HAL
open science

Catalyseurs d'hydrotraitement à base de Mo supporté sur alumine : genèse de la phase active et effet de support par une approche science des surfaces

Cédric Bara

To cite this version:

Cédric Bara. Catalyseurs d'hydrotraitement à base de Mo supporté sur alumine : genèse de la phase active et effet de support par une approche science des surfaces. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066332 . tel-01617020

HAL Id: tel-01617020

https://theses.hal.science/tel-01617020v1

Submitted on 16 Oct 2017

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

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

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux - ED 397

Laboratoire de Réactivité de Surface / Equipe Catalyse

Catalyseurs d'hydrotraitement à base de Mo supporté sur alumine : genèse de la phase active et effet de support par une approche science des surfaces

Par Cédric Bara

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par M. Xavier Carrier

Soutenance prévue le 14 octobre 2015 devant le jury composé de :

M. C. Geantet (IRCELyon)	Directeur de recherche	Rapporteur
M. B. Domenichini (U. Bourgogne)	Professeur	Rapporteur
M. R. Lazzari (UPMC)	Chargé de Recherche	Examinateur
M. X. Carrier (UPMC)	Professeur	Directeur de thèse
M. M. Digne (IFPEn)	Ingénieur IFPEn	Examinateur
Mme. E. Devers (IFPEn)	Ingénieur IFPEn	Examinateur
Mme. A-F Lamic-Humblot (UPMC)	Maître de conférences	Invitée

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I. Synthèse bibliographique 6

I. Introduction 7
II. Description de la phase active 8
II.1. Catalyseurs non promus de type $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 8
II.2. Catalyseurs promus de type $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 11
II.3. Morphologie de la phase active : études expérimentales sur substrats plans et poudre 14

III. Rôle du support sur l'orientation de la phase active 18
III.1. Effet du support en catalyse d'hydrotraitement 18
III.2. Orientation de la phase active par rapport au support : études expérimentales 19
III.3. Orientation de la phase active par rapport au support : études théoriques 21
III.3.1.Catalyseur de type $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 21
III.3.2.Catalyseur de type $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 24

III.4. A review of surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts 26

IV. Conclusion et stratégie expérimentale 44

Références 46

Chapitre II. Approche expérimentale 49

I. Introduction 49
II. Synthèse de catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ 51
II.1. Matériel 51
II.2. Procédure de nettoyage 52
II.3. Dépôt de Mo en excès de solution : adsorption à l'équilibre 53
II.4. Dépôt de Mo par imprégnation 54
II.5. Sulfuration des catalyseurs modèles 56

III. Caractérisation par XPS 59
III.1. Acquisition et analyse des spectres XPS 59
III.1.1.Conditions d'acquisition des spectres 59
III.1.2.Traitement des spectres XPS 59

III.2. Quantification du dépôt de Mo par spectroscopie XPS 60
III.2.1.Principe du calcul 60
III.2.2.Validation de la quantification par XPS 61

III.3. Analyse de la phase sulfure 63
III.3.1.Méthodologie 63
III.3.2.Transfert à l'air des échantillons sulfurés 67

IV. Spectroscopie d'absorption X : GI-EXAFS 71

IV.1. Introduction 71
IV.2. Principe de la spectroscopie EXAFS et GI-EXAFS 71
IV.3. Polarisation du faisceau X 73
IV.4. Analyse des catalyseurs modèles 74

V. Morphologie de la phase active par microscopie 78

V.1. Microscopie à Force Atomique (AFM) 78
V.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET) 80

VI. Conclusion 82

Références……..83

Chapitre III. Catalyseurs modèles de type $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ préparés par ..... adsorption à l'équilibre 85

Chapitre IV. Catalyseurs modèles de type $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ préparés par ..... imprégnation 123

I. Introduction 125
II. Etude de la phase oxyde des systèmes modèles $MoO_x/\alpha Al_2O_3$ 126

II.1. Répartition du Mo : échelle macroscopique 126
II.1.1.Analyse XPS 126
II.1.2.Cartographie par fluorescence X 127

II.2. Dispersion du molybdène : échelle nanométrique 129
II.2.1.Densité surfacique déterminée par microscopie AFM 129
II.2.2.Topographie de surface : AFM 131

II.3. Nature des espèces molybdiques 138
II.3.1.Degré de condensation : ToF-SIMS 138
II.3.2.Approche moléculaire de la phase oxyde par GI-EXAFS 142

II.4. Conclusion sur la phase oxyde des systèmes modèles $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$ ... 152

III. Etude de la phase sulfure des catalyseurs modèles MoS_2/α-Al_2O_3 154

III.1. Effet du support sur la sulfuration : aspects quantitatifs 154

III.1.1.Suivi de la sulfuration par spectrométrie XPS 154

III.1.2.Taille et dispersion des feuillets 158

III.2. XAS : taille et orientation de la phase sulfure 162

III.2.1.Etude XANES des catalyseurs modèles 162

III.2.2.Etude EXAFS des catalyseurs modèles 164

III.2.3.Conclusion 169

III.3. Conclusion sur la phase sulfure 170

IV. Influence de la voie de synthèse : adsorption vs imprégnation 172

IV.1. Influence de la voie de synthèse sur la sulfuration 172

IV.1.1.Système modèle supporté sur la face A $11\bar{2}$ 172

IV.1.2.Système modèle supporté sur la face M $1\ \bar{1}$ 173

IV.1.3.Système modèle supporté sur la face R $1\bar{1}\ 2$ 175

IV.2. Complémentarité des deux voies de synthèse 176

V. Conclusion sur les catalyseurs modèles imprégnés 179

Références……181

Conclusion générale 183

Annexes..... 189

Introduction générale

Introduction générale

La pollution liée aux carburants automobiles constitue une problématique majeure pour les populations des pays industrialisés ce qui incite les gouvernements à mettre en place différentes normes visant à limiter ces émissions. Ainsi, par exemple, la teneur réglementaire en soufre, poison pour les catalyseurs des pots catalytiques et des raffineries, mais aussi responsable des pluies acides à été réduite par 50 en 13 ans (norme Euro 5)[1] passant de 500 ppm en 1996 à 1 ppm en 2 9 pour les essences et gasoils commercialisés dans l'Union Européenne.[2]

Afin de répondre aux spécifications sur les carburants, différents hétéroélements (soufre, oxygène, azote, organométalliques) sont donc éliminés lors du raffinage des produits pétroliers au cours des étapes d'hydrotraitement HDT).[1,3] La teneur en soufre est réduite lors du procédé d'hydrodésulfuration HDS grâce à des catalyseurs, qui sont principalement des sulfures de molybdène MoS_2, ou de tungstène WS_2, promus par des métaux du groupe VIII, tels que le cobalt ou le nickel et déposés sur un support oxyde de type alumine ou silice-alumine.[4–6] La réponse aux nouvelles normes environnementales passe donc par une amélioration de ces catalyseurs, ce qui implique, en plus d'une meilleure description de la morphologie de la phase active à la surface de l'oxyde, une caractérisation plus précise des interactions entre le support et le métal déposé lors des différentes étapes de synthèse (imprégnation, séchage, calcination, sulfuration).[7] En effet, les descripteurs macroscopiques utilisés jusqu'à présent texture et nature cristalline du support ne suffisent plus pour comprendre ce qui se passe réellement à l'interface support-précurseur et peu d'études mentionnent les interactions du précurseur avec des faces cristallines privilégiées du support, si ce n'est via des simulations théoriques ou en utilisant des films minces de structure mal définie.[8] L'optimisation de ces catalyseurs passe donc aujourd'hui par une compréhension fondamentale du système à une échelle moléculaire, notamment concernant l'effet des différentes faces cristallines du support oxyde sur la phase active.[9]

La mise en place d'une approche science des surfaces,[10] où l'analyse se fait via la décomposition en éléments plus simples (surfaces modèles notamment[11]), permet de relever les défis mentionnés ci-dessus en utilisant des outils de caractérisation microscopiques (modélisation moléculaire, caractérisations physico-chimiques) et donc en appréhendant plus

précisément : i) la nature de la surface du support en fonction des faces cristallines exposées, ii) les interactions support-précurseur et iii) la morphologie de la phase active en fonction des faces cristallographiques. Ces surfaces modèles monocristaux d'alumine α,[12] ou bien d'oxyde de titane[13] par exemple sont d'autant plus intéressantes qu'elles permettent de modéliser les supports industriels constitués d'agrégats de particules nanométriques présentant individuellement plusieurs types de faces cristallines.

Une des premières approche de ce type a ainsi été introduite au début du siècle dernier par Langmuir[14] (1922): « *Most finely divided catalysts must have structure of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principle in this case is well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodie*s…». L'optimisation des outils de caractérisation avec l'appui de la modélisation moléculaire permet aujourd'hui de tirer pleinement partie de ce type d'approche.

Au cours de ces travaux de thèse, cette approche dite « science des surfaces » a été appliquée à l'étude de système à base de molybdène déposé sur des monocristaux d'alumine α d'orientation bien spécifique car il n'existe actuellement pas de monocristaux d'alumine γ de taille suffisante pour être manipulés. L'originalité du travail repose sur le dépôt du précurseur métallique par voie aqueuse sur des supports oxyde afin de respecter les conditions usuelles de synthèse des catalyseurs d'hydrotraitement. Parallèlement à cette approche, la synthèse de monocristaux d'alumine γ a été envisagée via notamment la calcination de monocristaux naturels de boehmite, qui est un des précurseurs industriels de l'alumine γ. Néanmoins, cette approche ne sera mentionnée qu'en Annexe I car elle n'a pas aboutie.

Au cours du premier chapitre de cette thèse, une étude bibliographique sera consacrée à la description de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement et au rôle du support sur les caractéristiques de cette phase active. Un article de revue[15] complètera ce chapitre en montrant d'une part les similitudes structurales i.e hydroxyles entre l'alumine α et l'alumine γ, justifiant ainsi l'approche décrite dans ce manuscrit et d'autre part l'apport des surfaces modèles d'oxyde d'aluminium i.e. monocristaux d'alumine α et films minces) pour améliorer la description de la phase active à une échelle moléculaire (morphologie, orientation… et comprendre l'effet du support sur la genèse de cette phase sulfure.

L'utilisation de surfaces modèles a permis d'étudier les catalyseurs modèles à l'aide de nombreuses techniques de surface qui seront décrites dans le second chapitre. Les techniques d'analyse les plus couramment utilisées seront détaillées, comme la spectrométrie de photoélectrons X XPS , la spectroscopie d'absorption X en incidence rasante GI-EXAFS) ou encore la microscopie à force atomique (AFM).

Les troisième et quatrième chapitres seront consacrés à l'étude de l'influence du support sur la genèse de la phase oxyde et sur la phase sulfure. Ils viseront notamment à évaluer la force des interactions métal/support établies lors des étapes de calcination et de sulfuration.

Le troisième chapitre sera dédié à une approche totalement modèle où le dépôt du précurseur métallique sera réalisé par adsorption à l'équilibre sur quatre surfaces différentes d'alumine α (C (0001), R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$) avant sulfuration des systèmes modèles. Nous montrerons ainsi les variations de réactivité des différentes surfaces vis-à-vis de l'adsorption des espèces molybdiques. La description fine de la surface des monocristaux d'alumine α en termes de groupements de surface permettra une rationalisation de ces différences de comportement. L'influence du support sur la sulfuration sera également mise en évidence par spectrométrie XPS et par microscopies AFM et MET. Ces résultats permettront une évaluation de la force des interactions métal/support et la mise en évidence d'un effet de support sur les caractéristiques de la phase active. Ce chapitre sera présenté sous la forme d'un article en cours de soumission.

Le quatrième chapitre sera consacré à une approche moins éloignée des conditions industrielles de synthèse des catalyseurs d'hydrotraitement puisque le dépôt du précurseur métallique sera réalisé par imprégnation. Nous montrerons notamment comment les interactions métal/support influencent la genèse de la phase active en terme de croissance des feuillets, d'orientation ou d'empilement. Une comparaison avec la méthode d'adsorption à l'équilibre permettra également de montrer la sélectivité de cette dernière voie de synthèse.

En conclusion, les résultats obtenus par adsorption à l'équilibre et imprégnation sur les catalyseurs modèles seront transposés par analogie à des catalyseurs réels supportés sur alumine γ. Grâce aux similitudes structurales α/γ, un modèle sera proposé pour expliquer en partie la réactivité des différentes faces cristallographiques de l'alumine γ.

