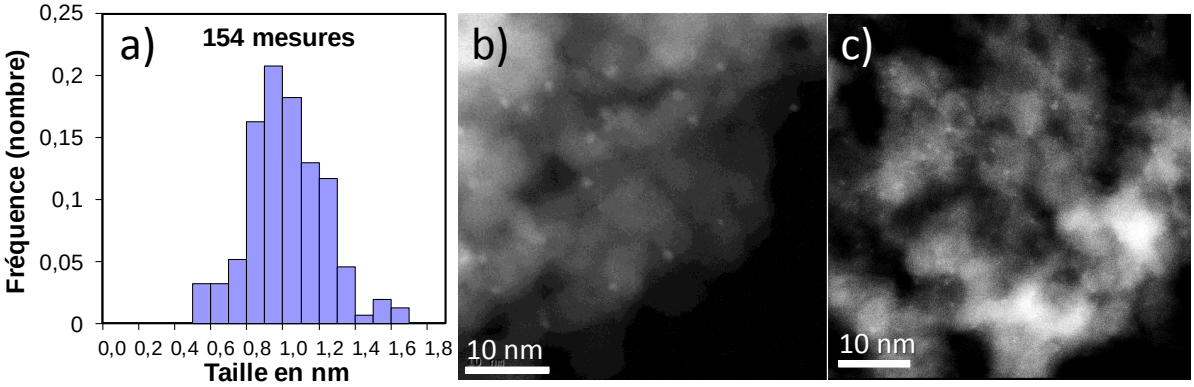


Figure III-31 : a) Histogramme de distribution de taille de particules obtenu par HR STEM-HAADF ; b) Image du catalyseur étudié par HR STEM HAADF ; c) Image du catalyseur par STEM-HAADF en résolution classique.

Avec une meilleure résolution, il est alors possible d'avoir plus de précision sur les formes et le nombre d'atomes contenus dans une particule. Cependant, l'interprétation des morphologies est forcément assujettie à la projection selon la direction d'observation. De ce fait, il est inaccessible d'obtenir une image tridimensionnelle du système. Il est de plus extrêmement difficile de connaître la position du support par rapport à l'agrégat. Enfin, sur ces images en mode champ sombre, les limites des atomes sont peu distinctes, il est aussi compliqué d'obtenir des informations sur le nombre de couches d'atomes métalliques.

Sur la Figure III-32, on observe une particule représentative de la moyenne de taille. Elle présente une morphologie allongée, en forme de « bateau ». Ce type de morphologie a déjà été reporté par Bradley [14] sur des catalyseurs Pt/Al_2O_3 de composition similaire. Il est possible de dénombrer les atomes. Les particules contiennent entre 18 et 34 atomes avec une moyenne de 23 atomes. Ces nombres d'atomes sont légèrement supérieurs aux 13 atomes choisis pour les modèles lors des chapitres précédents. Cependant les paragraphes précédents nous montrent que ces modèles de 13 atomes sont une bonne représentation moyenne du système. Le fait d'avoir une distribution de taille de particules ne remet nullement en cause les résultats sur les discriminations de morphologies ainsi que le taux de recouvrement en hydrogène. Il est aussi possible d'observer de rares atomes isolés. Leur proportion étant réellement très faible, leur présence ne peut pas impacter les spectres XANES.

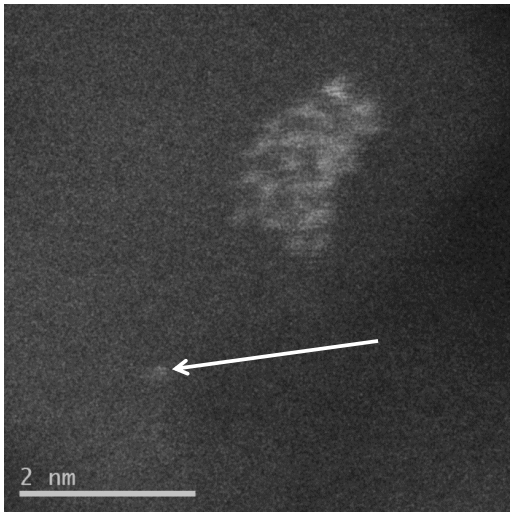


Figure III-32 : Image HRSTEM-HAADF d'une particule de Pt sélectionnée. On observe un atome de platine isolé indiqué par la flèche.

III.3.5. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de différentes tailles de particules sur la caractérisation par spectroscopie XANES des catalyseurs monométalliques à base de platine. En premier lieu des particules de taille plus importantes ont été étudiées, comportant 34 et 55 atomes de Pt. Ces particules n'ont été étudiées que sur la surface 100 de l'alumine car les calculs sont couteux. Cette première approche donne déjà une idée intéressante de l'influence de la taille des particules sur le spectre XANES. En effet, l'organisation des atomes de platine dans les particules étant légèrement plus ordonnée, les spectres XANES sont plus structurés. Cette addition de structures pourrait répondre aux manques observés dans le chapitre précédent à 11583 eV. Les différences de taille et de morphologies à ce niveau de taille impliquent des légers changements sur le spectre XANES. Malheureusement la comparaison au spectre expérimental ne permet pas de discriminer les différents modèles.

L'étude des petites particules, constituées de moins de 5 atomes, a été menée sur des modèles existants. La simulation des spectres XANES nous indique que les très petites particules, constituées de moins de 3 atomes, ne dominent pas le spectre XANES. On peut conclure que si elles sont présentes dans le catalyseur, elles ne le sont pas en assez grande quantité pour être détectées par spectroscopie XANES. A partir de 4 ou 5 atomes, les spectres XANES simulés correspondent mieux aux spectres expérimentaux. Cependant, une particule de 5 atomes elle interviendrait de moindre manière sur les spectres XANES qu'une particule de 13 atomes. L'adsorption d'hydrogène étudiée sur les particules de 5 atomes, nous amène aussi sensiblement aux mêmes résultats de taux de recouvrement que pour les particules à 13 atomes de platine.

Les études par microscopie haute résolution nous montrent que le nombre d'atomes par particule dépasse en moyenne les 13 atomes.

En conclusion, la spectroscopie XANES peut difficilement rendre compte de la dispersion en taille des particules car on obtiendra toujours une moyenne des différents types de particules présents. Les résultats de simulation montrent ainsi une sensibilité assez faible, dans un intervalle compris entre 5 et 55 atomes par particule, de la forme du signal XANES en fonction de la taille de la particule. La spectroscopie XANES nous indique toutefois, en accord avec le calcul, que la disposition des atomes les uns par rapport aux autres est désordonnée par rapport au platine massif. Les particules comportant plus de 30 atomes, présentent un spectre plus structuré que les particules plus petites, qui comble les manques observés dans le paragraphe III.2. Ces particules, par leur proportion et leur taille, influencent de manière non négligeable les spectres XANES.

Les effets de taux de recouvrement en hydrogène sont en revanche suivis beaucoup plus finement que les effets de taille. Ce chapitre démontre aussi qu'un modèle Pt_{13} nous donne des résultats voisins en taux de recouvrement en hydrogène qu'en utilisant des modèles constitués d'un nombre d'atomes différent. Le choix de 13 atomes parait donc judicieux pour simplifier grandement les calculs et permet d'obtenir des résultats très représentatifs du système étudié. Des progrès restent à réaliser dans l'accord entre spectres simulés et spectres expérimentaux.

III.4. Conclusion générale

Ce chapitre est consacré à l'étude des catalyseurs monométalliques de Pt supportés sur alumine Gamma. Des tests préliminaires expérimentaux et théoriques aux seuils L_1 et L_3 du Pt ont été effectués. L'étude du seuil L_3, et notamment de la raie de fluorescence $L_{\alpha 1}$, s'est révélée bien plus précise pour la caractérisation à l'échelle atomique de nos systèmes.

En première approche, la distribution de taille de particules a été négligée. L'étude est alors faite uniquement à partir de modèles de 13 atomes de Pt. Combiner expériences XANES in situ haute résolution, et simulations quantiques nous a permis de distinguer les morphologies des particules mais surtout de quantifier leur taux de couverture en hydrogène en fonction de pressions en hydrogène et de températures variables.

Ensuite différentes tailles de particules ont été étudiées. L'étude théorique confirme que les atomes de Pt des petites particules sont plus réactifs que ceux constituant les particules plus grosses. Les longueurs des liaisons Pt-Pt augmentent avec la taille de la particule ainsi qu'avec le taux de couverture en hydrogène. Par contre, la comparaison aux spectres XANES ne permet pas de discriminer de manière catégorique une taille de particule. Les catalyseurs étudiés présentant une distribution en taille, leur description par un modèle unique est donc inadéquate. De plus, une petite particule influençant moins le spectre XANES qu'une grosse particule, il est nécessaire de les dénombrer préalablement par microscopie. Cependant, pour chaque taille de particule, la comparaison aux spectres XANES permet tout de même de choisir un taux de couverture en hydrogène.

En conclusion, l'utilisation d'un modèle de 13 atomes nous a permis d'obtenir des informations inégalées. Bien que des particules de plus grosse taille influencent le spectre XANES, un modèle de 13 atomes, nous permet déjà de décrire la morphologie du système, ainsi que sa réactivité, son interaction avec le support et avec l'atmosphère réductrice.

III.5. Références

[1] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 200–207.

[2] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1346–1357.

[3] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3214–3217.

[4] S. A. Wyrzgol, S. Schäfer, S. Lee, B. Lee, M. Di Vece, X. Li, S. Seifert, R. E. Winans, M. Stutzmann, J. A. Lercher, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5585–5595.

[5] B. R. Cuenya, J. R. Croy, S. Mostafa, F. Behafarid, L. Li, Z. Zhang, J. C. Yang, Q. Wang, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8747–8756.

[6] A. Rochefort, F. Le Peltier, J. P. Boitiaux, *J. Catal.* **1992**, *138*, 482–490.

[7] A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–91.

[8] D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. De Graaf, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, *J. Catal.* **2003**, *216*, 178–191.

[9] J. H. Kang, L. D. Menard, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12068–12069.

[10] Y. Lei, J. Jelic, L. C. Nitsche, R. Meyer, J. Miller, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 334–348.

[11] E. Bus, J. T. Miller, a J. Kropf, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3248–58.

[12] M. W. Small, S. I. Sanchez, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, R. G. Nuzzo, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5583–5595.

[13] A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Appl. Catal.* **1999**, *188*, 3–35.

[14] S. A. Bradley, W. Sinkler, D. A. Blom, W. Bigelow, P. M. Voyles, L. F. Allard, *Catal. Letters* **2012**, *142*, 176–182.

[15] S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. a Curtiss, G. a Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, et al., *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 213–6.

[16] F. Behafarid, L. K. Ono, J. R. Croy, G. Shafai, S. Hong, T. S. Rahman, S. Mostafa, S. R. Bare, B. R. Cuenya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11766–11779.

[17] A. Gorczyca, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, O. Proux, W. Del Net, E. Lahera, J.-L. Hazemann, P. Raybaud, Y. Joly, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, DOI 10.1002/anie.201403585.

Chapitre IV : Calculs quantiques et expériences HERFD-XANES in situ pour une meilleure définition à l'échelle atomique de catalyseurs bimétalliques ultradispersés PtSn /γ-Al_2O_3 en milieu réactionnel

Note préliminaire : Ce chapitre est adapté de l'article suivant en cours de préparation : "Quantum simulations and in situ HERFD-XANES experiments for a better atomic-scale definition of bimetallic ultradispersed PtSn /γ-Al_2O_3 catalysts in reactive environment", par A. Gorczyca, C. Chizallet, V. Moizan, J. L. Hazemann, O. Proux, P. Raybaud, Y. Joly.