Références

[1] C. Song, *Catal. Today* **2003**, *86*, 211–263.
[2] H. Toulhoat, P. Raybaud , *Catalysis by Transition Metal Sulphides from Molecular Theory to Industrial Application*, Technip, **2013**.
[3] M. Breysse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, *Catal. Today* **2008**, *130*, 3–13.
[4] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* **1981**, *68*, 433–452.
[5] R. Prins, in *Handbook of Heterogenous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1997**.
[6] J. Grimblot, *Catal. Today* **1998**, *41*, 111–128.
[7] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. Massoth, in *Catalysis Science and Technology* (Eds.: J.R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, Heidelberg, **1996**.
[8] H.-J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2224–2242.
[9] Y. Sakashita, Y. Araki, H. Shimada, *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *215*, 101–110.
[10] H.-J. Freund, M. Heyde, N. Nilius, S. Schauermann, S. Shaikhutdinov, M. Sterrer, *J. Catal.* **2013**, *308*, 154–167.
[11] G. Rupprechter, C. Weilach, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184019/1–184019/17.
[12] A. Tougerti, C. Méthivier, S. Cristol, F. Tielens, M. Che, X. Carrier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6531–6543.
[13] C. Arrouvel, H. Toulhoat, M. Breysse, P. Raybaud, *J. Catal.* **2004**, *226*, 260–272.
[14] I. Langmuir, *Trans. FARADAY Soc.* **1922**, *17*, 0621–0654.
[15] C. Bara, E. Devers, M. Digne, A.-F. Lamic-Humblot, G. Pirngruber, X. Carrier, *ChemCatChem* **2015**, DOI 10.1002/cctc.201500436.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I. Introduction 7

II. Description de la phase active 8

II.1. Catalyseurs non promus de type $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 8

II.2. Catalyseurs promus de type $CoMoS/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 11

II.3. Morphologie de la phase active : études expérimentales sur substrats plans et poudre 14

III. Rôle du support sur l'orientation de la phase active 18

III.1. Effet du support en catalyse d'hydrotraitement 18

III.2. Orientation de la phase active par rapport au support : études expérimentales 19

III.3. Orientation de la phase active par rapport au support : études théoriques 21

III.3.1.Catalyseur de type $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 21

III.3.2.Catalyseur de type $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 24

III.4. A review of surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts 26

IV. Conclusion et stratégie expérimentale 44

Références 46

I. Introduction

Au cours de cette synthèse bibliographique, la structure de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène (Mo) sera détaillée à partir d'études théoriques et expérimentales. Les différents paramètres et notamment le rôle du support qui influencent la morphologie et l'orientation de la phase active seront également discutés. L'apport de la science des surfaces dans la compréhension des interactions entre la phase active et le support des catalyseurs d'hydrotraitement sera ensuite explicité dans une revue publiée. Cette revue décrit premièrement la synthèse et la structure de supports modèles de type monocristaux ou films minces. Les différentes voies de synthèse en phase aqueuse de catalyseurs modèles supportés sur oxyde y sont ensuite détaillées dans une seconde partie. Enfin, la description de la genèse de la phase active (sulfure de molybdène, MoS_2) des catalyseurs modèles d'hydrodésulfuration HDS, ainsi que l'effet du support sur l'orientation des feuillets de MoS_2 sont exposés dans la troisième partie de la revue. L'ensemble de ces rappels permettra d'expliciter la problématique liée à ces travaux de thèse en conclusion de ce chapitre.

II. Description de la phase active

II.1. Catalyseurs non promus de type $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Les particules de disulfure de molybdène (MoS_2) à structure lamellaire constituent la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène. Les particules sont constituées de couches S-Mo-S formant un feuillet constitué de deux couches d'atomes de soufre orientées selon le plan 1 et d'une couche intermédiaire d'atomes de molybdène, qui sont liés à six atomes de soufre voisins dans une géométrie prismatique trigonale. Des structures lamellaires généralement de quelques nanomètres (3-4 nm sont formées par l'empilement de plusieurs feuillets de MoS_2, généralement un à cinq, maintenus entre eux par des interactions faibles de type van der Waals (Figure 1).[1–3]

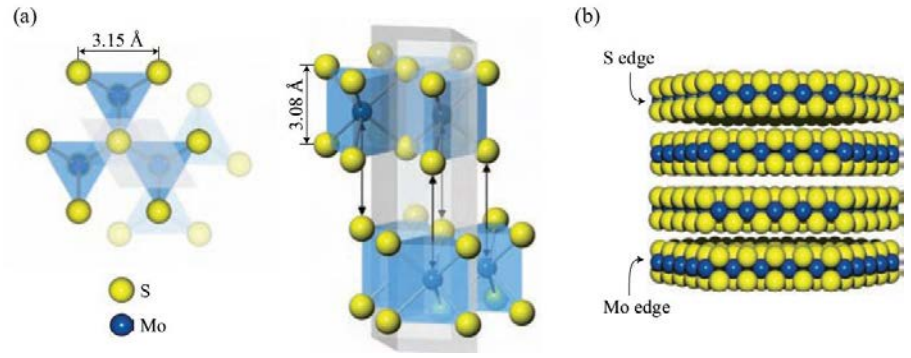


Figure 1 : (a) Vue de dessus et de côté d'un cristal de MoS_2. Chaque feuillet S-Mo-S est décalé par une rotation de ± 60 ° par rapport aux feuillets adjacents de sorte que le Mo d'une couche est placé directement en face du soufre de l'autre couche (flèche noire). (b) Cluster de MoS_2 constitué de 4 feuillets, avec alternance de bords M-edge et S-edge entre les différentes couches.[2]

Ces particules de MoS_2 présentent deux types de bords correspondant à deux plans cristallographiques distincts : le plan $\bar{1}\,1$ pour les bords dits « S-edge » (bord soufré) et le plan $1\,\bar{1}$ pour les bords dits « M-edge » (bord molybdène, notés aussi Mo-edge) dont les stabilités respectives dictent la morphologie des particules depuis un triangle vers un hexagone tronqué (Figure 2).[4,5] Dans un cluster, il y a alternance entre un bord S-edge et M-edge, de sorte que le bord S-edge d'une couche soit directement au-dessus du bord Mo-edge de la couche au dessous et vice versa (Figure 1- b).[2]

Le 1er modèle géométrique portant sur la morphologie 2D des nano-particules de MoS_2 a été proposé par Kazstelan et *al.*[6]

La proportion des sites de bords en fonction de la morphologie 2D des nanoparticules de MoS_2 a été mise en évidence pour différentes morphologies de particules : chaîne (C), triangle (T), hexagone (H), rhomboèdre (R).

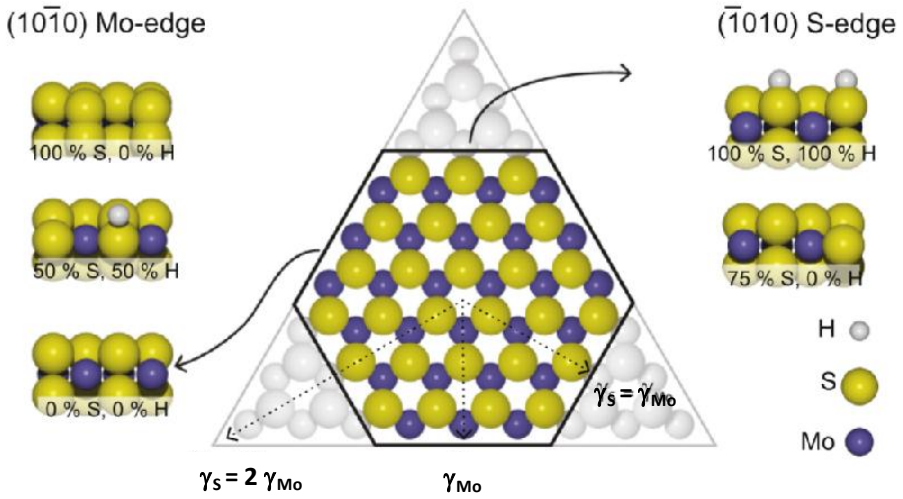


Figure 2 : Diagramme de Wulff d'une particule de MoS_2 exposant la face basale (0001). La figure illustre la dépendance de la morphologie à l'énergie libre (γ) des bords de bas indices (¯) et (¯). Si le rapport de l'énergie libre des bords (γ_S/γ_{Mo}) excède 2, la forme sera triangulaire et seul le bord M-edge sera exposé. Si ce rapport est compris entre 1 et 2 la forme sera un hexagone tronqué où les bords S-edge et M-edge seront tous deux exposés. Sont également représentés les bords S-edge et Mo-edge avec différentes couvertures en soufre.[5]

Ce modèle a permis de discriminer la nature des atomes de molybdène et de soufre suivant leur position (coin, bord, basale) au sein du feuillet (Figure 3 . L'avancée des techniques de caractérisation par adsorption de molécules sondes[7] et des simulations par DFT[8–11] permettront de mettre en évidence par la suite que les molécules soufrés s'adsorbent sur les sites insaturés (« Coordinatively Unsatured Sites ») qui agissent comme des sites de Lewis et présentent donc un réel intérêt en catalyse.

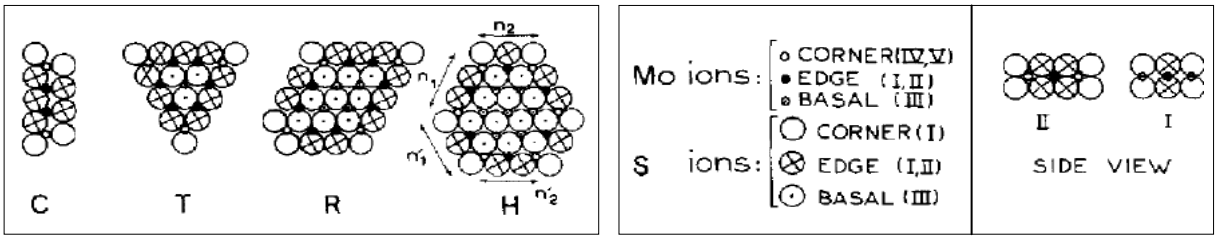


Figure 3 : Effet de la morphologie 2D des particules de MoS_2 sur la proportion et la nature des sites Mo et S.[6]

La morphologie des feuillets est contrôlée en partie par les conditions de sulfuration. En effet, la température et la proportion en H_2S et en H_2 dans le mélange gazeux va modifier le caractère réducteur ou sulfurant du gaz ce qui aura un fort impact sur la morphologie.

Différents travaux théoriques[12,13] ont porté sur la structure des feuillets de phase active à l'équilibre thermodynamique en l'absence de support, en fonction du potentiel chimique en soufre (μ_S) qui dépend des conditions de sulfuration (température et pression partielle en H_2S . En conditions d'hydrodésulfuration, environ 623 K avec $P_{H2S}/P_{H2} = 0,5$), la variation du potentiel chimique en soufre $\Delta\mu S$ est comprise entre -1 et - ,8 eV. L'optimisation thermodynamique des bords M et S en fonction des conditions sulfo-réductrices est basée sur l'équilibre suivant :

$$H_{2(g)} + (MoS_2 + S) \Leftrightarrow H_2S_{(g)} + MoS_2$$

Cet équilibre implique la présence de sites de bords déficitaires en soufre désorption d'un atome de soufre de la surface (MoS_2) et formation de H_2S) et de sites de bords présentant une sur-stœchiométrie en soufre dissociation de H_2S et formation de H_2).

L'énergie libre de surface γ des bords M et S, qui dépend de μ_S, a donc pu être calculée et optimisée pour différentes couvertures en soufre des bords des feuillets. Des diagrammes de phases représentant la morphologie ainsi que le type de bords (S-edge ou Mo-edge) les plus stables en fonction de μ_S ont ainsi pu être établis pour des catalyseurs à base de molybdène (Figure 4).[12] Il est alors possible de relier la morphologie des feuillets de MoS_2 à la variation du potentiel chimique en soufre :

- Pour des conditions sulfurantes ($\mu S > - 0,6$ eV), les feuillets de MoS_2 tendent vers une morphologie triangulaire composée de 80-90% de bords M avec un taux de couverture en soufre de 100 %.
- Pour des conditions réductrices ($\mu S < -1,5$ eV), les feuillets de MoS_2 tendent vers une morphologie triangulaire composée de 70% de bords S avec un taux de couverture en soufre de 50 %.
- Pour des conditions intermédiaires, typiques de l'HDS $-1 < \mu S < -0.8$ eV), les feuillets de MoS_2 tendent vers une morphologie hexagonale tronquée, avec 60 % de bords M et un taux de couverture en soufre de 50 %.

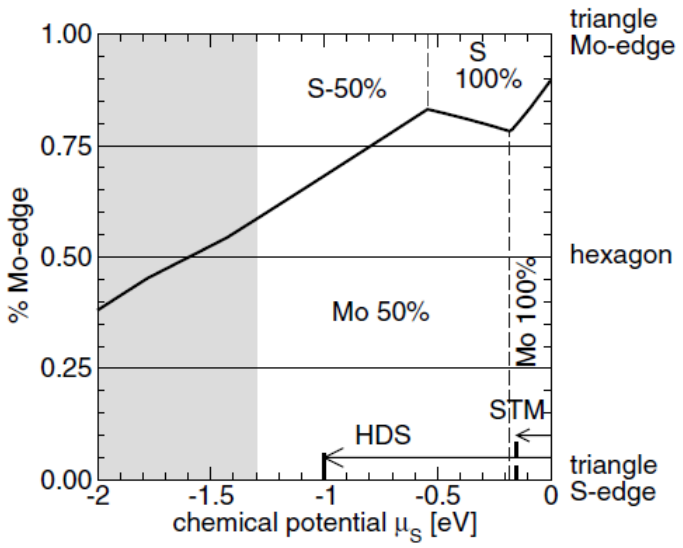


Figure 4 : Morphologie à l'équilibre (trait noir épais) et composition des bords de nanocristallites de MoS_2 en fonction de μ_S. L'ordonnée représente le pourcentage de bords Mo-edge pour une morphologie donnée.[12]

Les catalyseurs MoS_2 non promus ne sont pas utilisés en hydrotraitement des coupes pétrolières car la phase sulfure pure est peu active. L'ajout d'un promoteur tel que le cobalt (ou le nickel) conduit à des catalyseurs dits mixtes CoMoS (ou NiMoS) présentant une activité bien supérieure en hydrodésulfuration. Leur structure est détaillée dans le paragraphe suivant.

II.2. Catalyseurs promus de type CoMoS/γ-Al_2O_3

Parmi le grand nombre de métaux de transition étudiés dans la littérature, il a été montré que les systèmes Co(Ni)MoS et NiWS constituaient les catalyseurs les plus viables économiquement pour l'HDS.[14] Dans cette partie, seuls les catalyseurs à base de Mo promus par du Co (i.e. CoMoS) seront traités afin de limiter la discussion.

La structure de la phase active des catalyseurs promus a été sujette à de nombreuses controverses surtout quant à la position du cobalt dans le réseau. Ainsi, le modèle d'intercalation[15] a été l'un des premiers à prédire la localisation du cobalt entre deux feuillets de MoS_2, mais aussi au niveau des bords des feuillets. Deux autres modèles ont été suggérés un peu plus tard. Dans le premier, une monocouche de sulfoxyde de molybdène serait stabilisée par le cobalt à la surface de l'alumine modèle de la monocouche).[16] Dans le second, le cobalt ferait partie d'une phase sulfurée Co_9S_8) en contact avec le sulfure de molybdène.

L'augmentation de l'activité du catalyseur serait due à la rétrodonation d'hydrogène adsorbé sur le sulfure de cobalt vers le sulfure de molybdène (modèle de synergie de contact).[17]

Aujourd'hui, le modèle dit « CoMoS » établi par l'équipe de Henrik Topsøe[18–20] au début des années 80, est admis comme étant le modèle structural de référence pour les catalyseurs sulfurés promus. Cette phase mixte est constituée de cristallites de MoS_2 sur lesquelles le cobalt vient se placer en décoration sur les bords des feuillets. Le cobalt peut néanmoins se trouver engagé dans d'autres phases telles qu'une phase sulfure de cobalt Co_9S_8 et une phase spinelle de type $CoAl_2O_4$ où le cobalt est incorporé à l'alumine Figure 5).[21]

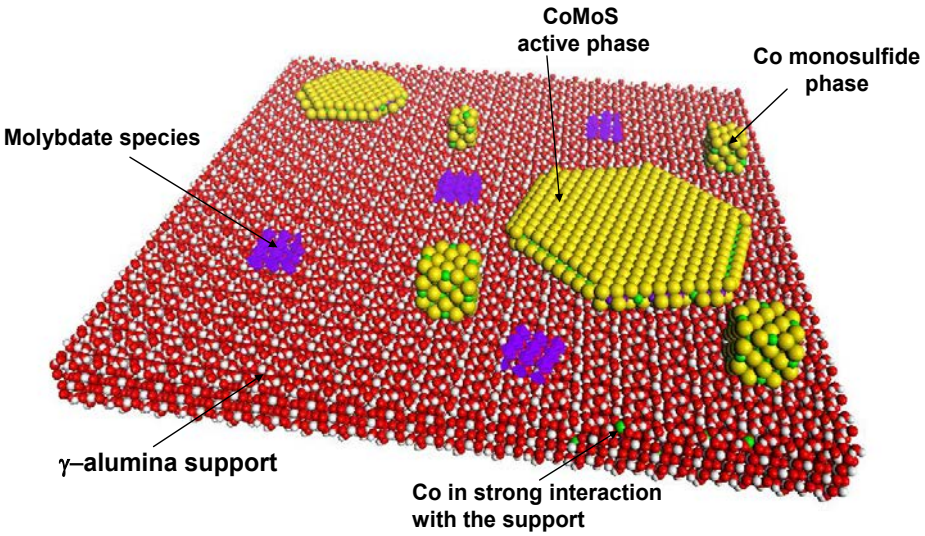


Figure 5 : Schématisation des espèces présentes dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration $CoMo/Al_2O_3$ promus. Le Co est présent dans trois phases différentes : (i) dissous dans Al_2O_3, (ii) sous forme de sulfure de cobalt Co_9S_8, (iii) sous forme de sulfure bimétallique non stœchiométrique phase « CoMoS ».[21]

Il a par ailleurs été montré dans la littérature que les propriétés de la phase CoMoS pouvaient être fortement influencées par la force de l'interaction avec le support. Candia et *al.*,[22] ont ainsi observé qu'une augmentation de la température de sulfuration de 673 à 873 K conduisait à la formation d'une phase CoMoS, qualifiée de Type II, dont l'activité catalytique intrinsèque était supérieure à celle de phases CoMoS formées pour des températures plus basses, qualifiées alors de Type I. Il a été suggéré que l'activité plus faible du Type I serait due à la présence de liaisons fortes Mo-O-Al avec le support et donc à une sulfuration moins importante.

En effet, le molybdène à une forte tendance à interagir avec les hydroxyles de l'alumine lors de la préparation du catalyseur pour former des monocouches très dispersées pour lesquelles la sulfuration et la réduction du molybdène sont difficiles. Les données XPS ont confirmé la présence d'espèces oxysulfure Mo^{5+}) en lien avec le support après la sulfuration du catalyseur à 673 K (Type I).[23]

Dans le cas d'une phase de type II, la sulfuration serait plus importante et l'interaction plus faible avec le support serait due uniquement à des liaisons faibles de type van der Waals. L'empilement des feuillets (2 à 5) serait alors favorisé contrairement au type I.[24] La diminution du rapport d'intensité Co/Al en XPS dans ce cas type II converge vers une exposition moins importante du cobalt, car en partie masqué par l'empilement des différents feuillets.

Une étude DFT menée par l'équipe de Nørskov a permis de préciser les caractéristiques des phases de type I et de type II.[25] Ces calculs ont tout d'abord montré que les liaisons fortes avec le support (Mo-O-Al) sont concentrées sur les bords S $\bar{1}1$, gênant l'incorporation du cobalt qui est généralement localisé sur ces mêmes bords.[13,26–28] Ainsi, sur les bords S-edge il y a compétition entre la formation de liaisons avec le support et l'incorporation de cobalt. Dans le cas où ces bords seraient saturés en cobalt, la formation de nouvelles liaisons avec le support ne sera donc pas possible. La température de sulfuration pour passer du Type I au Type II en sera donc plus basse puisqu'il n'y aura que très peu de liaisons fortes à rompre entre le support et la phase active.

Au sein des feuillets de phase active les lacunes de soufre (Coordinatively Unsatured Sites) seraient à l'origine des sites actifs.[4,29–32] Hinnemann et *al*.[25] ont montré que l'énergie nécessaire à la formation de ces lacunes est plus élevée près des liaisons oxygénées qui se forment entre la phase active et le support (liaisons principalement présentes pour le Type I). Ce coût énergétique pourrait expliquer la plus grande réactivité du Type II où les liaisons oxygénées sont rares ce qui favorise la formation de lacunes au contraire du Type I où ces liaisons sont majoritaires gênant la formation de lacunes.

Comme pour le système non promu, les morphologies à l'équilibre des particules CoMoS ont pu être déterminées par modélisation moléculaire grâce au calcul de l'énergie des bords et aux équations de Gibbs-Curie-Wulff.[13] La proportion des bords S-edge et M-edge varie avec les conditions de sulfuration (ligne bleue sur la Figure 6).

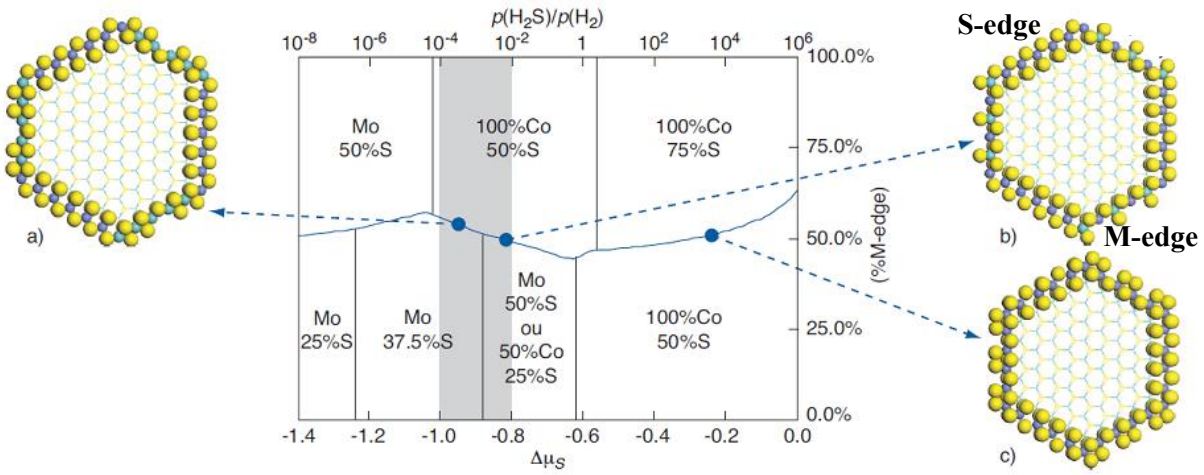
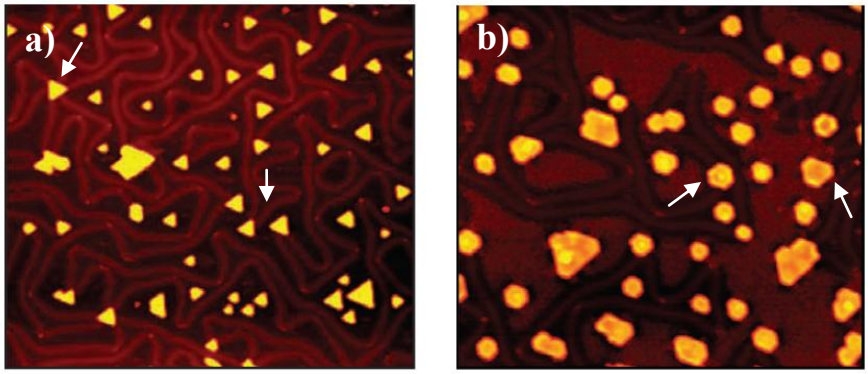


Figure 6 : Morphologie des nano-cristallites CoMoS en fonction de $\Delta\mu_S$ et de $p(H_2S)/p(H_2)$ *à 525 K. La ligne bleue indique le pourcentage de bord « M-edge ». La composition des bords S-edge est indiquée au-dessus de la ligne bleue et celle des bords M-edge au-dessous. La morphologie de particules CoMoS est représentée pour 3 conditions de sulfuration particulières : jaune : soufre, vert : molybdène, violet : cobalt.*[13,33]

Les figures a, b et c (Figure 6) présentent la morphologie typique des feuillets pour différentes conditions de sulfuration.[13,33] Dans des conditions de sulfuration proche de l'HDS zone grise, -1 eV < ΔμS < -0,8 eV), la proportion de bords M-edge est proche de 50% ce qui correspond à une structure hexagonale des feuillets. Les bords S contiennent 100% de Co avec un taux de couverture en soufre de 50%. Pour les bords M-edge selon la valeur du potentiel chimique en soufre, il y a compétition entre des bords non promus (taux de couverture en soufre de 37,5%) et des bords composés de 50% de Co avec un taux de couverture en soufre de 25%.

II.3. Morphologie de la phase active : études expérimentales sur substrats plans et poudre

Les données morphologiques apportées par la modélisation et décrites dans les paragraphes précédents ont été en partie complétées par les équipes danoises de Besenbacher, Nørskov et Topsøe qui s'appuient sur une technique d'imagerie puissante, la microscopie à effet tunnel (STM).[4,34,35] Cet outil permet d'observer directement la morphologie des nanocristallites de phase active dans le cas de catalyseurs modèles préparés sur substrats conducteurs de type Au(111).[4,35–37] Les études STM confirment que la morphologie des feuillets peut aller d'une forme triangulaire (Figure 7 - a, flèche blanche) à une forme hexagonale tronquée (Figure 7 - b, flèche blanche) pour les feuillets respectivement non promus et promus.



MoS_2 (triangulaire) CoMoS (hexagonale)

Figure 7 : Images STM (700 x 700 Å²) de nanoclusters de (a) MoS_2 et (b) CoMoS déposés sur Au(111).[35]

L'incorporation d'un promoteur dans les feuillets a donc bien un impact sur la morphologie des particules. Outre celle-ci, ces travaux ont permis aussi de confirmer la localisation du cobalt (Figure 8).[35] Il en ressort que les atomes de Co sont localisés préférentiellement sur les bords $\bar{1}1$ (S-edge). Il y a donc concordance avec les travaux de modélisation[13] qui mentionnaient la présence de Co sur les bords S dans des conditions peu sulfurantes.

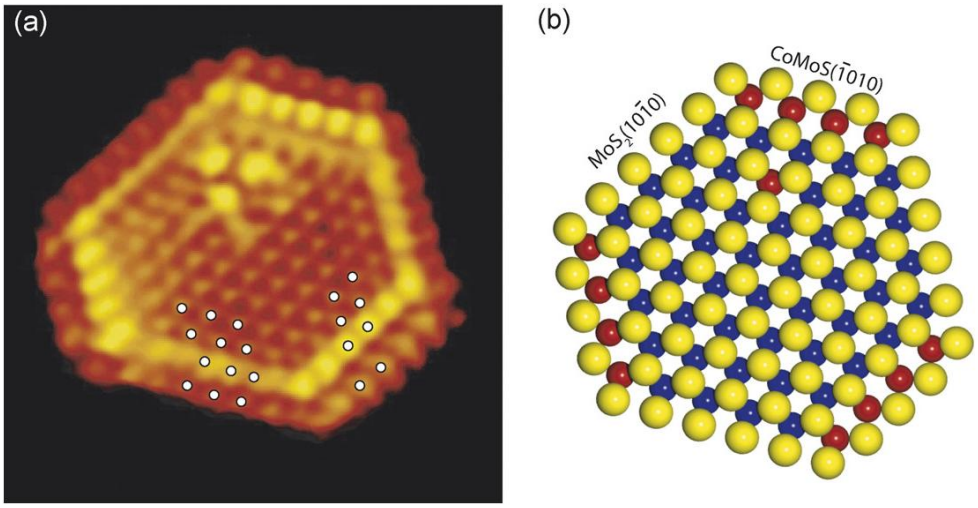


Figure 8 : (a) Image STM (51 x 52 Å²) d'un catalyseur CoMoS, (b) modèle moléculaire de la phase CoMoS. (jaune : soufre, bleu : molybdène, rouge : cobalt).[35]

En revanche, dans le cas de conditions très sulfurantes, la modélisation indiquait la décoration des bords S et M par le Co ce qui n'apparaît pas dans ces travaux réalisés pour des pressions partielles en H_2S de 10^{-6} mbar, typiques de la science des surfaces.

Carlsson et *al.*[38] ont réalisé des clichés de STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy in High-Angle Annular Dark Field) de catalyseurs promus et non promus (MoS_2, Co(Ni)MoS) déposés sur du graphite en poudre. Ce mode de détection en champ sombre permet d'observer des feuillets « à plat » sur le support et ainsi d'évaluer leur morphologie 2D. C'est un avantage important par rapport à la microscopie électronique en transmission à champ clair où seules les cristallites positionnées parallèlement au faisceau d'électrons incidents sont observables. Les images obtenues par STEM-HAADF montrent que des feuillets de MoS_2 initialement triangulaires, tendent vers une morphologie hexagonale tronquée après l'ajout du promoteur, en accord avec les résultats STM du MoS_2 déposé sur or.