IV.1. INTRODUCTION 143

IV.2. IMPACT OF Pt_XSn_Y / γ-Al_2O_3(100) STOICHIOMETRY ON CLUSTER STABILITY AND ELECTRONIC PROPERTIES 145

IV.2.1. MODELS 145

IV.2.2. STABILITY 147

IV.2.3. ELECTRONIC PROPERTIES 148

IV.3. IMPACT OF HYDROGEN ADSORPTION ON $Pt_{10}Sn_3$ SUPPORTED CLUSTERS 149

IV.3.1. REFINEMENT OF THE $Pt_{10}Sn_3$/γ-Al_2O_3(100) MODEL 149

IV.3.1.1. MORPHOLOGY 149
IV.3.1.2. STABILITY : ENERGETIC ANALYSIS 151
IV.3.1.3. ELECTRONIC ANALYSIS 152

IV.3.2. HYDROGEN ADSORPTION ON THE SUPPORTED $Pt_{10}Sn_3$ MODELS 152

IV.3.2.1. MODELS CONSTRUCTION 152
IV.3.2.2. MOST FAVORABLE ADSORPTION SITES FOR A SINGLE HYDROGEN ATOM 153
IV.3.2.3. STRUCTURAL FEATURES OF THE HYDROGENATED CLUSTER 156
IV.3.2.4. ELECTRONIC PROPERTIES OF THE SYSTEM 159
IV.3.2.5. THERMODYNAMIC STUDY 160

IV.4. XANES STUDY 163

IV.4.1. EXPERIMENTAL RESULTS 163

IV.4.1.1. PLATINUM L_3 EDGE 163
IV.4.1.2. TIN K EDGE 164

IV.4.2. XANES SIMULATIONS 166

IV.4.2.1. COMPARISON WITH BULK PtSn ALLOYS 166
IV.4.2.2. MODELS CONCERNING THE PtSn STOICHIOMETRY 168
IV.4.2.3. XANES ANALYSIS OF THE HYDROGEN ADSORPTION 169

IV.5. CONCLUSION 173

IV.6. REFERENCES 174

IV.1. Introduction

Platinum based nanoparticles are widely used as heterogeneous catalysts [1–3]. Platinum is one of the most common element used as catalyst in presence of H_2[3–5]. For some particular chemical reactions like dehydrogenation of alcanes, occuring in refining processes, tin is added to improve the selectivity and stability of the catalysts[4,6,7]. The scope of this study is particularly reforming catalysts, composed by highly dispersed PtSn bimetallic nanoparticles supported on Gamma alumina. For this type of catalysts, tin has been described to decrease the hydrogenolysis activity, increase the selectivity in aromatics, also increase the life time of the catalyst by decreasing the coke deposition and preventing the sintering[8][9]. Yet these effects remains still poorly understood at the molecular scale. For this reason, the elaboration of models for bimetallic platinum-tin subnanometric particles supported on γ-alumina, is of fundamental importance and is reported in this work.

Because of their commercial importance, these ultradispersed bimetallic catalysts have been the subject of numerous experimental studies [8,10–16]. Their typical nanometric size, and not well known structure, make difficult and controversial of the understanding of the interaction between the active metallic site, the support and the reductive environment [11,13,14,17,18]. High Angle Annular Dark Field (HAADF) Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) with aberration correction begin to give interesting pictures of such catalysts, even on an amorphous support like gamma alumina [19–21]. Nevertheless, it is still difficult from this technique to get good contrast and discriminate the different metallic species. X-ray absorption Fine Structure (XAFS) analysis permit better refinement of the local geometry, the oxidation state, and the electronic structure. It has the other important advantage to make the analysis possible *in situ*[22–25] or even *operando*. Furthermore, thanks to High Energy Resolution Fluorescence Detection (HERFD) X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), and the new information brought by this technique[26,27], some teams achieve to better interpret the adsorption mechanism for different compounds [13,17]. Nevertheless, due to the lack of reference spectra and the number of parameters involved herein, several studies underline the need of ab initio quantum simulations to get set of possible cluster structures as input to fit the data[26,28]. We achieved such a combined experimental and theoretical approach in the case of monometallic catalysts (chapter III), which we aim at extending to the case of platinum-tin systems.

Very few theoretical studies deal with bimetallic PtSn nanoclusters [29–31]. Only two of them takes support effects into account [29,30]. None of them includes adsorbate or environment effects. Hydrogen adsorption has been studied on ideal alloyed surfaces [32,33]. This work proposes an investigation of hydrogen adsorption on bimetallic PtSn nanoclusters supported on gamma alumina. Stoichiometry of PtSn clusters is also briefly investigated in this work. Comparison with HERFD XANES spectroscopy experiments and simulations will help to discriminate the different models, and confirm their validity.

The bi-metallic problem being far more complex than the monometallic one, we do not pretend, at this stage to give a complete answer on the geometry of the clusters adsorbed on γ-Al_2O_3. As seen further on, particle size, oxidation, and stoichiometry are not completely known. For example, the cluster size was limited, as in Pt, to 13 atoms, what is probably slightly lower that the average value. Nevertheless we think that the set of model, though limited, will remain valid, as the XANES experiments. At the moment, the lack of a sufficiently wide set of geometrical models makes that, the fitting of the data using simulated spectra must only be seen as a way to give general trends.

In the next section, we begin to study theoretically the impact of tin content on the stability of the catalysts. Then, a particular stoichiometry (Pt10Sn3 clusters) is chosen to study the hydrogen adsorption. After this large theoretical study, XANES experiments were performed at the K Sn and Pt L_3 edges. In order to give first new interpretations of the behaviour of bimetallic catalysts, we last combine XANES analysis and previous quantum calculations. This helps to interpret the role of stoichiometry and H adsorption in bimetallic catalysts.

IV.2. Impact of Pt_xSn_y / γ-Al_2O_3(100) stoichiometry on cluster stability and electronic properties

Experimentally, we prepared catalysts with platinum and tin loadings of 0.3 wt% each, i.e. a 2Pt:3Sn molar ratio. Even if these loadings were confirmed using X-ray fluorescence analysis, it does not guarantee the same Pt:Sn stoichiometry in the cluster. Indeed, stoichiometry of Pt_xSn_y alloys has already been described from previous experiments on real catalysts [34,35] and in theoretical studies [29,30]. These studies agreed to tell tin can be found in different oxidation states and several Pt_xSn_y alloys, particularly PtSn and Pt_3Sn can appear in this type of catalysts.

IV.2.1. Models

It was chosen to work on 13 atoms metal particles as previous studies on monometallic models [36–38], which provided already interesting results. in this work, the models will be compared to XANES data obtained from a bimetallic catalyst, which size have been primary analyzed by HAADF-STEM. The method is described in chapter 2, and one selected image is presented on Figure IV-1. This allowed estimating the bimetallic particles size range on the reduced catalysts between 0.7 nm and 3.5 nm. The average particle size is determined at 1.5 nm, and is confirmed by the work of Ali Jahel on PtSn/γ-Al_2O_3 catalysts [12,30,34,39]. Even if, in this work, the bimetallic catalysts present slightly bigger particles than the monometallic ones, the choice of 13 atoms is guided by the complex and innovative nature of the *ab initio* approach even within this size constraint. Investigate the size effects should be the scope of another entire study.

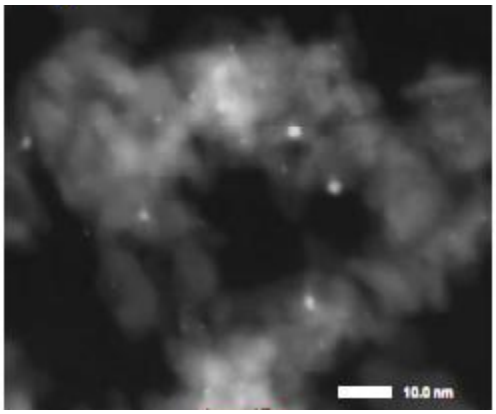


Figure IV-1: Selected STEM image of reduced SnPt/Al_2O_3 catalysts

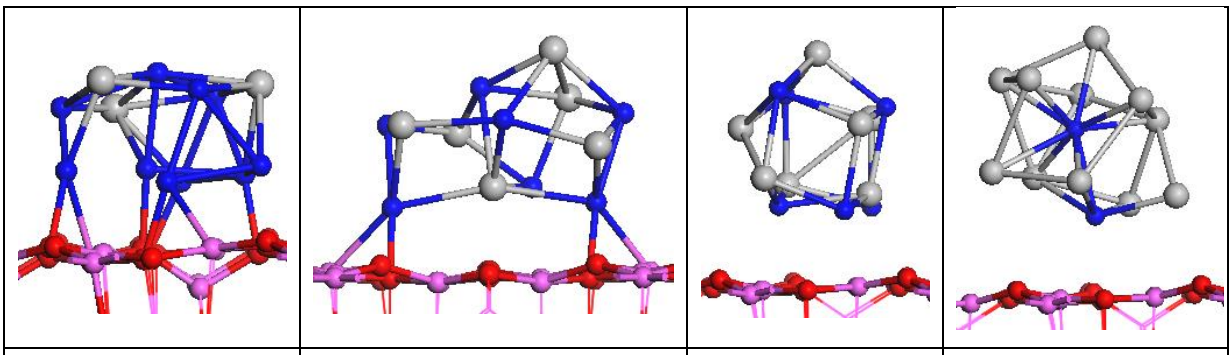
Moreover, from previous studies about monometallic or bimetallic catalysts [30,37,40], models involving γ-Al_2O_3 (100) dehydrated surface as a first approach, already provided fruitful detailed information. More precisely, no fundamental change is observed on the XANES spectra when changing the alumina face between (100) and (110) [40]. Thus in the present study, the calculations are focused on γ-Al_2O_3 (100) because it is not hydroxylated at the usual reaction conditions [41,42] and thus the model is simplified.

The effect of stoichiometry is first investigated, in the same spirit as ref. [30]. Two kinds of models were constructed and submitted to geometry optimizations :

- Beginning with the most stable morphology of the Pt_{13} cluster in gas phase, 1 to 13 Pt atoms have been then replaced by Sn, and then simulated annealing sequences were applied. The most stable structures found after quench were then deposited on the γ-Al_2O_3(100) surface model, and geometry optimizations were performed.
- Starting from the most stable morphology of the Pt_{13} cluster supported on γ-Al_2O_3(100), 1 to 13 Pt atoms have been then replaced by Sn, studying several location for substituted Sn atoms, and geometry optimizations were performed.

Most stable morphologies of supported systems found by this approach are reported in the following.

Example of most stable morphologies of Pt_xSn_y clusters are presented on Figure IV-2. For y < 6, the cluster presents a more biplanar morphology, while at higher composition, the cluster shape is more 3D. For all these models, tin atoms are well intercalated between the Pt atoms, and prefer to be far away from the support, as compared to platinum. Basically, we can observe the interaction between the cluster and the support counting the sticks linking metallic atoms and atoms from the support. Indeed, these sticks appear only if the distance is lower than 3 Å. For y > 6, the interaction with the support is weaker as less sticks or no stick are detected. It confirms that Sn atoms are preferentially far from the support.



$Pt_{10}Sn_3$	Pt_7Sn_6	Pt_6Sn_7	Pt_2Sn_{11}

Figure IV-2 : Examples of clusters supported on γ-alumina (100) with different tin loadings. O : red ; Al : pink ; Pt : blue ; Sn : grey.

These results are consistent with those obtained by Vila *et al.* [29] who studied $Pt_{10}Sn_{10}$ and $Pt_{15}Sn_5$ supported clusters by dynamical quantum calculation. Regarding the radial distribution function for Sn – O, they noticed a substantial decrease in cluster support interaction with increasing Sn concentration.

IV.2.2. Stability

The stability of the clusters depending on their tin composition is presented on Figure IV-3. At low tin loading, from 0 to 7 tin atoms per cluster, the particles present almost the same stability. They are also more stable than with a higher tin loading. Indeed, there is a slope change in the curve, and beginning at 8 tin atoms per cluster, the binding energy decreases with increasing the tin loading. This phenomenon is linked to the metal-support interaction. Indeed, with y>8, the metallic particle is further from the support and the interaction is weaker, as no stick is visible between the cluster and the support..

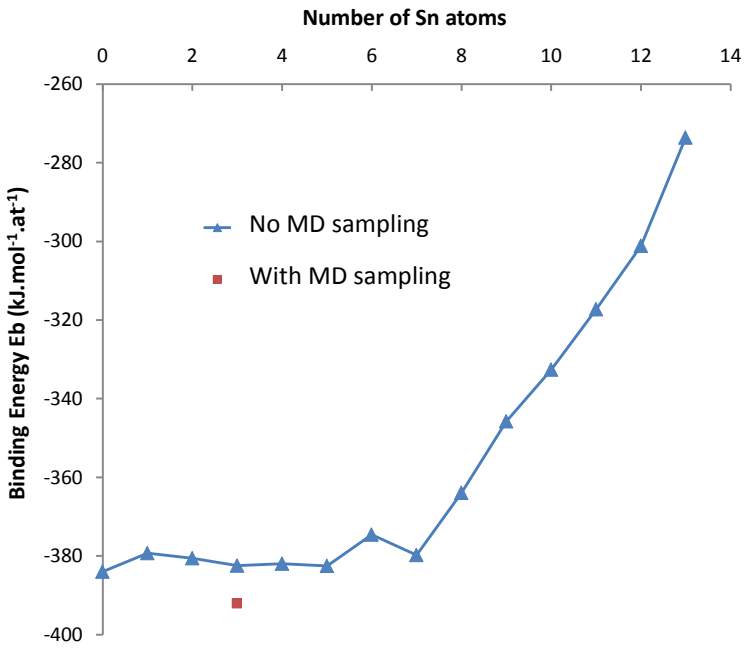


Figure IV-3 : Binding energies for clusters with different tin loading. One point has been calculated with MD sampling (red square).