Une autre étude de type science des surfaces s'est intéressée à l'influence de la taille de clusters MoS_2 (supportés sur Au(111)) sur le type de bords exposés.[39] Cette étude montre que d'un point de vue structural, seules des morphologies triangulaires sont obtenues, ce qui est cohérent avec les études théoriques où des triangles exposant des bords M complètement saturés (100% S) étaient obtenus pour des conditions très sulfurantes. En revanche, les observations par STM indiquent que pour des clusters d'une taille inférieure à 2 nm, ce sont des bords S qui sont exposés et non plus des bords M comme pour les plus gros clusters. Ceci implique que pour des petits clusters le bord S $\bar{1}1$ (100% S) correspond à la terminaison la plus favorable d'un point de vue énergétique.

L'ensemble des travaux présentés dans ce paragraphe permet une description très précise de la morphologie de la phase active et de la localisation du promoteur. Cependant, contrairement aux catalyseurs industriels qui sont supportés sur oxyde, les supports utilisés dans ces études (or et graphite) sont connus pour leurs faibles interactions avec la phase métallique et restent des supports modèles.

L'étude de la morphologie 2D des feuillets sulfures sur support oxyde a donc un réel intérêt pour comprendre l'influence du support sur la morphologie de la phase active. De récentes études STM ont ainsi montré que la morphologie et l'orientation de la phase active était bien différente entre un support modèle inerte (Au) et un support modèle oxyde plan (TiO_2) où les feuillets sont plus allongés pour ce dernier et ont une orientation bien spécifique par rapport au support attestant d'interactions spécifiques avec la surface de l'oxyde.[3,40]

Dans le cas de catalyseurs sous forme de poudre, le suivi de la sulfuration de Mo supporté sur alumine par IR du CO a permis récemment de compléter les données obtenues par DFT sur la morphologie 2D de la phase active pour des systèmes proches des catalyseurs industriels.[41] L'adsorption de CO permet d'évaluer la proportion de bords M et S des particules de MoS_2 et donc de définir une morphologie de particule. En effet, lorsque le CO s'adsorbe sur un bord S, une bande à 2070 cm^{-1} est visible, l'adsorption sur un bord M conduit à a la présence d'une bande à 2110 cm^{-1}. Il est ainsi possible de discriminer les deux types de bords et leur pourcentage respectif. Les résultats ont montré la présence des deux types de bords dans des conditions de sulfuration conventionnelles comme prédit par la DFT. De plus, le rapport S-edge/Mo-edge croît lorsque la température de sulfuration augmente, indiquant le passage d'une morphologie triangulaire à une structure triangulaire tronquée, en accord avec la DFT.[12,42] Néanmoins, ce degré de troncature (S-edge/Mo-edge n'est pas totalement identique à celui déterminé par modélisation sans doute à cause des interactions métal/support qui n'ont pas été prises en compte dans le calcul DFT.

Ces études expérimentales montrent que la morphologie de la phase active ainsi que la localisation du promoteur au sein des feuillets sont contrôlées d'une part par les conditions de sulfuration utilisées (température, P_{H2S}/P_{H2})[43] mais également par le support au travers des interactions avec les feuillets.[3] Le rôle du support est ainsi prépondérant dans la genèse de la phase active.[44] La nature du support (alumine, silice, dioxyde de titane) ainsi que les groupements de surface exposés vont fortement influencer la nature et la force des interactions mises en jeu avec la phase active, ce qui aura une influence sur sa morphologie et *in fine* sur l'activité du catalyseur.[42]

III. Rôle du support sur l'orientation de la phase active

III.1. Effet du support en catalyse d'hydrotraitement

L'effet du support sur l'activité catalytique des catalyseurs d'hydrotraitement a été traité dans la littérature par de nombreux auteurs. Ainsi, Ramirez et *al.*[45] ont montré que la vitesse d'hydrodésulfuration du thiophène était bien plus grande dans le cas du dioxyde de titane que dans celui de l'alumine ou de silice-alumine (Figure 9 . Pour une même densité d'atomes de molybdène en surface, les catalyseurs supportés sur anatase sont 4 à 5 fois plus actifs que leurs homologues sur d'autres supports.[44]

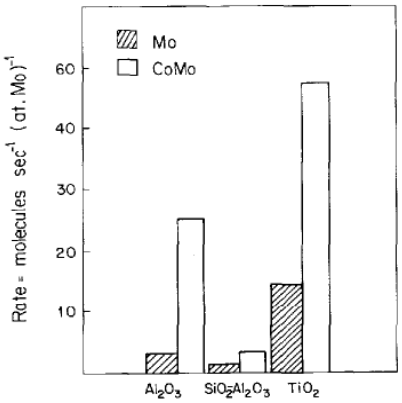


Figure 9 : Activité intrinsèque en HDS du thiophène à 623 K pour des catalyseurs Mo et CoMo sur différents supports.[45]

Afin d'expliquer ces différence de réactivité plusieurs phénomènes ont été évoqués, comme des effets électroniques,[46] géométriques,[47] de promotion par le titane[48] ou encore d'orientation des feuillets de phase active par rapport au support[49,50]. Ces hypothèses sont encore débattues même si les effets de morphologie ou d'orientation de la phase sulfure induits par le support sont largement mis en avant.

L'influence de la nature de l'alumine sur l'activité intrinsèque des catalyseurs sulfurés a également été étudiée pour les phases γ cubique et tétragonale et delta.[51] Pour une même densité surfacique de Mo (3 at.nm^{-2}), le catalyseur supporté sur l'alumine delta a la plus grande activité intrinsèque, elle est comparable à celle d'un catalyseur de type MoS_2/TiO_2. Cette différence d'activité s'explique par une meilleure dispersion du molybdène à la surface de l'alumine δ HRTEM et par une interaction plus faible de la phase active avec ce support (IR(CO)) permettant sans doute une accessibilité plus facile aux sites actifs.

III.2. Orientation de la phase active par rapport au support : études expérimentales

L'orientation des feuillets de phase active par rapport au support est très importante en catalyse d'hydrotraitement, puisqu'elle influe directement sur le nombre de sites actifs disponibles et accessibles. Shimada et *al.*[49,52] ont ainsi comparé l'activité catalytique en hydrogénation du 1-méthylnaphtalène de deux catalyseurs supportés sur TiO_2, l'un présentant des clusters de MoS_2 liés majoritairement par les bords (« edge bonding » et l'autre où les feuillets de MoS_2 sont liés via le plan basal au support (« basal bonding » . L'orientation des clusters a été déterminée par MET (Figure 10) dans les deux cas.[52,53] L'activité catalytique (TOF) pour le catalyseur où les feuillets sont liés de façon basale au support est inférieure à celle où les feuillets sont liés par les bords.

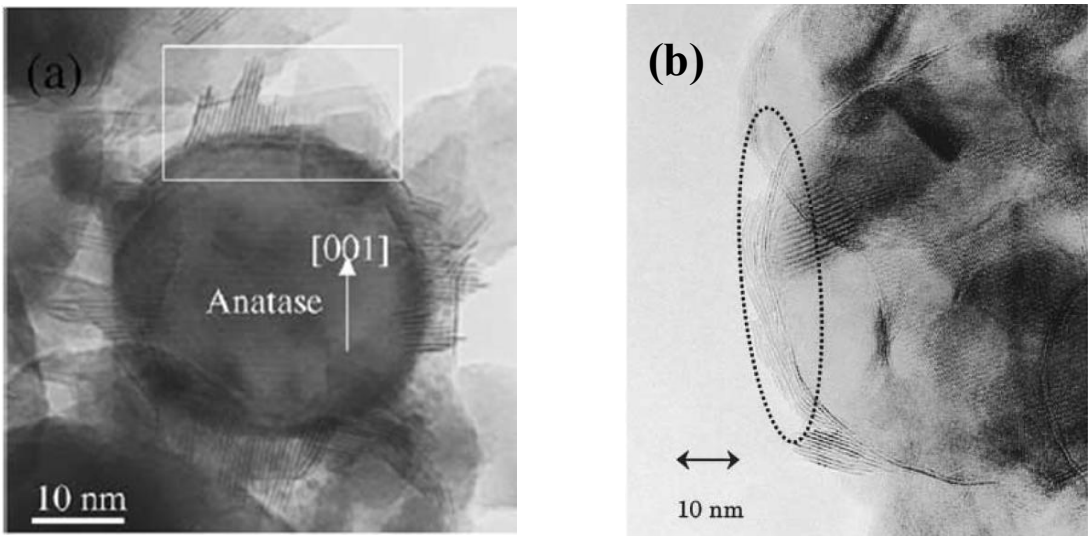


Figure 10 : Images MET (a) de feuillets MoS_2 liés par les bords et (b) liés de façon basale au support de catalyseurs Mo/TiO_2 (anatase), sulfurés respectivement à 673 K et 773 K sous flux de 5% H_2S/N_2.[52,53]

Pour expliquer cette différence de réactivité, Shimada et *al.*[49,52] ont raisonné sur l'accessibilité des sites actifs localisés sur les bords des feuillets. Dans le cas d'un empilement de feuillets liés de façon basale au support, le nombre de sites actifs disponibles est faible à cause de l'encombrement stérique engendré par l'empilement Figure 11 - c). De même, dans le cas de mono-feuillets de MoS_2 liés au support via le plan basal (001) peu de sites actifs sont accessibles (Figure 11 - b . En revanche, lorsque les feuillets sont liés à la surface de l'oxyde par les bords (plans (100) et (110)) (« edge bonding »), le nombre de sites actifs disponibles est plus important pour une même surface occupée par la phase active (Figure 11 - a).

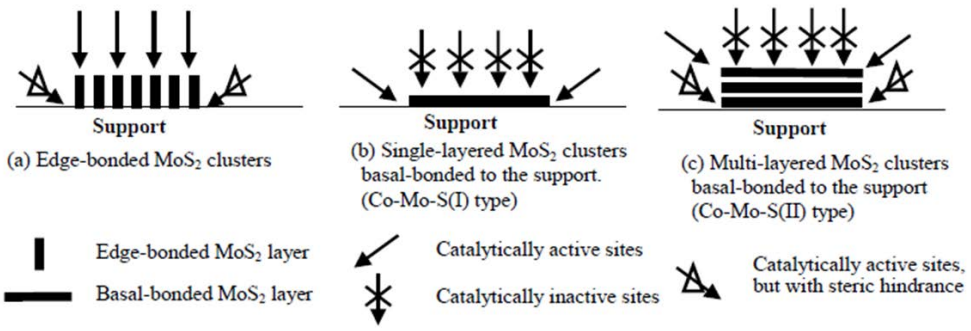


Figure 11 : Représentation schématique de l'orientation de feuillets de MoS_2 à la surface d'un support : (a) lié par le bord (« edge-bonded »), (b) un feuillet lié de façon basale (« basal-bonded ») et (c) un empilement de feuillets lié de façon basale.[49,52]

Ces hypothèses sont en accord avec les études théoriques de Arrouvel et *al*.[54] et de Costa et *al*.[55] qui montrent une relation d'épitaxie entre les feuillets de phase active et certaines faces cristallographiques du TiO_2 anatase (101) et (001) engendrant une orientation perpendiculaire privilégiée des feuillets et un accès plus facile aux sites actifs.

L'effet du support est également primordial dans le cas de cristallites de MoS_2 promues par du Co. En effet, l'ajout de cobalt a un effet de synergie rapport de l'activité catalytique de MoS_2 promu sur non promu) plus important pour l'alumine γ que pour l'anatase TiO_2 (Figure 9).[44,45,56] Ce phénomène a pu être expliqué par des études de modélisation moléculaire[54,55] en invoquant le mouillage du MoS_2 sur la surface. Dans le cas de l'anatase, l'interaction avec la phase active est très forte, entrainant un mouillage plus important des clusters de MoS_2 que pour l'alumine γ. Cette forte interaction serait due à une relation d'épitaxie entre les bords M-edge des clusters de MoS_2 et certaines faces cristallographiques privilégiées de l'anatase ((101) et (001)). Ce fort mouillage par les bords M entraîne une diminution de la proportion de bords S libres (non liés au support) alors que ce sont les sites sur lesquels l'insertion du cobalt est favorisée (cf. § II.2). Par conséquent, la promotion des bords S par le cobalt est défavorisée dans le cas de l'anatase ce qui entraine un faible effet de synergie contrairement à l'alumine γ pour laquelle les particules de MoS_2 seraient orientées parallèlement à la surface.[54,55]

L'orientation des feuillets de phase active semble donc en partie contrôlée par le support. Cependant, les études expérimentales réalisées sur poudres, ne permettent pas de rationaliser l'effet des faces cristallines individuelles du support sur l'orientation et la structure de la phase active.

Seules des surfaces planes orientées, dites « modèles », comme les monocristaux, peuvent permettent de répondre à cette problématique. Ce point sera développé au paragraphe III.4 sous forme d'une revue publiée. Néanmoins, des approches théoriques ont permis d'étudier l'effet des faces cristallographiques du support sur l'orientation et la morphologie de la phase active. Ces résultats sont détaillés dans le paragraphe suivant en se limitant au cas de l'alumine.

III.3. Orientation de la phase active par rapport au support : études théoriques

III.3.1. Catalyseur de type $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Le support interagit de façon plus ou moins forte avec la phase active par l'intermédiaire de liaisons covalentes ou de van der Waals. Ces interactions jouent un rôle majeur dans l'orientation des particules de MoS_2 par rapport au support.