IV.2.3. Electronic properties

Now, the interest is focused on the Bader charge [43] of the two different metallic atoms and the whole cluster. First, Figure IV-4 shows that if we take into account the whole cluster, it is negatively charged which indicates that the support gives electrons to the cluster. This is observed too for pure platinum clusters [36][44]. Then, we can observed that, in general, Pt atoms are negatively charged, tin atoms are positively charged, which suggests a charge transfer from Sn atoms to Pt atoms. This is consistent with respective electronegativity values of the two atomic species (1.8 for Sn and 2.2 for Pt [45]), and also consistent with previous studies [14,31,32,46]. When the tin loading increases, Pt atoms are more and more negatively charged, contrary to tin atoms which are less and less positively charged. Vila *et al.*[29], found an equivalent trend comparing $Pt_{10}Sn_{10}$ to $Pt_{15}Sn_5$ clusters. For y > 8, as tin atoms and the support are preferably positively charged, the cluster tends to a neutral state. This can be seen as a consequence of the loss of the metal-support interaction for high y values. What is interesting is that the cumulated charge of Pt and Sn atoms together reaches a minimum, respectively maximum for 7 tin atoms in the cluster.

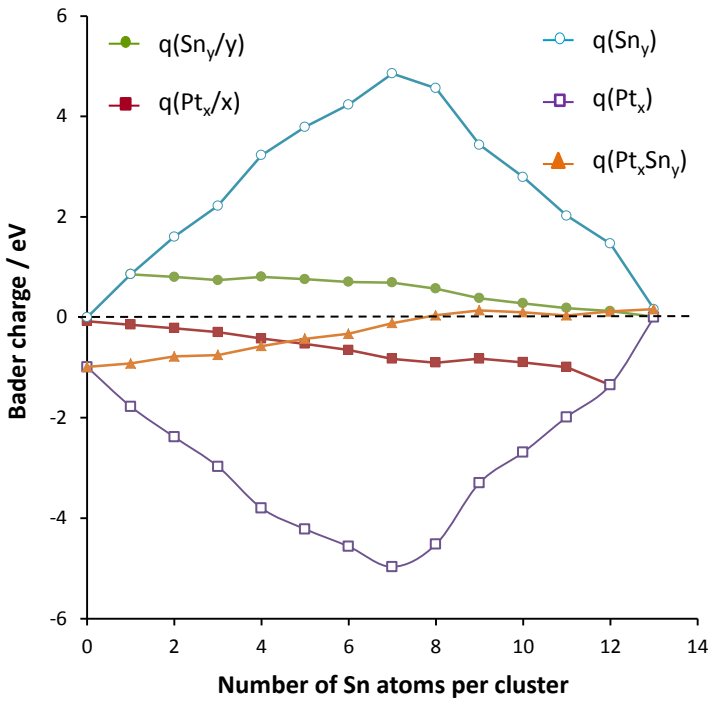


Figure IV-4 : Bader charge analysis of the Pt_x, Sn_y (total charge and mean charge per metallic atom) and Pt_xSn_y subsystems.

IV.3. Impact of hydrogen adsorption on $Pt_{10}Sn_3$ supported clusters

IV.3.1. Refinement of the $Pt_{10}Sn_3/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ model

IV.3.1.1. Morphology

During the catalysts synthesis, the Sn and Pt loading are equivalent. Nevertheless, previous works[11,34] and qualitative analysis of XANES spectra shown in the next section, make that a lower amount of tin can be conjectured. We thus choose as a first guess the $Pt_{10}Sn_3$ stoichiometry to analyse theoretically the hydrogen adsorption on the supported clusters. This system was studied with more time-demanding methods, generalizing the MD procedure to each step of the calculation, whereas preliminary models (previous section) were obtained by geometry optimization only.

Various morphologies were selected to begin the optimization (Figure IV-5). The first morphology is Pt_{13} cluster optimized on the support with 3 Pt atoms replaced by Sn and then a geometry optimization has been performed (Figure IV-5a)). The second one is Pt_{13} cluster optimized in gas phase with 3 Pt atoms replaced by Sn and put on the support (Figure IV-5b)). The third one is $Pt_{10}Sn_3$ optimized in gas phase and put on the support (Figure IV-5c)). These 3 morphologies have been then optimized on the three different alumina adsorption sites previously calculated (Figure IV-5d)).[36,44]

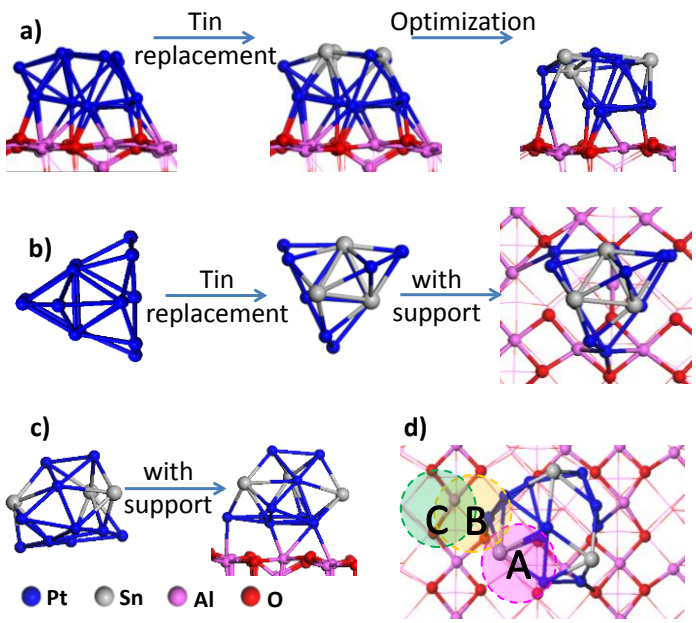


Figure IV-5: Morphologies used to begin the MD exploration for $Pt_{10}Sn_3$ supported clusters : a) MD optimized Pt_{13} supported cluster from reference [36], b) MD optimized in gas phase Pt_{13} cluster from reference [36], c) gas phase optimized $Pt_{10}Sn_3$ cluster, e) preferred adsorption sites on γ-Al_2O_3(100) from references [36] and [44].

Following this first series of geometry optimizations, velocity scaled MD was used to reach an even better stability of the system. These dynamics were carried out between 600 and 800 K with only the metal atoms allowed to move.

Following these several geometry optimizations and MD simulations, one particular cluster morphology showed an impressive stability (Figure IV-6). Indeed, the two very different geometries presented on Figure IV-5a) and Figure IV-5b) had led to the same most stable geometry after MD investigations.

The geometry of this refined system confirms that tin atoms are preferably far from the support and surrounded by platinum atoms. The resulting morphology is closer to the morphology of the Pt_{13} cluster optimized in gas phase (Figure IV-5b)). Compared with the biplanar geometry of the monometallic supported particle, the bimetallic one is more three-dimensional. Thus, the tin atoms seem to decrease the interaction of the cluster with the support. The energetic and electronic interpretations are detailed in the following paragraphs.

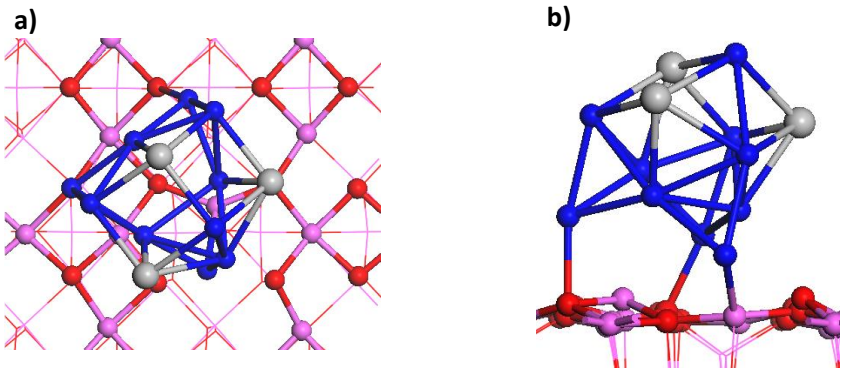


Figure IV-6 : Most stable morphology obtained for $Pt_{10}Sn_3/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ cluster : a) top view ; b) side view.

IV.3.1.2. Stability : Energetic analysis

The calculated deformation, interaction and adsorption energies for $Pt_{10}Sn_3$ supported on the (100) surface are compared to the ones obtained for the monometallic platinum cluster by Hu et al. [36] and reported in Table IV-1.

(eV)	$E_{def}^{Pt_{10}Sn_3}$	$E_{def}^{Al_2O_3}$	$E_{\text{int}}^{Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3}$	$E_{ads}^{Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3}$	E_b(/at)
Pt_{13}	1.97	2.40	-8.16	-3.79	-4.04
$Pt_{10}Sn_3$	0.51	2.60	-5.80	-2.66	-4.10

Table IV-1: Deformation of the cluster ($E_{def}^{Pt_{10}Sn_3}$), deformation of the support ($E_{def}^{Al_2O_3}$), interaction ($E_{\text{int}}^{Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3}$), adsorption ($E_{ads}^{Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3}$) and cohesion (Eb) energies for Pt_{13} monometallic clusters compared to $Pt_{10}Sn_3$ bimetallic clusters supported on γ-alumina.

These results show that the bimetallic cluster is less distorted or flattened than the monometallic one in the adsorption process since the corresponding energy is low. It is also coherent with the greater interaction energy of the bimetallic cluster compared with the monometallic one. It is indeed well known that biplanar morphologies interact more strongly with the support than 3D morphologies [37,47]. By compensation of these two effects (deformation of the cluster and interaction with the support), the binding energies of the two types of clusters are very close, which means that the addition of tin does not affect the overall stability of the cluster on alumina. Moreover, previously presented Figure IV-3 indicates that the cluster is more stable (more negative) when it has been optimized with MD. So it highlights the necessity of MD sampling to find more realistic morphologies.

IV.3.1.3. Electronic analysis

The difference in charge density at the metal-support interface is calculated by the charge density of the entire system to which charge densities of the distorted support alone and distorted aggregate alone are subtracted. This difference in charge density is shown in Figure IV-7 which shows that the d orbital of Pt accumulate electrons. In addition, Pt – O bonds are formed with a strong accumulation of electrons between the two atoms and depletion around atoms participating in the bond. The diffuse electron accumulation between the Pt atoms of the cluster and aluminum atoms of the support suggests the formation of covalent Al – Pt bonds. Tin atoms present no change, they therefore play no role in the adsorption process on the support. Only the atoms of the support near the cluster undergo an electronic change. The deeper layers of the support behave as an insulator and electronically show no change during the adsorption of the cluster.

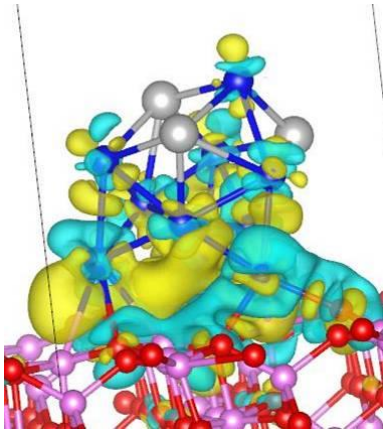


Figure IV-7 : Charge density difference analysis for the $Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3(100)$ cluster : electron accumulation (yellow) and depletion (blue) are plotted for an absolute isosurface value set at 2.10^{3} e.Å^{-3}

IV.3.2. Hydrogen adsorption on the supported Pt10Sn3 models

IV.3.2.1. Models construction

In the same way we investigated the structure of the bimetallic cluster, we conducted a velocity scaled MD study on hydrogen adsorption. This study was carried out on the $Pt_{10}Sn_3/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ optimal geometry described above by varying the H coverage between 2 to 20 hydrogen atoms per cluster.

In a first approach, only the H atoms were allowed to move to explore the best H adsorption sites on the bimetallic cluster. Tin acting rather as a hydrogen diffusion barrier, exploration of H adsorption sites on the metal cluster necessitated the mobility of metal atoms. The applied temperature was enclosed between 800 K and 1200 K. The cluster morphology showing strong modifications at H coverage higher than 10, other investigation was made on a cuboctahedral cluster morphology

presented on Figure IV-8. MD simulations were used to study the adsorption of H atoms on this cuboctahedral-like cluster from 20H to 2H. The same level of theory for the calculations was maintained than during the adsorption study of 2 to 20 H atoms. H coverage from 20H to 2H were explored by MD in order to optimize their adsorption sites and the configuration of metal atoms. By this method, we obtained a large variety of cluster structures and hydrogen coverages described in the following.

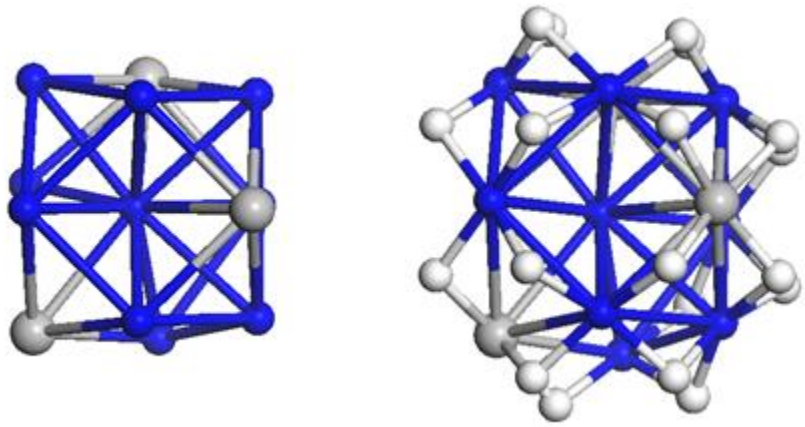


Figure IV-8: Cuboctahedral bimetallic cluster morphology without H on the left, and saturated with 20H atoms on the right.

IV.3.2.2. Most favorable adsorption sites for a single hydrogen atom

The hydrogen adsorption study was conducted on the best geometry obtained previously. Firstly, we studied the adsorption of one H atom on the different adsorption sites of the cluster (top, bridge, hollow and inside the cluster, see Figure IV-9). This study used only geometry optimization as each adsorption site has been evaluated. The energetic data corresponding to this study are reported in Table IV-2.

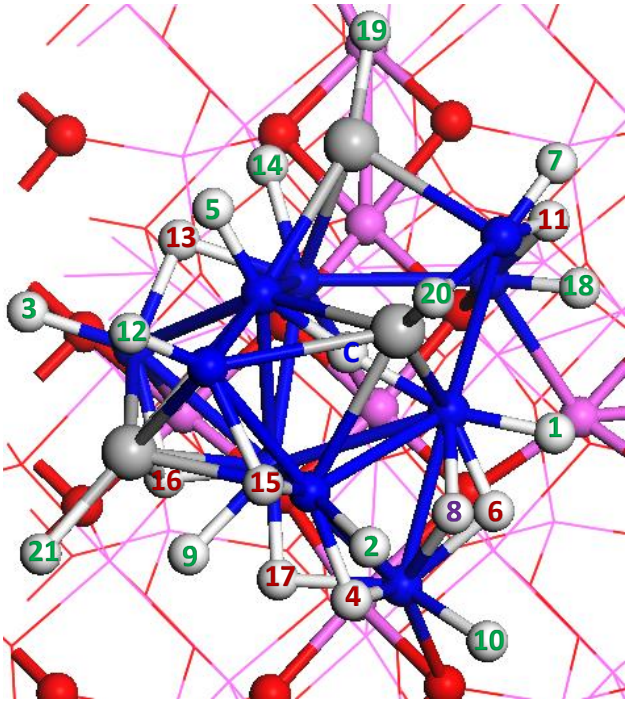


Figure IV-9 : Hydrogen adsorption sites ranked by decreasing stability. Top sites (green), bridge sites (red), hollow sites (purple), center site (blue).

Position	Site	Adsorption Energy (kJ/mol/H_2)
1	Top	-101
2	Top	-91
3	Top	-79
4	Bridge	-77
5	Top	-75
6	Bridge	-75
7	top	-58
8	Hollow	-47
9	Top	-46
10	Top	-43
11	Bridge	-36
12	Top	-29
13	Bridge	-25
14	Top	-19
15	Bridge	-17
16	Bridge	-14
17	Bridge	-5
18	Top	1
C	Center	21
19	Sn top	136
20	Sn top	147
21	Sn top	180

Table IV-2 : Adsorption energy for one H atom on the various possible sites of the cluster.

In this first study, it is clear that tin atoms are not favorable sites for hydrogen adsorption. Indeed, the hydrogen adsorption energy on the tin atoms is unfavorable, although after geometry optimization, hydrogen is never moved to a platinum atom. In addition, on the platinum atoms, hydrogen adsorbs preferentially in the top position then in bridge position. Hydrogen on hollow sites are almost never stable. On PtSn surfaces, Fearon et al [48] also found that the Sn-H bonds cannot exist. Nevertheless, their work showed that bridge sites are more stable than the hollow or top sites. Due to the very small particle size of the present study, the stability of the different adsorption sites are changed as compared to ideal planar surfaces. (see Table IV-3)

	Pt top	**Pt bridge**	**Pt hollow**	**Sn top**
$Pt_{10}Sn_3/Al_2O_3$	-51	-39	-24	68
PtSn(2x2)[48]	-41	-44	-49	79

Table IV-3 : Best adsorption energies ($kJ.mol^{-1}$) for the different H adsorption modes on PtSn alloy surface and $Pt_{10}Sn_3$ supported cluster (per H atom)

IV.3.2.3. Structural features of the hydrogenated cluster

To complete this work, we studied the adsorption of several H_2 molecules. In these conditions, the cluster morphology evolved a lot with H adsorption even after the adsorption of only two H_2 molecules. The most stable geometries, whatever the hydrogen coverage higher than 2H, were found from a cuboctahedral morphology. This remark is illustrated on Figure IV-10. For a hydrogen coverage from 2H to 16H, tin atoms stay at a reasonable distance from the support and diluted between the Pt atoms, as it can be observed on Figure IV-11. The whole cluster keeps almost the same distance from the support. This distance is symbolized by the sticks between metallic atoms and support atoms, which exist only for a distance lower than 3 Å between metallic atoms and atoms from the support. For more than 18H adsorbed, the geometry turns to a cuboctahedral –like cluster. The distance between the cluster and the support become larger. For high H coverage, we observed that hydrogen desorption became very easy in the course of the MD run. For more than 18H adsorbed, the cluster seems really less stable, considering the poor interaction with the support and with hydrogen.

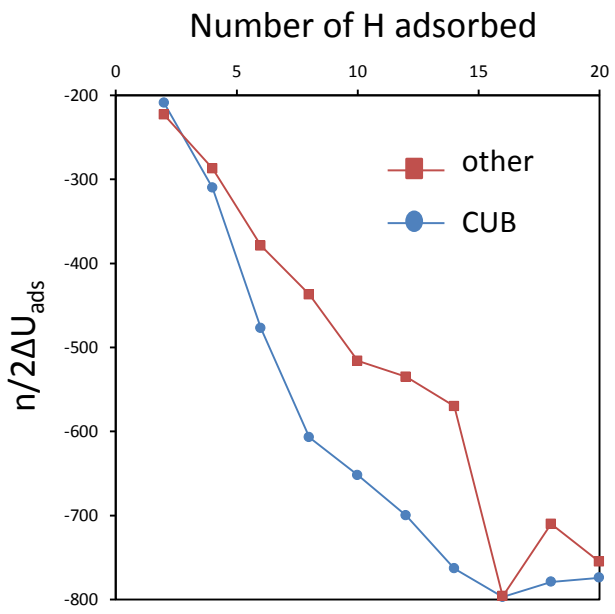


Figure IV-10 : Average adsorption energy (in kJ.mol^{-1}) function of the number of H atoms adsorbed on the cluster for different initial morphologies (cuboctahedral morphology in blue circles and other morphologies in red squares)

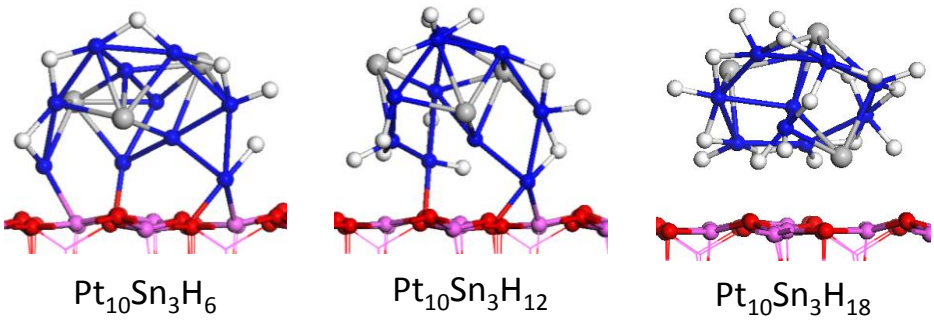


Figure IV-11: Examples of cluster morphologies with different H coverages.

To better describe the adsorption sites type, the number of top and bridge sites occupied on the most stable systems for a given H coverage are depicted on Figure IV-12 (left). At low H coverage, excepted for 1H which is preferably adsorbed on top position, the bridge position is largely preferred. The cluster observation shows that H atoms formed a crown around Sn atoms, using bridge sites adsorption on Pt atoms (Figure IV-12 right). When the crowns are formed around the 3 Sn atoms, H atoms come on top position between the two H on bridge position. For more than 16H adsorbed, there are no bridge sites left, and H occupied the last top sites. The cluster become then less stable. Comparing these results with those about monometallic Pt clusters, the tendency is different with preferably top sites at low hydrogen coverage and bridge sites at higher hydrogen coverage. At first sight, the bimetallic cluster adsorb less H than the monometallic one. The quasi- absence of hollow sites is also remarkable. Sn atoms change the order of preferred adsorption sites, and inhibit the hollow sites on platinum atoms.

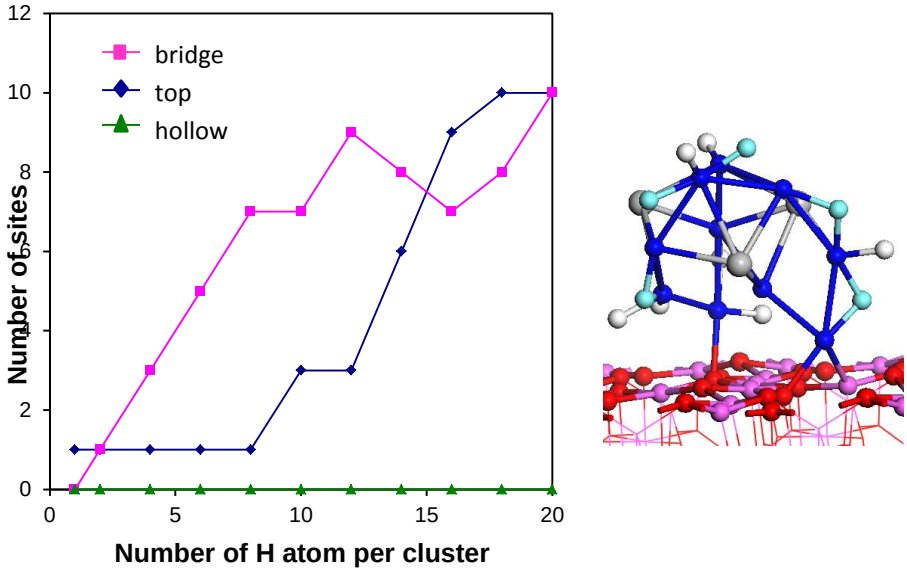


Figure IV-12: Left : Evolution of the H adsorption mode, function of the number of H atoms adsorbed on the supported bimetallic cluster. Right : An example of crown around Sn atoms of H atoms (in blue) in bridge position between 2 Pt atoms. Other H atoms are in white.

IV.3.2.4. Electronic properties of the system

The electrostatic charges obtained with a Bader analysis for hydrogenated $Pt_{10}Sn_3$ clusters are shown in Figure IV-13. The bimetallic cluster (plus hydrogen atoms) is slightly negatively charged, which shows that it receives electron density from the support. This charge decreases with increasing the H coverage, and becomes almost neutral for 20H adsorbed. This behavior is equivalent to the Pt_{13} cluster [37][47], and corresponds to the gradual loss of the covalent metal-support interaction. Pt atoms are negatively charged, the intensity of this charge decreasing with H coverage. As Sn atoms are more and more positively charged with increasing H coverage, we can deduce a charge transfer concomitantly from the support and Sn atoms to Pt atoms. H atoms exhibit a weak hydridic nature, the small negative charge decreasing with H coverage. This results is found also for the BP morphology of Pt_{13} clusters in Mager-Maury study [37].