L'utilisation de la DFT a permis de modéliser l'interaction entre un cluster $Mo_{12}S_{24}$ avec un fragment d'alumine γ $Al_2O_5H_2$) (Figure 12) au travers de liaisons oxygénées.[57] L'énergie de la liaison Mo-O a ensuite été calculée en fonction de l'angle Mo-O-Al. Les résultats obtenus montrent que le minimum d'énergie est obtenu pour un angle de 135° entre le feuillet de MoS_2 et la surface (Figure 12). Cependant, la taille du cluster utilisé pour modéliser la surface de l'alumine correspond à une seule rangée d'atomes d'aluminium ce qui est peu pour modéliser un solide étendu.

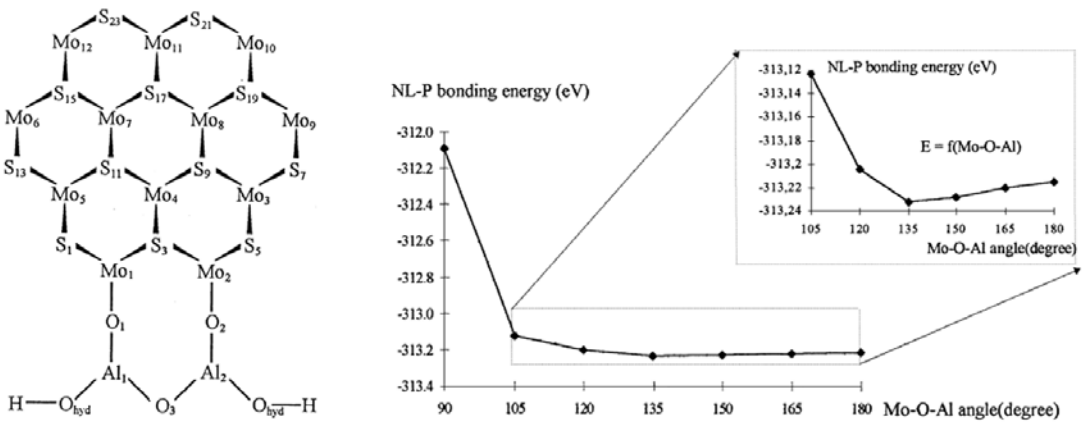


Figure 12 : Cluster $Mo_{12}S_{24}$ interagissant avec un fragment d'alumine γ via des liaisons oxygénées et énergie de liaison corrigée par le potentiel de Becke-Perdew (NL-P) du cluster avec la surface en fonction de l'angle Mo-O-Al.[57]

Des travaux plus récents,[54,55] ont utilisé la structure de surface de l'alumine résultant des travaux de modélisation de Digne et *al*.[58] sur la déshydratation de la boehmite. Dans un 1er temps, la stabilisation d'un cluster de petite taille 10-15 Å, un seul feuillet) de type Mo_6S_n (n = 1 à 24 par les faces 1 et 11 de l'alumine γ a été étudiée en fonction des conditions sulfo-réductrices. Le diagramme obtenu (Figure 13) représente l'énergie libre de Gibbs des clusters les plus stables en fonction des conditions de sulfurations $\Delta\mu_S$) ainsi que leur orientation par rapport à la surface. Les modèles moléculaires correspondants sont présentés Figure 14.

Ainsi sur la face (100), il apparaît que pour :

- $\Delta\mu_S > -0{,}24$ eV, le cluster Mo_6S_{24} exposant uniquement des bords M avec un taux de couverture en soufre de 100% (100 % S) est le plus stable et il est stabilisé parallèlement à la surface via des interactions électrostatiques.

- $-0{,}98$ eV $< \Delta\mu_S < -0{,}24$ eV, le cluster Mo_6S_{14} exposant des bords M recouverts à 50% en soufre (50 % S) et présentant une lacune de soufre sur un bord est le plus stable. Il est stabilisé perpendiculairement à la surface grâce à la formation d'une liaison Mo-O--Al de 2,15 Å en accord avec l'EXAFS[59]) entre un Mo de coin et le support, ce qui augmente l'énergie d'adhésion en valeur absolue.

- $\Delta\mu_S < -0{,}98$ eV, le cluster Mo_6S_{13} exposant des bords M couverts à 50% en soufre (50 % S) et présentant 2 lacunes de soufre est le plus stable. Il est stabilisé perpendiculairement à la surface.

Ces résultats montrent que l'ancrage des feuillets de MoS_2 par les bords M ou par les bords S, n'est pas favorisé sur la surface 1 de l'alumine γ. La stabilisation des feuillets par la surface se fait de façon parallèle ou bien par un atome de Mo se situant sur le coin d'un feuillet.

Le même type de calculs a également été réalisé pour la face 11 de l'alumine γ, et conduit à des résultats similaires. Néanmoins, une stabilisation parallèle du cluster Mo_6S_{24} (100% de couverture en soufre) est observée avec une énergie d'adhésion plus grande -0,32 eV au lieu de -0,19 eV) due à la formation de liaisons hydrogènes entre les sulfures du plan basal et les hydroxyles du support.

Ces résultats montrent que pour des particules de petites tailles (< 15 Å), le feuillet peut être stabilisé perpendiculairement au support dans des conditions typiques de sulfuration.

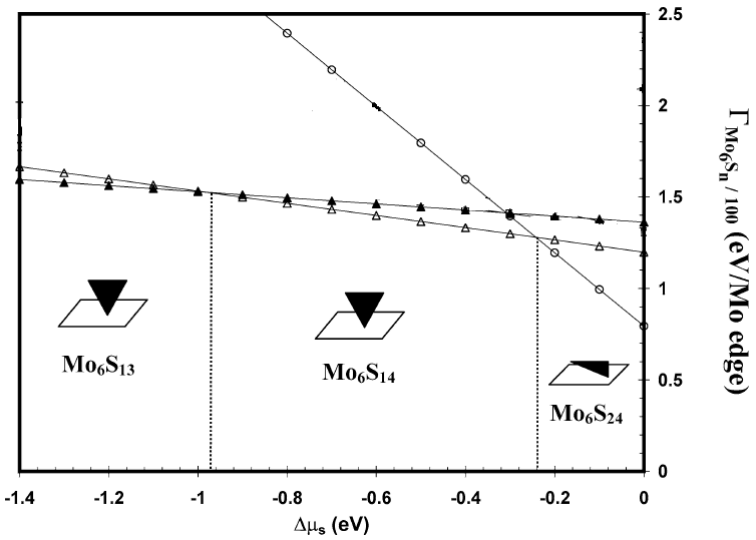


Figure 13 : Diagramme représentant l'énergie libre de Gibbs de clusters Mo_6S_n adsorbés sur la face ( ) de l'alumine-γ en fonction des conditions de sulfuration ($\Delta\mu_S$). ○: Mo_6S_{24} (% S, ‖); Δ: Mo_6S_{14} (50% S, ⊥); ▲: Mo_6S_{13} (50% S, ⊥).[54]

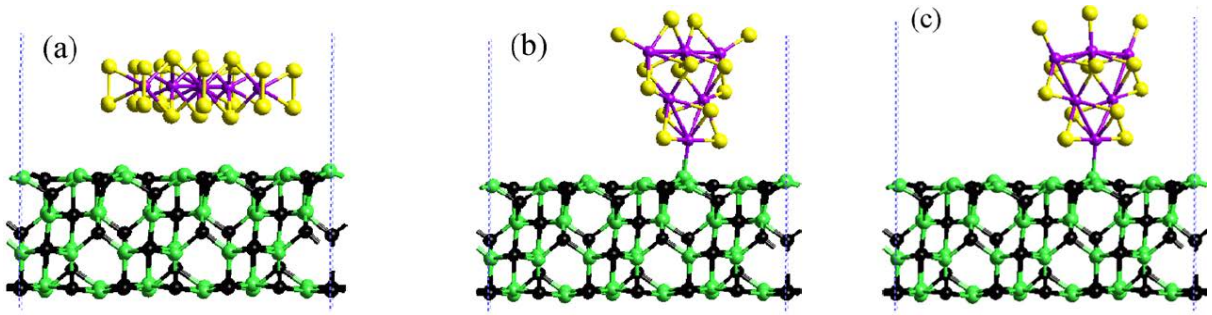


Figure 14 : Structures optimisées de (a) Mo_6S_{24} ‖, (b) Mo_6S_{14} ⊥ et (c) Mo_6S_{13} ⊥ adsorbées sur la face ( ) de l'alumine-γ. Pour les clusters Mo_6S_n ; violet : Mo ; jaune : S.[54]

Cependant, les cristallites de sulfure de molybdène sont généralement plus grandes (30- 45 Å) dans les catalyseurs réels. Le même type d'étude a donc été réalisé dans le cas de clusters de plus grande taille comprenant 21 atomes de molybdène. Dans ces conditions, les clusters les plus stables obtenus ($Mo_{21}S_{47}$, $Mo_{21}S_{48}$ et $Mo_{21}S_{66}$) sont tous stabilisés parallèlement aux surfaces 1 et 11 grâce à la formation de liaisons hydrogène qui favorisent l'adhésion parallèle.

A l'inverse, l'ancrage perpendiculaire est déstabilisé par une mauvaise concordance entre le réseau de surface des atomes d'aluminium et d'oxygène et le bord Mo ainsi qu'une faible affinité du soufre pour l'alumine.[54]

III.3.2.Catalyseur de type CoMo/γ-Al_2O_3

Les effets de l'ajout de Co sur l'orientation et la stabilisation de clusters de type $CoMo_5S_n$ sur les faces 11 et 1 de l'alumine γ ont aussi été étudiés par DFT.[55] Les conclusions sont qualitativement les mêmes que pour le cas des particules non promues. L'ajout de Co tend simplement à diminuer l'interaction avec l'alumine puisque les études théoriques[55] montrent que la liaison support-CoMoS par l'intermédiaire d'un atome de Co n'est pas favorisée énergétiquement.[13,25] Néanmoins, dans le cas de clusters de très petite taille (<15 Å), l'adsorption peut se faire par un atome de Co de coin d'un bord M Figure 15). Pours des particules de taille plus conventionnelle (40 Å), l'ancrage du cluster se fait parallèlement au support.

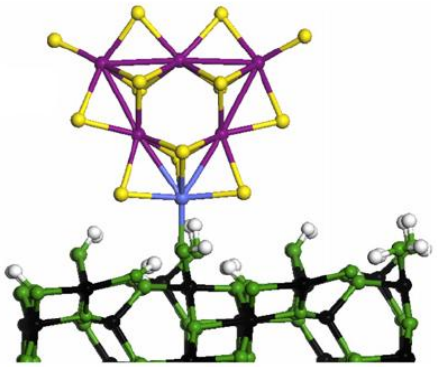


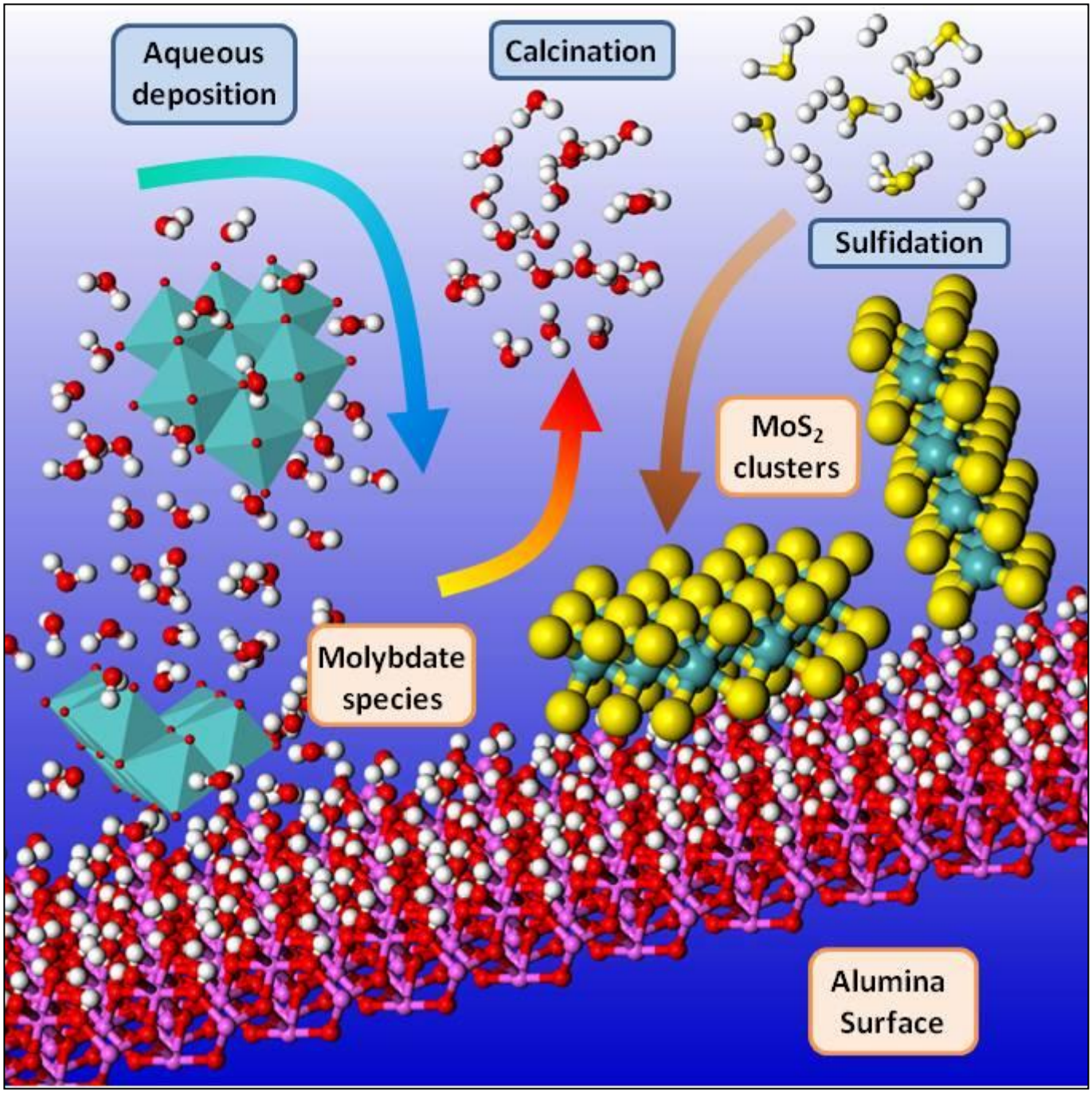
Figure 15 : Structure optimisée d'un cluster $CoMo_5S_{14}$ de type Mo-edge sur la face ( ) de γ-Al_2O_3 lié au support par un Co de coin. Pour les clusters $CoMo_5S_n$; violet : Mo ; jaune : S ; bleu : Co. Pour l'alumine ; noir : Al ; vert : O ; blanc : H.[55]

Ces études théoriques ont largement contribué à une meilleure compréhension des interactions impliquées lors de l'adhésion d'un cluster MoS_2 sur un support oxyde. L'orientation des cristallites à la surface de l'alumine a également pu être décrite et semble converger vers une orientation basale pour des particules de MoS_2 de taille conventionnelle (environ 40 Å).