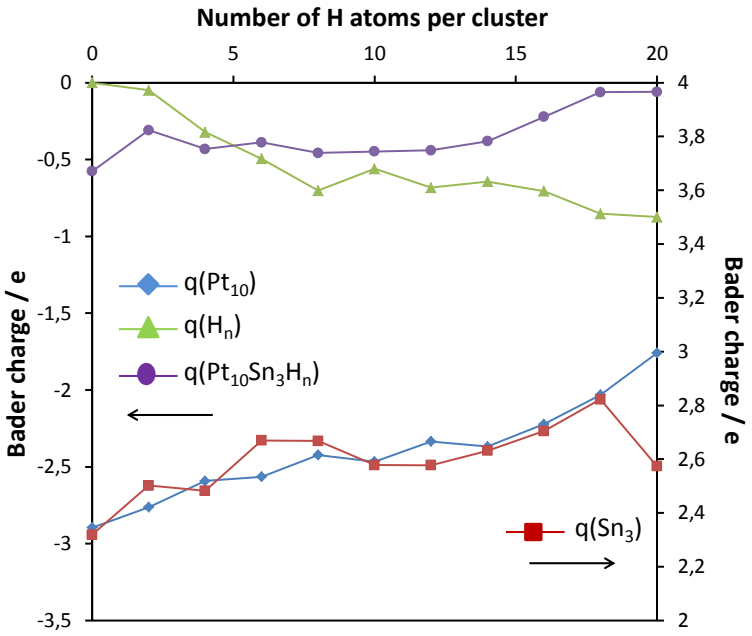


Figure IV-13 : Bader charge analysis of the Pt_{10}, Sn_3, H_n and $Pt_{10}Sn_3H_n$ subsystems. All data are drawn for the most stable cluster geometry for a given n value.

IV.3.2.5. Thermodynamic study

Firstly, the adsorption energy of the monometallic Pt cluster is compared to the bimetallic one on Figure IV-14. For low H coverage, under 12H adsorbed, the adsorption energy is slightly higher for the bimetallic $Pt_{10}Sn_3$ cluster than for the monometallic one. For higher H coverage, the hydrogen adsorption reaches a limited value on bimetallic clusters. $Pt_{10}Sn_3$ clusters are thus unable to adsorb as many H atom than Pt_{13} clusters. Nevertheless, the H/Pt ratio is still above 1 which is more than Pt ideal surfaces. More precisely, Figure IV-14b) shows that the adsorption energy of bimetallic clusters is higher than for monometallic clusters and Pt ideal surfaces until the H/Pt ratio reaches 1. For hydrogen coverage higher than 1, the hydrogen adsorption seems to become more difficult on bimetallic clusters than on monometallic ones, but at the same level than for Pt(100) surface.

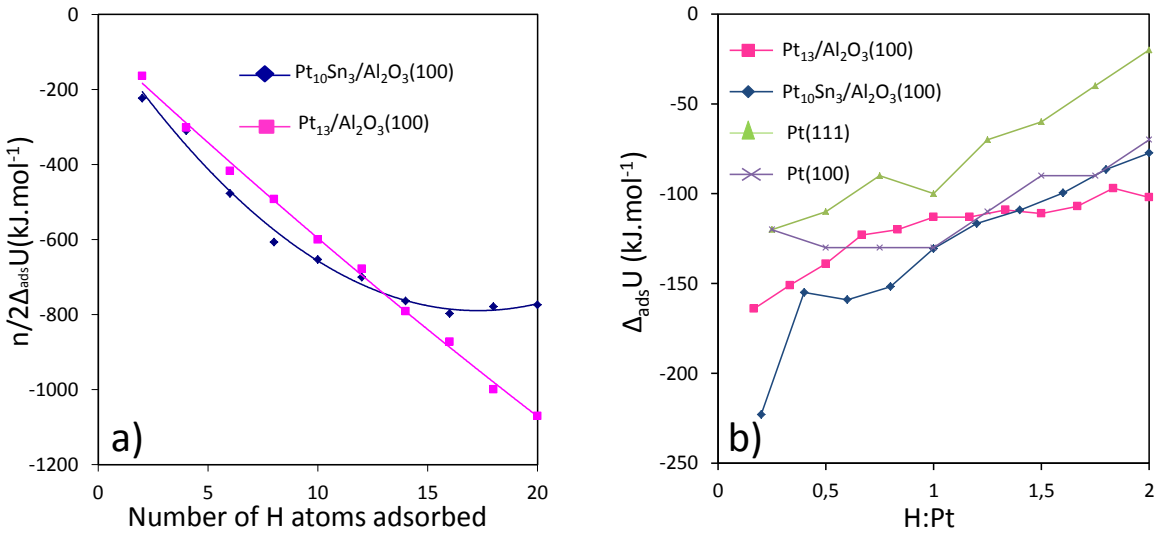


Figure IV-14 : Evolution of H2 adsorption energy on Pt13 supported cluster compared to the bimetallic cluster.

In a second step, the thermodynamic diagram is determined by combining the 0K DFT energies with a thermodynamic model as explained in the computational methods section.

This thermodynamic diagram (Figure IV-15) shows the evolution of the most stable cluster structures and the optimum H coverage as a function of the hydrogen partial pressure.

This obviously shows that for the same conditions of temperature and pressure, the presence of tin drastically reduces the amount of adsorbed hydrogen on the cluster, as compared to pure supported platinum clusters. This result is in perfect harmony with calorimetric measurements [49] on Pt and PtSn supported on SiO_2. In accordance with other results about PtSn catalysts supported on alumina [50], they noticed that for small amount of tin, the catalysts adsorb more hydrogen than without tin, and this capacity decreases dramatically with increasing tin amount. Working with $Pt_{10}Sn_3$ stoichiometry, a balance is reached between higher reactivity at lower hydrogen coverage (Figure IV-14b)) and an

equivalence to Pt_{13} cluster or Pt(100) surface at higher hydrogen coverage. Obviously, very high H:Pt ratios (about 3) cannot be attainable with tin contents. Indeed, tin seems to behave as a barrier to H adsorption. This also confirms previous observations based on morphological analyzes and adsorption energies. Moreover, under the conditions T = 300 K and $P(H_2)$ set at 1 bar, the H/Pt is at most 1.6 for the bimetallic cluster against 2.6 for the monometallic one. With a simple "geometric dilution" effect, this H/Pt value would have 2 for the bimetallic cluster. So, it means that the electronic effect of tin over Pt, evidenced in the preliminary charge analysis on Pt_{13} and $Pt_{10}Sn_3$ clusters without H adsorbed, also impacts the H coverage. Pt being charged less negatively in $Pt_{10}Sn_3$ than in Pt_{13}, it is more difficult to reach the area where hydrogen is adsorbed as an hydride with a H/Pt ratio near 3.

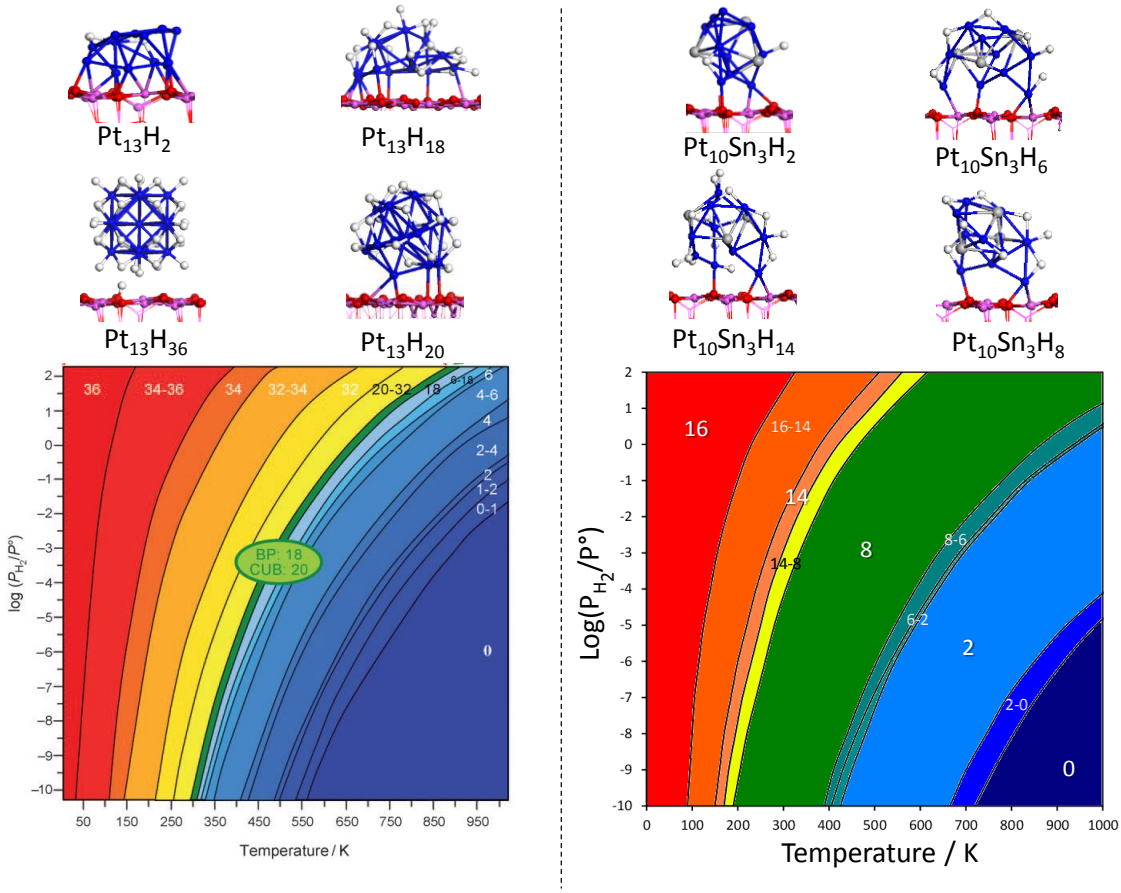


Figure IV-15 : Thermodynamic diagrams depicting the most stable hydrogen coverage as a function of the temperature and the hydrogen partial pressure for $Pt_{13}/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ from [37] on the left and $Pt_{10}Sn_3/\gamma\text{-}Al_2O_3(100)$ on the right. The number of hydrogen atoms per cluster is given in the corresponding zones. The yellow and red areas correspond to conditions where a cuboctahedral like geometry is preferred, whereas the initial geometry is preferred in the conditions depicted by the blue areas. The green zone depicts the reconstruction domain. All systems within a $\Delta_r G$ difference of 10kJ.mol^{-1} are indicated in the given zone. Examples of morphologies are presented on the top of the diagrams.

These morphological and thermodynamic analyzes suggest effects could be observed on the bimetallic catalysts XANES spectra compared with the monometallic ones. Besides, Singh et al [13] already observed the hydrogen effect is less pronounced - in terms of broadening, energy shift and whiteline increase - on bimetallic PtSn catalysts than on corresponding monometallic ones.

IV.4. XANES Study

IV.4.1. Experimental results

IV.4.1.1. Platinum L_3 edge

Experiment details are given in Chapter II.

Figure IV-16 presents the different HERFD XANES spectra obtained compared to those previously obtained for monometallic platinum catalysts.

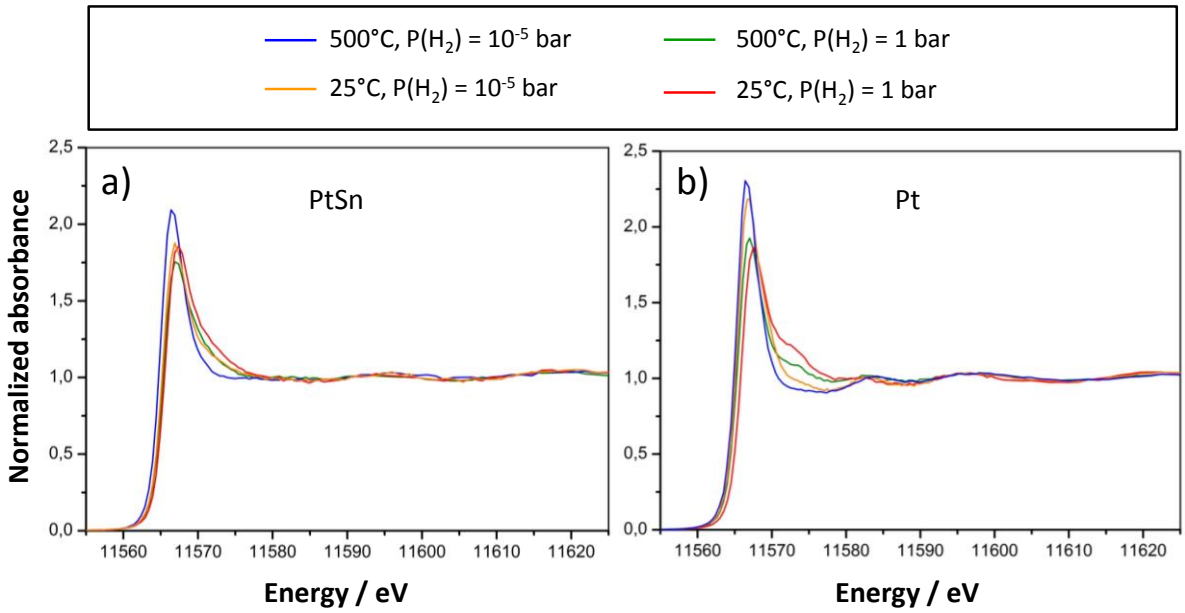


Figure IV-16 : Pt L_3-edge HERFD XANES for (a) PtSn/γ-Al_2O_3 and (b) Pt/γ-Al_2O_3 at different operating conditions : 500°C, P(H_2) = 10^{-5} bar (blue) ; 25°C, P(H_2) = 10^{-5} bar (orange) ; 500°C, P(H_2) = 1 bar (green) ; 25°C, P(H_2) = 1bar (red)

As a first observation, the white line of the bimetallic catalysts spectra is less intense and larger than for the monometallic. Features along the spectra also appear flattened on the bimetallic data and the 11574 eV shoulder present in the monometallic catalyst spectra seems smoothed. Last but not least, the spectra are clearly different for the four experimental points in the monometallic catalysts. On the contrary, for PtSn, three of the curves are very close. Only the spectra recorded under vacuum and at high temperature is clearly different. This corresponds to the lowest hydrogen coverage of the particles. It thus seems that for the other conditions, a step is reached and the hydrogen coverage is almost the same for the three conditions. This result is in accordance with other studies [32][13]. It is interesting to note that the thermodynamic study of the $H_{1\leq x\leq 20}Pt_{10}Sn_3$ predicts almost the same

morphologies and hydrogen coverage at [25°C, $P(H_2) = 10^{-5}$ bar], [25°C, $P(H_2) = 1$ bar] and [500°C, $P(H_2) = 1$ bar]. It seems to agree with the qualitative XANES observations.