Une approche expérimentale dite de « sciences des surfaces » permet d'étudier indépendamment le comportement de différentes faces cristallographiques du support grâce à l'utilisation de supports modèles i.e. films minces et monocristaux . Le paragraphe suivant, sous forme de revue, met en évidence les apports de cette approche dans la rationalisation des interactions entre un support oxyde et la phase active mais aussi les améliorations à apporter aux systèmes modèles pour être au plus proche des catalyseurs industriels.

III.4. A review of surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts

Cédric Bara,[a, b, c] Elodie Devers,[c] Mathieu Digne,[c] Anne-Félicie Lamic-Humblot, [a,b]
Gerhard D. Pirngruber, [c] and Xavier Carrier*[a,b]



Abstract: New developments and breakthroughs in the design of hydrotreating (HDT) catalysts for complying with fuel specifications and reduced sulfur contents ask for a continuous improvement in the molecular scale description of the active phase both at the oxide and sulfide states. HDT catalysts are mainly based on alumina-supported molybdenum nanophases and the present contribution is dedicated to review the surface science approaches that have helped gain a molecular-scale insight into the structure of the active-phase (mainly molybdenum) and the role of metal-support (mainly alumina) interactions through the use of well-defined surfaces and surface sensitive analysis techniques. The main focus of this review is placed on model systems that can bridge the gap with industrial catalysts, i.e. oxide-supported active phases prepared in aqueous conditions, as opposed to more traditional surface-science studies that consider metal-supported nanophases prepared in UHV conditions. The synthesis and structure of well-defined alumina surfaces (thin films and single crystal wafers) is first presented before discussing aqueous-deposition of Mo precursors on flat surfaces. The detailed role of the oxide support is then addressed with an emphasis on the genesis and structure of the MoS_2 phase namely sulfidation rate, stacking and orientation.

1. Introduction

Hydrotreatment is a major process in the refining industry in order to reduce the impurities (especially sulfur, nitrogen and metals) of crude or refined petroleum fractions for producing fuels that comply with environmental specifications.[1] The industrial catalysts used for hydrotreatment (HDT) are almost exclusively molybdenum and tungsten sulfides, i.e. MoS_2 or WS_2, promoted by transition metals Co and Ni,[2,3] and deposited as dispersed nanoparticles on a porous polycrystalline oxide support of high surface area, which is most frequently γ-alumina. The use of heavier crude oils containing more refractory sulfur compounds as well as more severe environmental regulations ask for a continuous improvement of existing hydrotreating catalysts.[1] Such new developments (and even breakthroughs) in the design of HDT catalysts call for a molecular-scale description of the morphology and structure of the sulfide nanoparticles on the surface of the oxide support[4,5] and a better understanding of the interaction between the support and the transition metal sulfides.[6–8]

However, most studies on HDT catalysts are usually performed on high surface area (powder) oxides that expose a number of crystallographically different surfaces with ill-defined sorption sites. A fundamental description of metal-support interaction is thus very difficult in most cases. However, it is conceivable to simplify the sorption system by using oriented single crystals with a limited number of well-defined surface sites. This reductionist approach, using planar surfaces, is typical of the field of surface science[9,10] and has been used with benefit in the field of hydrotreatment as soon as the end of the nineties by Hayden and Dumesic for example.[11] These authors suggested that MoS_2 slabs could be basal or edge bonded to the support as a function of the sulfidation temperature.

More recent STM work, mainly by the group of Besenbacher, has brought remarkable new insights in the (electronic) structure and morphology of Au-supported promoted and unpromoted MoS_2 nanoparticles.[5,12–14] These studies have represented a major breakthrough in the field since they provided the first atom-resolved images of the active phase of HDT catalysts and provided sound experimental evidences on $Mo(W)S_2$ morphology, edge structure, Co(Ni) promotion that could be discussed in relation to DFT calculations.[4,14–16] However, as mentioned above, the planar substrate used for deposition of the active phase was mainly Au(111) and Mo was deposited by metal evaporation. This model system is therefore not fully representative of oxide-supported catalysts and cannot account for the interaction of the molybdenum oxide precursors or of the MoS_2 nanoparticules with the alumina support, a key issue in hydrotreating catalysts.

The present contribution will therefore be dedicated to the discussion of surface science approaches that specifically take into account the role of the oxide support on the formation and structure of the sulfide phase.

Two types of substrates have been used for surface science studies on oxide surfaces: (1) oxide thin films, which are grown on a metallic substrate[17] and (2) oxide single crystal wafers. [9,18] The first model system (thin films on a metal substrate) offers numerous advantages as compared to powders but the predominant one remains a negligible surface charging, thereby allowing one to use electronic spectroscopic techniques as STM or EELS.[19–21] Moreover, most of thin films are prepared under UHV conditions, which avoid sample contamination that is a key issue for an atomic-scale understanding of oxide surface reactivity. However, the structure of thin films may be not comparable to the parent bulk oxide structure.[22] Conversely, oxide single crystal wafers face the issue of surface charging but shows a well-defined and controlled surface structure with few or no defects. Both planar systems offer also the key advantage of straightforward visualization of supported nanoparticles as compared to porous materials where the majority of particles are somehow hidden in the pore system of the support.

Hence, the first part of this review will concentrate on the synthesis strategies and surface structure of model oxide substrates and will especially focus on alumina, the predominant support for HDT catalysts.

In a second part, deposition of oxidic metal precursors (mainly Mo) on model alumina surfaces will be discussed. In traditional surface science studies, the precursor of the supported active phase is conventionally deposited under UHV conditions by means of physical deposition techniques such as metal evaporation. However, this type of deposition method is not fully

[a] C. Bara, A.F. Lamic-Humblot, X. Carrier
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France
E-mail: xavier.carrier@upmc.fr
[b] C. Bara, A.F. Lamic-Humblot, X. Carrier
CNRS, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France
[c] C. Bara, E. Devers, M. Digne, G. Pirngruber
IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360, Solaize, France

equivalent to real industrial aqueous-phase impregnations and the present contribution will focus on surface-science approaches that have studied aqueous-phase deposition of metal precursors on model planar oxide surfaces.
Finally, activation (sulfidation) of model HDT catalysts which involves the transformation of the oxide precursor to a sulfide nanophase will be considered in the last part of the review. It will be shown that the use of model oxide-supported catalysts has considerably improved the understanding of support effect by following in situ the sulfidation at different temperatures. For example, orientation-dependence of the active MoS_2 phase has been suggested by Sakashita et *al.*[23] for specific crystalline faces of the alumina support.

Cédric Bara received his Engineer's degree from Chimie ParisTech. He is currently doing a Ph.D in collaboration with the Laboratoire de Réactivité de Surface in UPMC and the Department of Catalysis by Sulfides at IFP Energies nouvelles in Lyon under the supervision of Prof. X. Carrier. His research is focused on the oxyde support influence on MoS_2 active phase of hydrotreatment catalysts using surface science concepts in aqueous medium.

Dr Elodie Devers received her Engineer's Degree from ESCPE Lyon and her PhD from the University of Lyon in 2003. Her PhD work was done under the supervision of Dr. Geantet in the Institute of Research on Catalysis and Environment of Lyon. She is currently Research Engineer in the Catalysis and Separation division at IFP Energies Nouvelles. Her research interests include sulfide catalysis, diesel and gasoline hydrotreating, catalysts characterizations

Dr. Mathieu Digne is Research Engineer at the Catalysis and Separation Division, IFP Energies nouvelles in Lyon. He received his Engineer's degree from Chime ParisTech and obtained his Ph.D. from the ENS Lyon in 2003, under the supervision of P. Sautet. His research words are focused on the development of porous materials for catalytic applications, especially for hydrotreating catalysis.

2. Model alumina substrates for surface science studies

2.1. Structure of γ-Al_2O_3

γ-Al_2O_3, one of the numerous alumina polymorph obtained by dehydration of boehmite à 723 K,[24] is by far the most frequently used support material for the preparation of hydrotreating catalysts.[25] However, the full structure of γ-Al_2O_3 has not been resolved yet since suitable single crystals are not available due to the metastability of this polymorph.[25–27] Hence the structure has been a matter of debate, since the first structural models of Lippens and de Boer[28] or Peri,[29] until the more recent DFT calculations by Digne et *al.*[30] A cubic spinel structure had been accepted for a long time,[27] but that structure was challenged by Krokidis et *al.*[31] who used DFT calculations to simulate the dehydration of boehmite into γ-Al_2O_3 (Figure 1). During the dehydration, the sheets of the lamellar boehmite structure collapse and produce a fcc network of oxygen anions that generate octahedral and tetrahedral sites into which the Al^{3+} cations will diffuse. Hence, a cubic, *but not spinel*, structure was proposed by Digne et *al.*[30] that is in better agreement with experimental results (i.e. fraction of aluminum atoms in tetrahedral sites determined by NMR, powder diffractogram and bulk modulus of the oxide).[30–32] The thermal transformation of boehmite was analyzed from a crystallographic point of view, and a direct relationship between the exposed surfaces of boehmite and γ-Al_2O_3 was proposed (**Figure**) showing that the transformation between the two structures is topotactic.

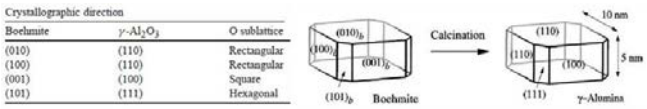


Figure 1. Thermal transformation of boehmite into γ-Al_2O_3 and correspondence between crystallographic surfaces orientations.[30]

In order to study the surface structure and surface properties of γ-Al_2O_3 various strategies have been adopted.[9] Some authors have grown thin films that were claimed to be structurally similar to γ-Al_2O_3 while others favored the use of α-Al_2O_3 single crystal wafers (the thermodynamically stable high temperature polymorph of alumina) as a surrogate for the transition γ-Al_2O_3. In the following, both approaches are addressed and it will be shown that some analogies can indeed be drawn between the surface sites exposed on α-Al_2O_3 wafers and the DFT-calculated surface sites on γ-Al_2O_3.

2.2. Model alumina supports

2.2.1 γ-Al_2O_3 thin films

2.2.1.1 Gas-phase deposition of aluminum

One route for producing thin films consists in depositing aluminum from the gas phase on a substrate ("reactive evaporation"[9]) e.g. Re(001),[33] Mo(100),[34–36] or Ta(110)[37] in UHV conditions. Several aluminum precursors have indeed

Dr. Anne-Félicie Lamic-Humblot is Assistant Professor at the Laboratoire de Réactivité de Surface in Université Pierre et Marie Curie, in Paris. She obtained her PhD in Catalysis in 2005 in the same University under the supervision of Prof. G. Djéga-Mariadassou. Her research interest includes biomass valorization, experimental modelling of real catalysts, kinetic studies and characterization of the materials.

Gerhard Pirngruber received his Ph.D. degree from the Faculty of Chemical Technology, University of Twente (NL), under the supervision of Prof. J.A. Lercher. He then spent five years as researcher at the Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zurich (CH), in the group of Prof. R. Prins. He supervised a small research group working on zeolite based catalysts and functionalized mesoporous materials. In 2005, Gerhard Pirngruber obtained a position at the French research institute IFP Energies nouvelles in Lyon. After conducting research on separation processes using porous adsorbents, he moved to the catalysis department, where he is currently active in the development of hydrocracking and hydrotreating catalysts.

Xavier Carrier graduated from Université Pierre et Marie Curie (UPMC) in Paris and received a PhD in Catalysis in 1998 from the same university under the supervision of Prof. M. Che. From 1998 to 1999 he worked with Prof. G.E. Brown, Jr. at Stanford University in the Department of Geological and Environmental Sciences as a post-doctoral research fellow before returning to Paris. He is currently professor at the Laboratoire de Réactivité de Surface in UPMC. His research interests include the use of complementary spectroscopic techniques for a molecular-scale understanding of physico-chemical phenomena involved in the preparation of supported catalysts. He is currently developing a surface-science approach including the solid-liquid interface for a rational design of catalytic materials for energy-related applications.

been used from organometallic Al compounds to metallic Al.[38,39] For example, an aluminum alkoxide ($Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$) were used by Lizuka et *al.*[40] in order to synthesize an alumina thin film by MOMBE (Metal Organic Molecular Beam Epitaxy) on a (100) silicium wafer**.** After calcination at 800°C, the RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) pattern of the thin film suggests that a single crystalline oriented (100) γ-alumina thin film is formed at temperatures above 800°C while polycrystalline alumina films are obtained below this temperature. Later on, Sakashita and Yoneda[23] synthesized oriented thin films of γ-Al_2O_3 by electron beam evaporation of α-Al_2O_3 onto wafers of $MgAl_2O_4$ (100), (111) and (110). HREM (High Resolution Electron Microscopy) and electron diffraction suggested the epitaxial formation of oriented (100), (111) and (110) γ-Al_2O_3 films of 5 nm thickness according to a cubic spinel model (Figure 2). The neat diffraction pattern indicates also that the film is monocrystalline. It has to be noted that the prepared model surfaces had to suffer a quite harsh mechanical treatment before HREM observation (punching, grinding and ion-milling). However, XPS analysis of the film confirms that the O/Al ratio (between 1.6 and 1.7) is close to the stoichiometry of bulk Al_2O_3.