IV.4.1.2. Tin K edge

As mentioned in the Method chapter, Pt L3 and Sn K-edges XAS data were recorded in separate experiments. Figure IV-17 presents the tin XANES spectra obtained in situ for the predefined sets of temperatures and hydrogen pressures.

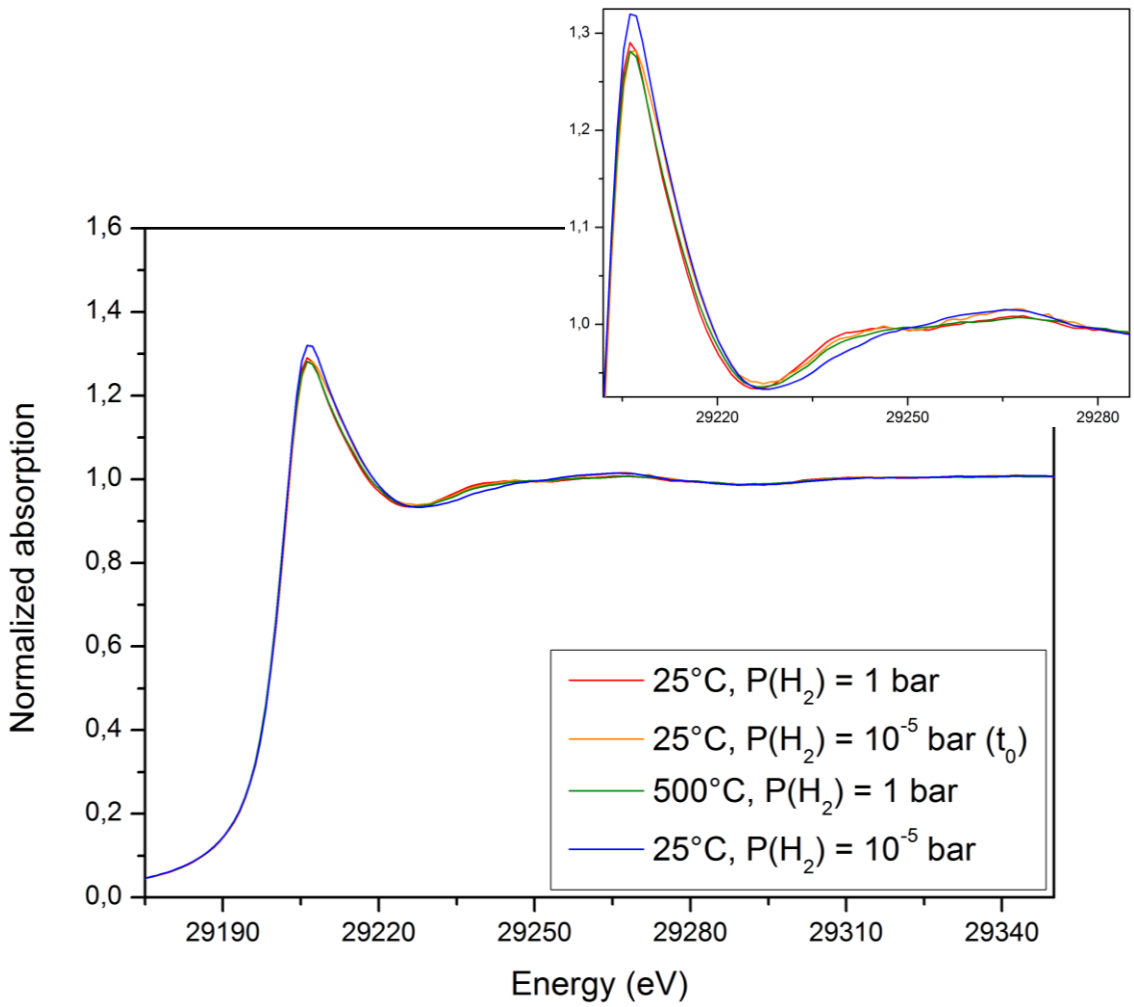


Figure IV-17: Sn K-edge XANES spectra of the PtSn/γ-Al_2O_3 catalyst at different operating conditions : 500°C, $P(H_2) = 10^{-5}$ bar (blue) ; 25°C, $P(H_2) = 10^{-5}$ bar (orange) ; 500°C, $P(H_2) = 1$ bar (green) ; 25°C, $P(H_2) = 1$bar (red)

As observed on the Pt L3-edge data set, all Sn K-edge XANES spectra for the PtSn/γ-Al2O3 catalyst are almost similar and quite featureless. Their white lines reach a maximum around 29206 eV and two small features appear at 29239 and 29266 eV. As noticed on the platinum data, only the spectrum recorded under vacuum at high temperature exhibits a difference : the relative intensity of both features changes (inset of Figure IV-17). This slight spectrum modification, in comparison with the corresponding observation made at the Pt-L3 edge, could be explained by the very small amount of tin really involved in the PtxSny metal particles (species expected to be sensitive to a change of H-coverage). Actually, as mentioned above, the selected metal loading of the catalyst corresponds to a Sn/Pt molar ratio of 1.5. But for a Pt3Sn stoichiometry, the Sn/Pt ratio is 1/3 and at the most, for a PtSn composition this ratio raise to 1. Therefore, the catalyst presents an important excess of tin, not involved in the PtxSny alloy particles.

In addition, if no time dependence was observed on the XANES spectra recorded in temperature whatever the $P(H_2)$ or at 25°C/$P(H_2)$ = 1 bar, the tin environment of the catalyst seemed to evolve under vacuum at room temperature (Figure IV-18). The white line increases in intensity, shifts toward higher energies and while the feature around 29239 eV disappears, the one around 29266 eV increases: the catalyst spectrum tends to the SnO_2 reference one. This reversible phenomenon was observed repeatedly on two different experiments. It should be noticed that even after fresh reduction, the catalyst Sn K-edge XANES spectrum is still far from the one of a Sn metal reference.
The XANES spectra of tin in PtSn/γ-Al_2O_3 catalysts are complex and so does its environment. Indeed, on the catalyst, tin seems to exist in various environments and oxidation degrees. If a part of the tin is involved in Pt_xSn_y alloys, to correctly interpret XANES data at the Sn K-edge, different tin species with various oxidation degrees [51,52] should be considered.

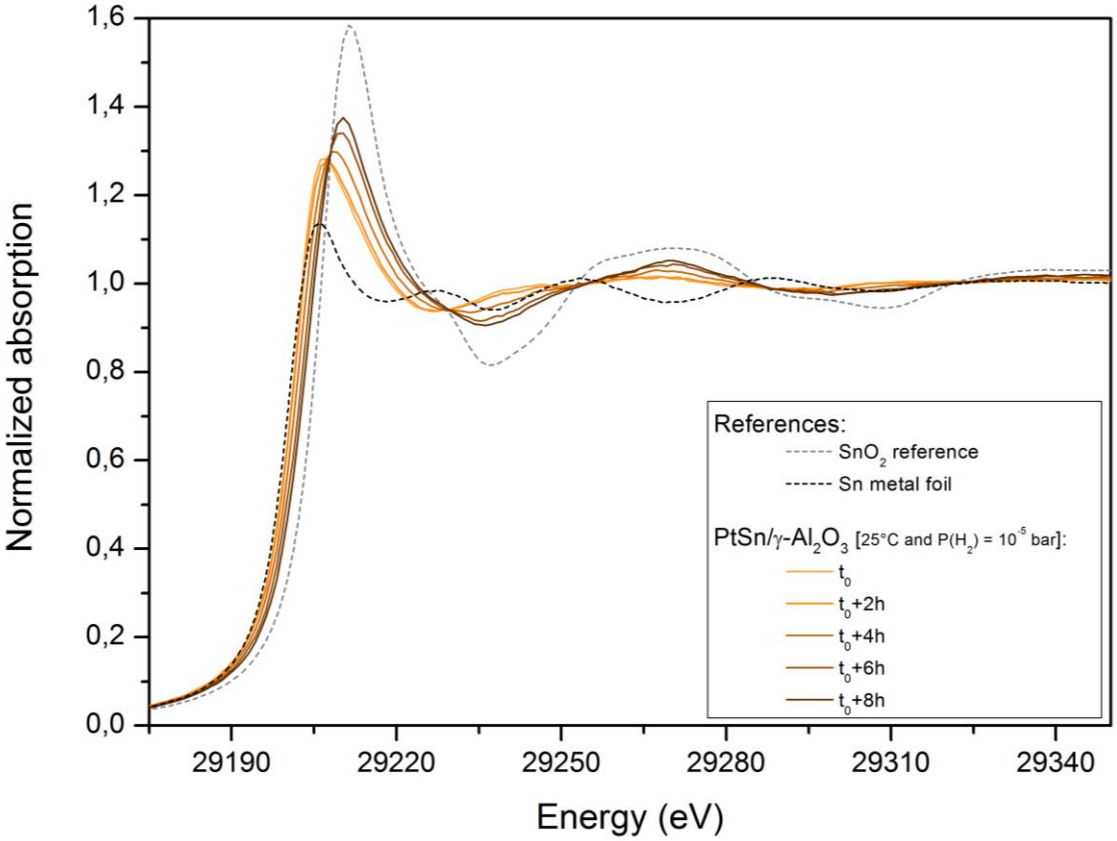


Figure IV-18 : Sn K-edge XANES spectra of the PtSn/γ-Al_2O_3 catalyst at 25°C after 0h (t_0), 2h, 4h, 6h and 8h under vacuum ($P(H_2) = 10^{-5}$ bar) compared with XANES spectra of SnO_2 and Sn bulk references.

IV.4.2. XANES simulations

The XANES spectra were simulated in the same way that for the Pt cluster described in chapter III. The same muffin-tin radius (1.47 Å) is used for Sn atoms than Pt atoms. It is close to the Sn atomic radius and allows an overlap with the Pt radius.

IV.4.2.1. Comparison with bulk PtSn alloys

To get a first idea, of the probable Sn content, and the possible geometry around the Pt atoms, we performed a series of simulations on different PtSn bulk alloys: PtSn, $PtSn_2$, PtSn4, Pt_2Sn_3, Pt_3Sn.

It can be seen in Figure IV-19 that the alloy spectra present much more features than the catalysts experimental ones. This is due to the high symmetry of Pt sites resulting in a reduced number of non-equivalent Pt atoms in the different alloys. This observation highlights the fact that the studied catalysts consist in very small clusters with almost no order, and many non-equivalent Pt atoms. However, on the alloy spectra, we observe clear tendencies when the tin loading increases :

(1) the white line shifts down to lower energies,

(2) the white line intensity decreases,

(3) a secondary peak after the white line at 11571 eV increases.

As this bump at 11571 eV does not appear on the experimental spectra, we can think the tin content in the catalyst bimetallic phase is low. These preliminary observations were the reason why we started the hydrogen adsorption theoretical study on the $Pt_{10}Sn_3$ clusters whose composition is close to Pt_3Sn alloy (see section IV.2).

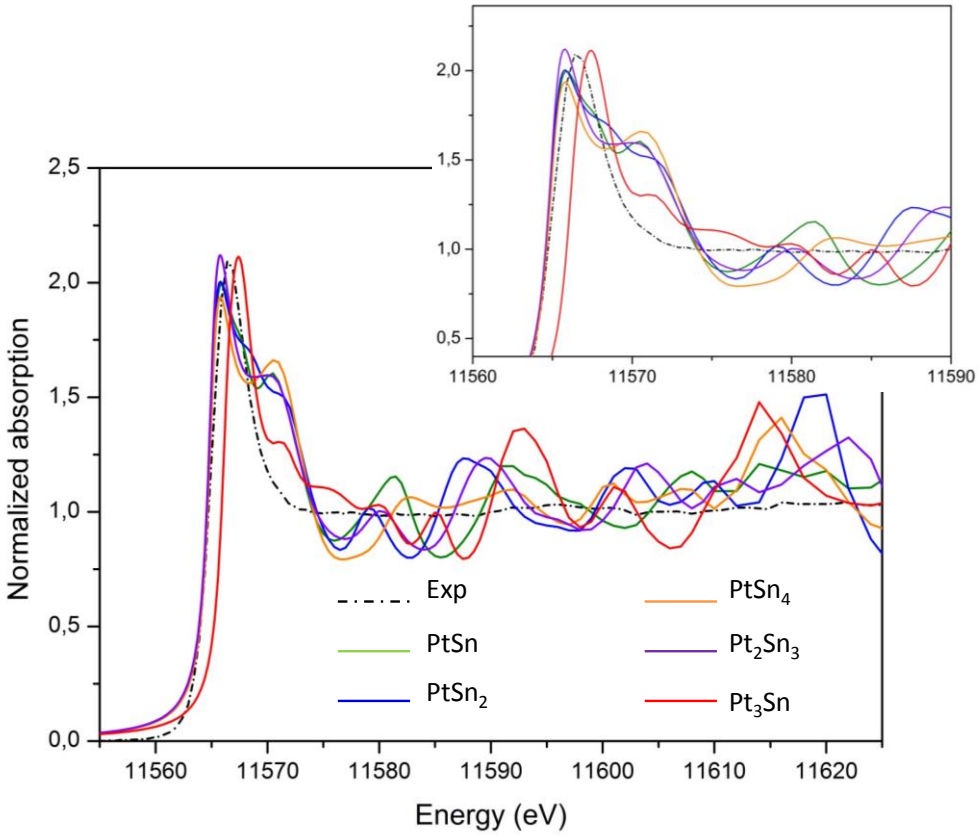


Figure IV-19 : Pt L_3-edge HERFD XANES for PtSn/γ-Al_2O_3 catalysts at 500°C under vacuum (dashed line) and simulated spectra of different Pt_xSn_y bulk alloys

IV.4.2.2. Models concerning the PtSn stoichiometry

The XANES simulations of the models obtained in section 2 on the Pt_xSn_{13-x} clusters, with 13 atoms and different Pt/Sn ratios were then done. As the models do not contain hydrogen, Figure IV-20 displays a comparison of the corresponding simulated spectra with the experimental data recorded at 500°C under vacuum. In these conditions, the Pt_xSn_{13-x} cluster surface is supposed to be free or with a minimum of hydrogen adsorbed.

As, it can be expected, the spectrum shapes appear less featured when the number of absorbing Pt atoms, *x*, in the cluster increases. Indeed when x is high the average effect is higher since the number of non-equivalent Pt atoms increases. It is only when x < 3 that an important peak appears at 11610 eV. Its absence in the experimental spectra tends to prove that the probable amount of Pt is larger than this value. When x > 2, after the white line the spectra are thus relatively flat with few characteristic features (Figure IV-20). Two bumps at 11595 eV and 11620 eV are anyway visible for all x values. We also observe a shift in energy, a broadening and a change in the shape of the white line. The higher the tin loading, the more shifted to the lower energies the spectra. At first sight, the best fit corresponds to models with low Sn loadings and particularly with *x* between 8 and 10.

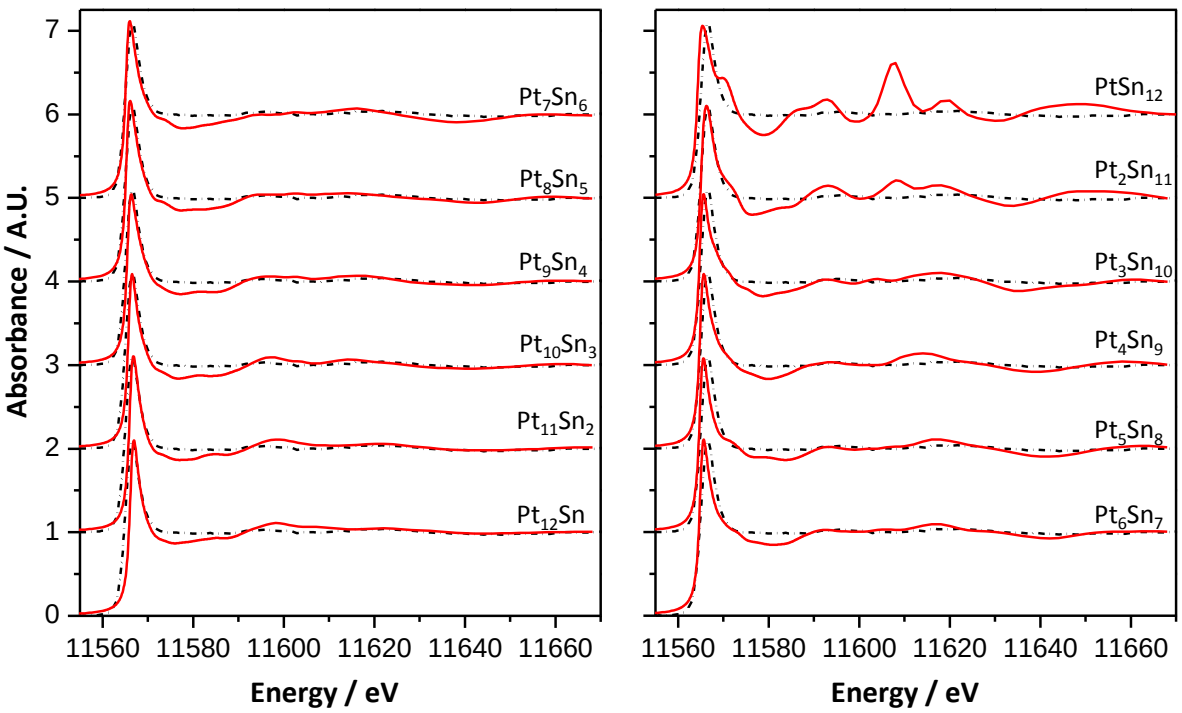


Figure IV-20 : Pt L_3-edge HERFD XANES for PtSn/γ-Al_2O_3 at 500°C under vacuum (dashed line) and simulated spectra for 13 atoms metallic clusters with different tin loadings supported on γ-Al_2O_3(100)

IV.4.2.3. XANES analysis of the hydrogen adsorption

The models library established in section 3, on $Pt_{10}Sn_3$ with various number of hydrogen atoms is now used to simulate the XANES spectra. We already saw that data recorded at 25°C and $P(H_2)$ = 1bar, at 500°C and 1 bar, and at 25°C under vacuum are very close. We thus keep the first of them as representative for the hydrogen coverage study. On the other side the spectrum recorded at 500°C under vacuum is taken as representative for the low hydrogen absorption case. Figure IV-21 presents the comparison between experimental and simulated spectra. At 500°C and under vacuum, the best fit corresponds to a model with 2H adsorbed on the cluster. This result is consistent with the thermodynamic diagram presented Figure IV-15. At 25°C and under vacuum, the model fitting the best to the experiment has 8H adsorbed on the cluster which corresponds to the thermodynamic diagram. As mentioned above, we also note that, on the thermodynamic diagram, at 500°C and 1bar of H_2, the H coverage is the same than at 25°C and under vacuum. This can explained the few differences observed between these two operating conditions.

Despite the lack of important parameters in our model as the particle size effect, the support face effect or the presence of oxidized tin, one can supposed that the trends observed here on the hydrogen adsorption is a good approximation of what truly happens. For example, these results could explain why bimetallic PtSn catalysts adsorbed less hydrogen than monometallic Pt ones.

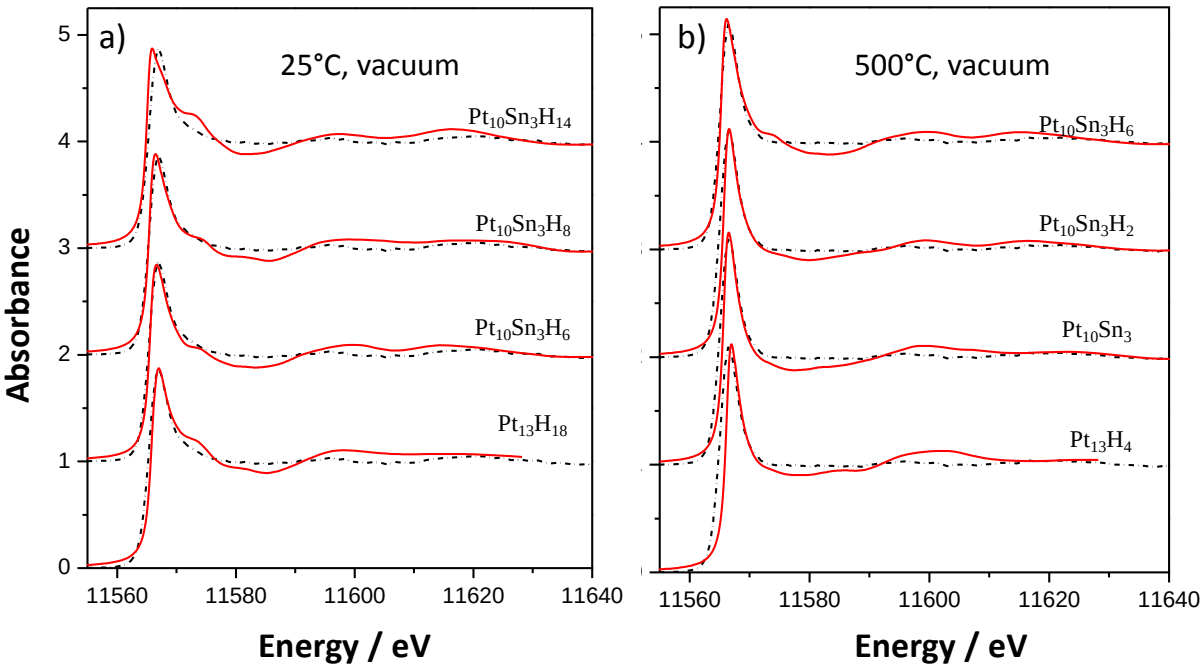


Figure IV-21 : Pt L_3-edge HERFD XANES for PtSn/γ-Al_2O_3 (dashed lines) at 25 °C under vacuum (a) and at 500°C under vacuum (b) and simulated spectra for $Pt_{10}Sn_3$ clusters with different hydrogen coverages supported on γ-Al_2O_3(100) and compared to the best fits obtained in the same operating conditions for monometallic Pt catalysts.

IV.5. Conclusion

In this work, models of bimetallic particles supported on gamma alumina (100) have been established with adsorption of hydrogen. These models allow a better understanding of the role of tin on the morphology, the electronic properties and the interaction with the support of those particles. Different compositions have been investigated and give several information about the dilution of Pt by tin. A library of models has been established considering hydrogen adsorption from 1H to 20H on a $Pt_{10}Sn_3$ cluster supported on Gamma alumina (100). For the analysis of the real material, this work is only a first step. The influence of the particle size, the effect of the differences faces of the substrate, the hydrogen adsorption on other stoichiometries must be analyzed and will permit to complete our bank of models. Moreover the scheme is complicated by possible oxidation phenomena [30,53,54]. At the end, probably with the help of other edges as the Pt L_1 one and the Sn K one, combining *ab initio* calculations and XANES experiments, a quantification of the hydrogen coverage will become possible. For the moment we give a possible solution. At least, the results are consistent with thermodynamic calculations and give already new insights into the influence of hydrogen on morphology and electronic properties of PtSn nanoclusters supported on gamma alumina.

IV.6. References

[1] H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 271–299.

[2] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 511–522.

[3] A. Chen, P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3767–804.

[4] J. H. Sinfelt, in *Handb. Heterog. Catal.* (Ed.: J.W. G. Ertl, E. Knözinger), Wiley, Weinheim, **1997**, pp. 1939–1955.

[5] W. D. Michalak, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1611–1622.

[6] G. J. Antos, A. M. Aitani, *Catalytic Naphta Reforming*, **2004**.

[7] C. F. de Raffinage, *French Patent*, **1969**, 2 031 984.