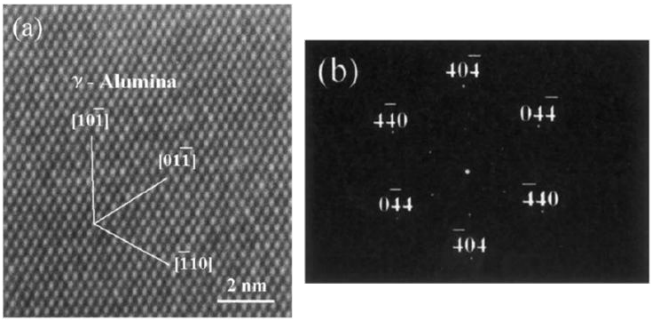


Figure 2. (a) HREM image of a □-Al_2O_3 thin film grown on $MgAl_2O_4$(111), (b) corresponding electron diffraction pattern.[23]

Frederick et *al.*[41–43] prepared alumina thin films by evaporating Al onto Ru(001) in UHV, followed by several oxidation treatment (in 18 torr of H_2O/O_2 mixture, in air) between 300 and 720 K and subsequent annealing at 1073 and 1523 K in UHV. The structure of the obtained thin film was characterized by HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy). At 720 K the phonon spectrum exhibited three modes at 405, 640, and 900 cm^{-1} (Figure 3 - a), which are, according to theoretical calculations, characteristics of γ-Al_2O_3 (Figure 3 - b).[43] At lower temperature (300 K) an amorphous alumina film was obtained exhibiting only two features at 410 and 880 cm^{-1}. After annealing the γ-Al_2O_3 film at 1523 K in UHV, the authors claimed that energy losses characteristics of α-Al_2O_3 are obtained.[43]

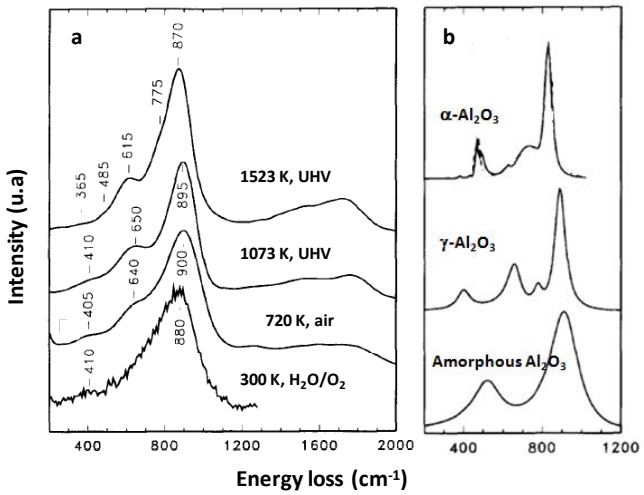


Figure 3. (a) HREELS spectra of alumina thin films obtained by evaporation of Al onto Ru(001) and annealed at different temperatures (300-1523 K) in various conditions and (b) theoretical spectra of different alumina polymorphs.[43]

2.2.1.2 Oxidation of metal wafers

Model oxide surfaces are also often prepared by oxidation of an oriented metal surface under UHV conditions.[44] The conducting metal beneath the oxide film limits the charging of the insulating oxide film, thus facilitating the use of spectroscopic techniques that rely on electrons (STM, XPS, LEED, HREELS…). Pure Al[45] and Al alloy substrates have been used in the alumina case and both routes are detailed below.

The oxidation of pure Al wafers with (111), (110) and (100) orientations was studied by Martinson and Flodström[46] by oxygen exposure at 10^{-7} Torr under UHV at ambient temperature. LEED showed that disordered aluminum oxides form very rapidly (half of a monolayer) on (100) and (110) surfaces. Conversely, on the (111) surface, an oxide monolayer with hexagonal symmetry is observed. Beyond monolayer coverage, the film becomes amorphous, thus annihilating any epitaxial relationship with the substrate. Eldrige et *al.*[47] studied the oxidation of aluminum wafers at higher calcination temperature (823 K) in 7.5 x 10^{-2} torr of O_2 by electron microscopy. It was shown that homogeneous thin films are not formed since the oxide phase is first observed in the form of isolated islands which then start to grow leading to a polycrystalline film. The use of oriented aluminum substrates does, therefore, not necessarily lead to oriented alumina films because the epitaxial relation with the substrate is lost as the film grows. Similar observations have been reported by Jimenèz-Gonzalèz and Schmeisser[48] for the oxidation of an Al foil by water vapor (P_{H2O} = 10^{-3} torr, 770 K). The obtained thin film was composed of γ-Al_2O_3 grains, showing that nucleation takes place at the metal/oxide interface and is followed by lateral growth of γ-Al_2O_3 grains.

Al Alloys are an interesting alternative to monometallic aluminum wafers and nickel-aluminum alloys with different stoichiometries and orientations, i.e. NiAl(001),[49] NiAl(111),[50,51] Ni_3Al(110),[52] Ni_3Al(111),[53,54] NiAl(110)[55–59] have been most frequently used for the synthesis of thin films.

Similarly, after oxidation of NiAl(110) in O_2 (PO_2 = 10^{-7} mbar) at 1100 K under UHV conditions[56] or at 1100 K under 1 bar of O_2,[57] LEED and GI-XRD show that an alumina film whose structure is similar to the (111) surface of γ-Al_2O_3 is obtained. However it was also claimed that a polycrystalline film is obtained after O_2 exposure (PO_2 = 10^{-6} mbar) at lower temperature (550 K), composed by an ensemble of diffraction domains of limited size, and not a single large domain.[58] This polycristallinity implies that the film contains numerous defects such as grain boundaries.[58] Moreover, EELS results showed that the spectroscopic signature of a thin Al_2O_3 film on NiAl(110) annealed at 1200 K (P_{O2} = 10^{-7} mbar) could be equally assign to the γ-Al_2O_3 (111) or α-Al_2O_3 (0001) orientations.[59] Other NiAl(110) oxidation studies (540 K, 6.10^{-6} mbar O_2 and annealed at 1070 K) have shown by SXRD that a κ-Al_2O_3 thin film was formed.[60]

Oxidation of NiAl(001) by annealing at 700 K in oxygen yielded an HREELS spectrum characteristic of γ-Al_2O_3 with three phonon modes at 400, 650, and 900 cm^{-1}.[49] However, it has also been suggested by STM and LEED that oxidation of the same substrate at higher temperature (1025 K in O_2) leads to a film whose structure is closer to a θ alumina phase than γ-Al_2O_3.[61,62]

DFT calculations by Kresse et *al.*[22] have also challenged the nature of the alumina film obtained on NiAl susbtrates since their results suggested that the film obtained by oxidation of a NiAl(110) is non-stoichiometric (composition $Al_{10}O_{13}$), and that it is neither possible to link its structure to κ nor to γ-Al_2O_3 phases. It was proposed that the structure of the film is closer to the reduced corundum (0001) surface.

Hence, the results reported above cast some doubt on the direct applicability of alumina thin films grown on NiAl alloys as well-defined model surfaces for γ-Al_2O_3.

2.2.1.3 Oxidation/Hydroxylation of metal wafers in aqueous solution

A less established but attractive route for thin alumina films involves the oxidation and hydroxylation of Al or NiAl wafers in water. Underhill et *al.*[63,64], Delebecque et *al.*[65] and Ngongang et *al.*[66] showed that the hydration of aluminum wafers in demineralized water at 313-323 K leads to the formation of an aluminum oxy-hydroyde film characterized by the IR bands of boehmite at 970 cm^{-1} (νAl-O) and 1090 cm^{-1} (δOH). A polycrystalline and porous oxy-hydroxyde film is obtained in this case which can be seen as an intermediate stage between a planar single crystal wafer and a high surface area powder.[66] The boehmite-like thin film could be used as a starting point for obtaining γ-alumina model surfaces. However, to the best of our knowledge, the dehydration of boehmite films to γ-Al_2O_3 has not been studied in detail while it could result in original model γ-Al_2O_3 surfaces. The hydroxylation of metallic substrates in aqueous phase is also little developed because it appears difficult to control the film thickness with i) preferential growth at the oxide grains boundaries and ii) a growth mechanism that is highly dependent on the thickness of the underlying oxide film fomed of the Al substrate.[67] Maurice et *al.*[67] showed that hydroxylation of a thin (0.7 nm) native oxide film on NiAl(001) by immersion in water for 24h resulted in the growth of alumina layers at the interface between the oxide and the alloy through diffusion of oxygen anions toward the metal surface. Conversely,

for the hydroxylation of a thicker alumina film on NiAl(001) (4 nm), alumina growth occurs at the oxide/water interface via aluminium cation diffusion through the oxide film. AFM also showed that the hydroxylation of the film under ambient conditions is accompanied by a surface restructuration with an unknown final hydrated structure.[67]

The preceding results have shown that the synthesis of alumina thin films on metal substrates is an attractive method for elaborating model surfaces since most electron-based techniques (STM, LEED, XPS) can be applied with few or no charging effect, providing information on the oxide surface structure. Moreover, thin film preparation in UHV is contaminant free, which simplifies the system under study. However, such simplification may also be a limitation since clean, UHV-prepared, thin films are usually non-hydroxylated while support hydroxylation is a key parameter in catalyst preparation as it may control the nucleation of active species on the oxide surface.[17] A key issue lies also in the presence of defects (steps, grains boundaries, oxygen vacancies), which may act as nucleation sites for the deposition of metal species.[68] Defects may dominate the surface chemistry, thereby concealing the role of the crystal structure of the surface. The apparent "porosity" of thin alumina films has also been a matter of debate since it has been shown in several studies that the deposited metal (Ni, Rh) can diffuse in macroscopic channels (cracks) within the alumina layer. [69,70]

2.2.2 α-alumina single crystal wafers

As stated before, macroscopic synthetic or natural γ-Al_2O_3 single crystals are not available since the γ polymorph is a transition alumina obtained at intermediate temperatures (400-600°C) before reaching the thermodynamically stable high-temperature α form. Hence, α-Al_2O_3 single crystal wafers are commercially available and have largely been used as model surfaces in surface science studies as an alternative to thin films. In the following sections the structure of different α-Al_2O_3 orientations will be presented and the relevance of using α-Al_2O_3 as a surrogate for γ-Al_2O_3 will be discussed.

2.2.2.1 Morphology of α-alumina particles

The Wulff morphology of an α-Al_2O_3 particle obtained through DFT calculations is shown on Figure 4.[71] The five main crystal faces are all conventionally denoted with a letter: the basal C (0001) orientation, R (, S (, A (and the P (surface.[71–73] Experimental[72–74] and theoretical works[71] agree that the C and R surfaces are the most stable ones and are therefore predominant in the Wulff construction (Figure 4). Conversely, the M (surface appears marginal due to its relatively high surface energy.[71,73]

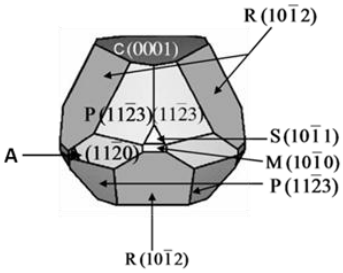


Figure 4. Wulff morphology of an α-alumina particle obtained from DFT calculation.[71]

The topography[75–78], surface structure[71,79–90] and surface charge[91–93] of the C (0001), R (, M (and A (orientations have been studied in the literature (though to a lesser extent for the M and A faces, which are less stable). Inversely, very few theoretical[71] or experimental studies have addressed the surface structure of the S (, and P (orientations to the best of our knowledge.

2.2.2.2 Surface structure of the C (0001), R , and A orientations after hydration

We have already highlighted the need to address the surface structure of oxides in their hydrated state in order to be relevant for catalyst preparation since active species and promoters are deposited on the support from an aqueous solution. However, most of structural surface science studies of α-Al_2O_3 are conducted under UHV conditions.[94–98] The present contribution will thus be mostly limited to studies carried out on hydrated and hydroxylated alumina surfaces and most of the results concern the C (0001), R (, and A (.

a. Hydrated structure of the basal C (0001) surface

Eng et *al*.[82] have used CTR (Crystal Truncation Rod) diffraction to investigate the surface structure of the C-plane of α-Al_2O_3 after hydroxylation by water vapor at 300 K. The diffraction results show that the surface is oxygen-terminated with bridging oxygen atoms bound to two aluminum atoms in octahedral coordination (Al_{6c}-μ_2-OH) (Figure 5). This study is in agreement with SFVS (Sum Frequency Vibrational Spectroscopy) analysis at the water/α-Al_2O_3 (0001) interface that revealed that surface hydroxyl groups are twofold coordinated, but distinguish themselves by the orientation of the O-H bond with respect to the surface.[83] As a matter of fact, HREELS spectroscopy under UHV conditions yielded complementary information on the surface hydroxyl groups of the basal plane since Coustet and Jupille[99] showed the presence of a band at 3720-3730 cm^{-1} and its harmonic at 7270 cm^{-1} that are compatibles with bridging hydroxyl groups (μ_2-OH).[30,84,85]
Theoretical calculations are essentially in agreement with the above experimental results since Hass et *al*.[86] showed that water can dissociate on the (0001) plane, forming Al_{6c}-μ_2-OH surface groups for a coverage higher than 15 $OH.nm^{-2}$ (completely hydroxylated surface). Other theoretical studies have shown that Al-O surface bonds can be broken at room temperature if the coverage is high enough (> 10 $OH.nm^{-2}$), rendering the aluminum atoms in the second layer accessible to

water.[87,88] This process convert Al-terminated surface to an OH terminated surface with hydroxide-like surface Al species. These results are in good agreement with diffraction experiments reported by Eng et *al.*[82] showing that the relaxed surface of the basal plane is intermediate between that of gibbsite γ-$Al(OH)_3$ and bayerite α-$Al(OH)_3$.