[8] G. J. Siri, J. M. Ramallo-López, M. L. Casella, J. L. G. Fierro, F. G. Requejo, O. A. Ferretti, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *278*, 239–249.

[9] A. Caballero, F. Villain, H. Dexpert, F. Lepeltier, B. Didillon, J. Lynch, *Catal. Letters* **1993**, *20*, 1–13.

[10] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, S. C. Fung, J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2925–2932.

[11] A. Iglesias-Juez, A. M. Beale, K. Maaijen, T. C. Weng, P. Glatzel, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2010**, *276*, 268–279.

[12] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, *J. Catal.* **2010**, *272*, 275–286.

[13] J. Singh, R. C. Nelson, B. C. Vicente, S. L. Scottb, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5503–13.

[14] J. M. Ramallo-López, G. F. Santori, L. Giovanetti, M. L. Casella, O. A. Ferretti, F. G. Requejo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11441–11451.

[15] A. Caballero, H. Dexpert, B. Didillon, F. Lepeltier, J. Lynch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11283–11285.

[16] O. A. Barias, A. Holmen, E. A. Blekkan, *J. Catal.* **1996**, 1–12.

[17] B. C. Vicente, R. C. Nelson, J. Singh, S. L. Scott, J. A. van Bokhoven, *Catal. Today* **2011**, *160*, 137–143.

[18] M. Fernández-garcía, *Cat. Rev.* **2002**, *44*, 59–121.

[19] M. W. Small, S. I. Sanchez, L. D. Menard, J. H. Kang, A. I. Frenkel, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3582–91.

[20] M. R. Ward, T. Hyde, E. D. Boyes, P. L. Gai, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1622–1631.

[21] K. Sohlberg, S. Rashkeev, A. Y. Borisevich, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1893–1897.

[22] D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. De Graaf, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, *J. Catal.* **2003**, *216*, 178–191.

[23] A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, S. R. Bare, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1911.

[24] A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12689–12703.

[25] S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. van Bokhoven, C. Lamberti, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1736–1850.

[26] A. I. Frenkel, M. W. Small, J. G. Smith, R. G. Nuzzo, K. O. Kvashnina, M. Tromp, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23286–23294.

[27] M. Tromp, J. A. van Bokhoven, O. V. Safonova, F. M. F. De Groot, J. Evans, P. Glatzel, *AIP Conf. Proc.* **2007**, *882*, 651–653.

[28] H. Mistry, F. Behafarid, S. R. Bare, B. Roldan Cuenya, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 348–352.

[29] F. D. Vila, J. J. Rehr, S. D. Kelly, S. R. Bare, S. R. Bare, *J. Phys. Chem. C* **2013**, DOI 10.1021/jp403931z.

[30] A. Jahel, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, P. Raybaud, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, P. Avenier, S. Lacombe, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10073 – 10083.

[31] J. Shen, J. M. Hill, R. M. Watwe, B. E. Spiewak, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3923–3934.

[32] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **2003**, *220*, 115–126.

[33] F. Vigné, J. Haubrich, D. Loffreda, P. Sautet, F. Delbecq, *J. Catal.* **2010**, *275*, 129–139.

[34] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012045.

[35] J. Llorca, N. Homs, J. León, J. Sales, J. L. G. Fierro, P. R. De, *Appl. Catal.* **1999**, *189*, 77–86.

[36] C. H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2010**, *274*, 99–110.

[37] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 200–207.

[38] C. Jensen, D. Buck, H. Dilger, M. Bauer, F. Phillipp, E. Roduner, *Chem. Commun. (Camb).* **2013**, *49*, 588–90.

[39] A. Jahel, Etude de L'ajout d'Indium Au Système Pt-Sn/Al2O3-Cl Utilisé En Réformage Catalytique, Université Montpellier II, **2010**.

[40] A. Gorczyca, V. Moizan-Baslé, C. Chizallet, O. Proux, W. Del Net, E. Lahera, J.-L. Hazemann, P. Raybaud, Y. Joly, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, DOI 10.1002/anie.201403585.

[41] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.

[42] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.

[43] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson, *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 354–360.

[44] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1346–1357.

[45] A. . Shukla, A. . Aricò, K. . El-Khatib, H. Kim, P. . Antonucci, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *137*, 20–29.

[46] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* **1981**, *71*, 360–372.

[47] F. Behafarid, L. K. Ono, J. R. Croy, G. Shafai, S. Hong, T. S. Rahman, S. Mostafa, S. R. Bare, B. R. Cuenya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11766–11779.

[48] J. Fearon, G. W. Watson, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1989.

[49] R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **1994**, *148*, 771–778.

[50] K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **1991**, *127*, 287–306.

[51] J. Olivier-Fourcade, M. Womes, J. Jumas, F. Le Peltier, S. Morin, B. Didillon, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1734–1744.

[52] R. Burch, *J. Catal.* **1981**, *71*, 348–359.

[53] E. Merlen, P. Beccat, J. C. Bertolini, P. Delichère, N. Zanier, B. Didillon, *J. Catal.* **1996**, *159*, 178–188.

[54] S. ADKINS, *J. Catal.* **1984**, *89*, 371–379.

Conclusion générale et perspectives

1 RESULTATS 176

1.1 CATALYSEURS MONOMETALLIQUES 176

1.2 CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES 177

2 PERSPECTIVES 178

2.1 EXPÉRIMENTALES 178

2.2 THÉORIQUES 178

2.2.1 SIMULATIONS XANES 178

2.2.2 MODÈLES 178

3 RÉFÉRENCES 180

1 Résultats

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, notamment pour les catalyseurs de reformage catalytique. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors des réactions catalysées, cette étude est focalisée sur la géométrie locale des sites métalliques et leur densité électronique. Pour ce faire, une approche originale a été adoptée, combinant expériences XANES haute résolution in situ et simulations quantiques, ces dernières visaient à la proposition de modèles structuraux pertinents, à la quantification de la réactivité des agrégats et au calcul des caractéristiques spectrales pour comparaison à l'expérience. L'identification de la morphologie des particules, de l'interaction métal-support et du taux de couverture en H a ainsi été rendue possible par l'association de l'expérience et du calcul.

1.1 Catalyseurs monométalliques

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur les catalyseurs monométalliques de Pt. Des modèles existants de 13 atomes de Pt supportés sur la face (100) de l'alumine Gamma avec différents taux de couverture en hydrogène ont été utilisés pour simuler des spectres XANES. Ces spectres simulés ont été comparés aux résultats expérimentraux acquis sous différentes conditions de température et de pression d'hydrogène. Cette première approche nous a permis de discriminer certaines morphologies de particules. Afin de se rapprocher de la réalité des systèmes étudiés, de nouveaux modèles de particules hydrogénées de 13 atomes ont été élaborés et investigués sur la face hydratée (110) de l'alumine Gamma. La combinaison des spectres simulés des modèles obtenus sur les deux faces principales de l'alumine Gamma, comparée à l'expérience, nous a permis de quantifier le taux d'adsorption en hydrogène des catalyseurs pour chacune des conditions de température et de pression d'hydrogène étudiées.

Cette première étude a utilisé uniquement des modèles comportant 13 atomes. Le système étudié n'étant pas monodisperse en taille, nous nous sommes alors intéressés à l'effet de la taille des particules sur la signature XANES. L'adsorption d'hydrogène sur des modèles de particules de tailles plus petites et plus importantes que 13 atomes a donc été étudiée. L'élaboration de ces modèles a apporté des informations supplémentaires sur la réactivité accrue des petites particules. La comparaison des simulations des spectres XANES correspondant à ces modèles à l'expérience a apporté peu de détails supplémentaires sur la taille de particules. Les oscillations des spectres XANES ont tout de même laissé penser à la présence de particules plus grosses. Ceci a été confirmé par une étude par microscopie électronique en transmission haute résolution. Bien que la méthode combinant

expériences XANES et théorie n'ait pas permis de définir une taille de particules, la quantification du taux de couverture en hydrogène a été accessible.

1.2 Catalyseurs bimétalliques

Suite à ces résultats concluant sur les catalyseurs monométalliques, l'étude s'est orientée sur les systèmes bimétalliques platine-étain. Une analyse théorique conséquente sur la stoechiométrie des particules puis l'adsorption d'hydrogène sur des agrégats $Pt_{10}Sn_3$ a tout d'abord permis d'avoir des informations sur l'influence de l'étain sur l'interaction métal support, mais aussi sur l'adsorption d'hydrogène. En effet, plus la concentration en étain est élevée, plus l'intéraction de la particule avec le support est faible. Les atomes d'étain se placent préférentiellement éloignés du support. L'étain a un effet électronique sur le platine, en lui donnant des électrons. De plus, les atomes d'hydrogène ne s'adsorbent pas sur les atomes d'étain. Les simulations de spectres XANES de ces premiers modèles ont alors été comparées à l'expérience. Bien que correspondant à d'importantes approximations, ces simulations ont déjà permis de distinguer les taux de recouvrement en hydrogène en fonction de la température et de la pression en hydrogène. De nombreux paramètres restent encore à prendre en compte dans les modèles, comme les différentes faces de l'alumine et la taille des particules. La présence de l'étain nécessite aussi de prendre en compte les différents états d'oxydation de l'étain. En particulier, l'alumine semble avoir un fort effet sur l'oxydation de l'étain comparé à d'autres supports tels que la silice. [1]

2 Perspectives

2.1 Expérimentales

Nous avons montré que le XANES haute résolution permet d'obtenir des informations nouvelles sur les systèmes étudiés, notamment par des expériences in situ. Il serait donc intéressant de tester d'autres adsorbants que l'hydrogène. Dans un contexte de raffinage de pétrole, un hydrocarbure tel qu'un alcane en mélange avec l'hydrogène devrait être testé. A cette fin des premiers modèles ont déjà été élaborés. [2]

L'influence du mode de préparation des catalyseurs, en particulier bimétalliques, peut également être analysée par XANES. En effet, le mode de synthèse a une influence sur l'interaction Pt-Sn. Elle implique aussi la présence d'étain sous différents états d'oxydation. [3]. La présence du chlore a également probablement une influence. On pourrait étudier son effet éventuel sur les spectres XANES en partant des modèles monométalliques déjà existants. On pourrait enfin utiliser la même procédure pour suivre l'effet de l'ajout d'indium lors de la synthèse. [4]

La microscopie HR STEM-HAADF devrait aussi apporter de nouvelles informations sur les catalyseurs bimétalliques notamment grâce au contraste en Z. En effet, les atomes d'étain pourraient vraisemblablement être différenciés des atomes de Pt. Des renseignements plus spécifiques sur la position des atomes d'étain au sein des agrégats de platine, ou plutôt isolés au sein du support, ou l'observation d'une ségrégation des deux métaux pourraient être obtenus.

2.2 Théoriques

2.2.1 Simulations XANES

Dans un premier temps, il serait intéressant de simuler les spectres XANES des modèles bimétalliques au seuil K de l'étain. En effet, l'influence de la stoechiométrie ansi que l'adsorption d'hydrogène pourrait être étudiée en première approximation. Ensuite, en effectuant des combinaisons linéaires avec les spectres simulés des deux oxydes d'étain (SnO et SnO_2), il est certainement envisageable de connaitre la proportion d'étain sous ses différents états d'oxydation.

2.2.2 Modèles

Dans un second temps, les modèles utilisés au cours de cette thèse nécessitent un affinement à de nombreux niveaux. Par exemple, les différentes faces de l'alumine et la taille des particules n'ont pas été systématiquement prises en compte. En particulier, la face (111) a été négligée, ainsi que les bords et les coins des plaquettes d'alumine. En effet ces dernières pourraient présenter une forte réactivité.

Cependant, les spectres XANES expérimentaux ne présentant que de faibles oscillations, les différences au niveau du changement de surface d'alumine ou de la taille des particules sur les spectres simulés, n'ont pas permis de conclure. L'étain, sous ses différents états d'oxydation présente forcément de nombreux changements dans sa structure électronique. Ces changements peuvent aussi influencer la structure électronique de ses voisins, et particulièrement du platine. De plus fortes différences dans les spectres XANES peuvent alors être attendues. Les résultats obtenus sur des modèles de 13 atomes sur une seule face de l'alumine γ étant déjà concluants, l'étude de l'incorporation des oxydes d'étain sur ces modèles est prometteuse.

3 Références

[1] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2000**, *55*, 213–223.

[2] C. Mager-Maury, Etude théorique de l'effet des propriétés acido-basiques de l'alumine-γ sur la réactivité de nanoagrégats métalliques, Ecole Normale Supérieure de Lyon, **2011**.

[3] J. Olivier-Fourcade, M. Womes, J. Jumas, F. Le Peltier, S. Morin, B. Didillon, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1734–1744.

[4] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, *J. Catal.* **2010**, *272*, 275–286.