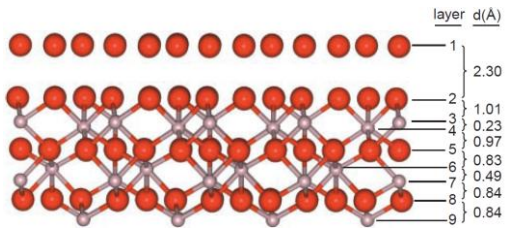


Figure 5. Hydrated structure of the basal C (plane of α-alumina from CTR diffraction.[82] Red balls: oxygen atoms, gray balls: aluminum atoms.

b. Hydrated structure of the R (surface

While a consensus exists on the structure of the C surface, experimental and theoretical works do not converge on the structure of the hydrated R surface and the speciation of the terminal hydroxyl groups. Catalano et *al.*[89] studied the structure of the R plane by high-resolution specular X-ray reflectivity in situ (i.e. with a film of water covering the alumina wafer). These authors postulated the presence of two different surface groups: Al_{6c}-μ_1-OH and Al_{6c}-μ_3-OH (Figure 6). These results slightly differ from a previous CTR diffraction study by Trainor et *al.*[81] carried out under UHV conditions, after having exposed the wafer to water vapor. CTR diffraction suggests the presence of bridging oxygen atoms (Al_{6c}-μ_2-OH) in case of a non-stoichiometric termination (excess negative charge) in addition to the two other groups identified by Catalano et *al.*[89] (Al_{6c}-μ_1-OH and Al_{6c}-μ_3-OH, (Figure 6). Posterior DFT calculations[90] challenged the conclusions by Catalano et *al.*[89] and Trainor et *al.*[81] As a matter of fact, Tougerti et *al.*[90] computed the stability of the different terminations of the R plane as a function of temperature and water partial pressure. They showed that in ambient conditions the most stable surface is terminated by singly coordinated hydroxyl groups on tetrahedral aluminum atoms (Al_{4c}-μ_1-OH, "Tougerti et *al.*[90] termination" in **Figure *6***). According to these DFT calculations, the surface terminations proposed by Catalano et *al.*[89] and Trainor et *al.*[90] could be stable at higher H_2O partial pressure, where additional water molecules are expected to condense on the surface sites. Hence, complementary theoretical calculations are needed in order to take into account the influence of bulk water to the total surface energy stabilization of the R surface for a systematic comparison between experimental and theoretical results.

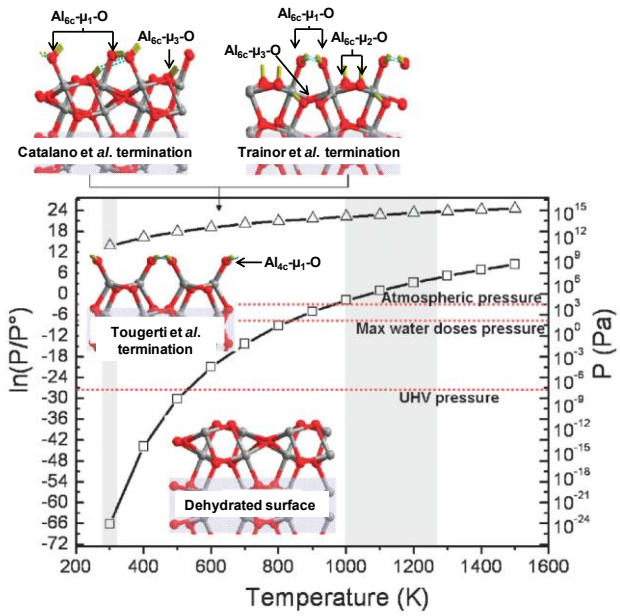


Figure 6. Surface phase diagram as a function of temperature and water partial pressure. Solid lines draw up the boundaries between stability domains of the different terminations (see text). Red balls: oxygen atoms, gray balls: aluminum atoms, yellon balls: hydrogen atoms.[90]

c. Hydrated structure of the A (surface

The structure of the hydrated A (plane is only scarcely described in the literature. Catalano[80] studied this surface covered by a film of water by high-resolution specular X-ray reflectivity. Significant relaxation of the surface oxygen atoms was observed with respect to their bulk positions in liquid water but the overall hydrated surface structure remains similar to the expected bulk termination. Surface aluminum atoms are present as two different types of dimers (Type I and Type II, **Figure *7***) and expose surface oxygen atoms that are singly, doubly and triply coordinated (**Figure *7***).

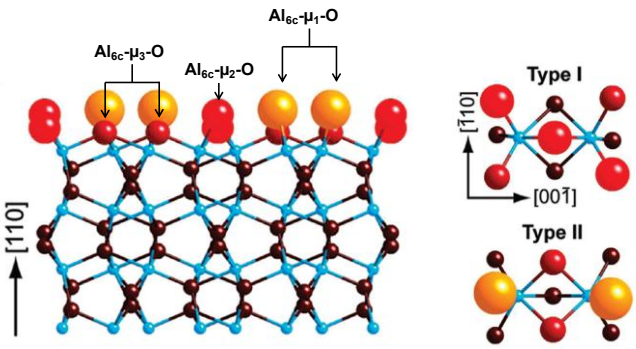


Figure 7. Structural model of the unrelaxed A $11\bar{2}$ surface along .[80] Red, orange and dark-red balls: oxygen atoms with different coordination number. Blue balls: aluminum atoms.

Ab-initio calculations of the A (plane[71] show that the surface is totally hydroxylated at ambient temperature even under UHV conditions and confirm that surface aluminum atoms

are octahedrally coordinated with singly- or doubly-coordinated oxygen atoms. Theoretical results are thus in fairly good agreement with experimental data, except for the fact that they do not predict the presence of triply-coordinated surface hydroxyls.

As for the M (orientation, it has been the subject of very few surface structure studies to the best of our knowledge, probably because of its low stability. It has been proposed that this latter surface facets into the (and (orientations after high temperature treatment (above 1773 K).[100,101] Ab-initio calculations were performed by Marmier and Parker[71] for the S (, and P (orientations but the surface structure are not discussed in the paper.

2.3. Structural analogies between α and γ alumina

The DFT model developed by Digne et *al.*[30] allowed the authors to propose a comprehensive list of surface OH groups exposed on the predominant hydrated surface terminations of γ-Al_2O_3 : (100), (111) and (110). Singly, doubly and triply coordinated surface OH coordinated to octahedral, pentahedral and tetrahedral aluminum atoms are present. Representative examples are shown in Figure *8* at different hydroxyl coverage (denoted θ) and the full list of surface OH is shown in Table 1 along with their calculated and experimental IR stretching frequencies.

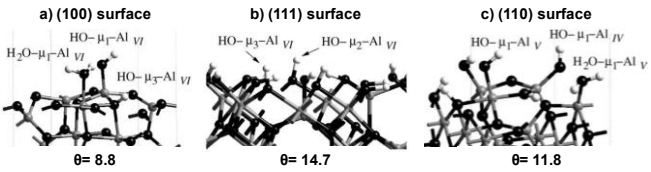


Figure 8. Relaxed surface configurations of the main γ-Al_2O_3 orientations: (a) (100), (b) (111) and (c) (110) for different hydroxyl coverages (θ in OH.nm^{-}). Surface OH sites are quoted. Al_n stands for aluminum atoms surrounded by n oxygen atoms, and HO–μ_m for OH groups linked to m aluminum atoms.[30] Black balls: oxygen atoms; gray balls: aluminum atoms; white balls: hydrogen atoms.

One strength of the model is to consider the existence of pentahedral surface Al atoms that had been inferred from experimental results but never fully ascertained.

Site	Surface	d(OH) (Å)	ω_{cal} (cm^{-1})	$\omega_{exp.}$ (cm^{-1})
HO–μ_1–Al_{IV}	(110)	0.984	3842	3800–3785
HO–μ_1–Al_{VI}	(100)	0.988	3777	3780–3760
HO–μ_3–Al_{VI}	(111)	0.988	3752	3745–3740
HO–μ_1–Al_V	(110)	0.988	3736	3735–3730
HO–μ_2–Al_V	(111)	0.990	3732	
H_2O–μ_1–Al_V	(110)	0.988/1.093	3717	
HO–μ_1–Al_{VI}	(111)	0.992	3713	
HO–μ_2–Al_{VI}[a]	(110)	0.991	3707	3710–3690
HO–μ_2–Al_{VI}	(111)	0.993	3690	
HO–μ_2–Al_{VI}	(111)	0.993	3641	
H_2O–μ_1–Al_{VI}	(100)	0.992/1.096	3616	
HO–μ_3–Al_{VI}	(100)	0.997	3589	3650–3590

Table 1. Calculated (ω_{cal}) and experimental (ω_{exp}) IR stretching frequencies of surface OH on the main γ-Al_2O_3 surface orientations.[30]

Table 2 compares the surface OH groups on the (110), (100) and (111) planes of α-Al_2O_3 from the DFT model of Digne et *al.*[30] to those exposed on the C (0001), R (and A (orientations of α-Al_2O_3 detailed in the preceding section. It has to be noted that our most recent DFT calculations[90] were considered for the surface site on the R (plane (Al_{4c}-μ_1-OH) but other terminations cannot be fully discarded (**Figure 6**).Table 2 shows that each α-Al_2O_3 orientation is able to model one or more γ-Al_2O_3 surface sites. More precisely, it is clear that the surface OH of the A (11$\bar{2}$0) orientation are similar to those on the (100) plane of γ-Al_2O_3 which means that the A (plane of α-Al_2O_3 can be considered as a realistic surrogate for investigating the reactivity of the γ-Al_2O_3(100) plane. Likewise, the R (α-Al_2O_3 exposes a predominant type of surface site (Al_{4c}-μ_1-OH) of the γ-Al_2O_3 (110) plane and some connections can be expected between the reactivity of both surfaces even if two additional surface OH are present on the (110) surface (note that the Al_6-μ_2-OH group on this latter surface is not present in fully hydrated conditions). A comparison between the γ and α polymorphs is less straightforward for the (111) γ plane. Digne et al.[30] mentioned that this polar surface is structurally similar to the C (0001) plane of α-Al_2O_3 with alternating stacking of oxygen and aluminum atoms. Nevertheless, the surface OH speciation is much more diverse on the (111) γ plane and more than one α-Al_2O_3 orientation has to be considered in order to model the surface chemistry of the γ polymorph.

γ–Al_2O_3		Correspondance with α–Al_2O_3	
Surface	Hydroxyl groups	Hydroxyl groups	Surface
(110)	Al_{4c}-μ_1-OH	Al_{4c}-μ_1-OH	**R (1$\bar{1}$02)**
	Al_{5c}-μ_1-OH	*No*	-
	(Al_{6c}-μ_2-OH)[a]	Al_{6c}-μ_2-OH	**C (0001)** and **A (11$\bar{2}$0)**
(100)	Al_{6c}-μ_1-OH	Al_{6c}-μ_1-OH	**A (11$\bar{2}$0)**
	Al_{6c}-μ_3-OH	Al_{6c}-μ_3-OH	**A (11$\bar{2}$0)**
(111)	Al_{5c}-μ_2-OH	*No*	-
	Al_{6c}-μ_1-OH	Al_{6c}-μ_1-OH	**A (11$\bar{2}$0)**
	Al_{6c}-μ_2-OH	Al_{6c}-μ_2-OH	**C (0001)** and **A (11$\bar{2}$0)**
	Al_{6c}-μ_3-OH	Al_{6c}-μ_3-OH	**A (11$\bar{2}$0)**

(a) Only for low hydroxyl coverage

Table 2. Comparison between the surface hydroxyl groups on γ-Al_2O_3 from Digne et al.[30] at the highest hydroxyl coverage (θ_{110} = 11.8, θ_{100} = 8.8 and θ_{111} = 14.7 OH.nm^{-2}) and those on the (0001), (and (orientations of α-Al_2O_3 as discussed in section 2.2.2. For the R (plane, results from Tougerti et al.[90] have been considered.

These comparisons show that α alumina wafers can be used as realistic surface science models for powder γ-Al_2O_3 through a careful choice of surface orientations. Neverthelss, as expected

from the less regular atomic structure of γ-alumina compared to the α-alumina one, γ-alumina surfaces exhibit a larger variety of OH groups and some of these surface OH (especially for those coordinated to pentahedral surface aluminum atoms) have no equivalent on α-alumina.

3. Deposition of the active phase on model oxide surfaces

The methods used to deposit the metal precursor of HDT catalysts on model oxide support is reviewed in the following sections with an emphasis on Mo as active phase and alumina as substrate.The two main methods are: (i) Physical Vapor Deposition (PVD) of metal atoms under UHV conditions, and (ii) impregnation from an aqueous solution. The latter is closer to industrial methods of catalyst preparation and will, thus, be developed in more detail although it has been the subject of fewer works due to the increasing complexity of including the oxide/water interface in a surface-science approach.[17]

3.1. Deposition under UHV conditions

The most frequently used deposition method consists in sublimating a metal source (i.e. Mo[5]), and depositing the metal atoms on the substrate by condensation (Physical Vapor Deposition). The metal atoms diffuse on the surface of the oxide, nucleate, (usually at defect sites) and sinter after high-temperature calcination to form supported nanoparticles.[17] For example, model HDT catalysts have been prepared in this way by the group of Besenbacher.[5,102] A metallic molybdenum source is bombarded by an electron beam and the resulting gas-phase molybdenum atoms are deposited on the substrate (Au(111), in this case). The model systems are then sulfided to generate MoS_2 nanoparticles. In this case, the use of a metallic substrate allowed the authors to characterize the sulfide phase by STM.
Similar experiments have also been carried out on oxide surfaces with deposition of Mo on a γ-Al_2O_3 thin film.[11,103] Sequential deposition of Co and Mo was also reported on an amorphous alumina film, obtained by calcination of an aluminum wafer.[104] It was noticed in the latter case that sequential deposition was more effective than co-deposition for obtaining a well-mixed Co-Mo nanostructure. Physical Vapor Deposition of other metal precursors (Co,[105] Ni,[105,106] or Rh[107]) was also described on α-Al_2O_3 single crystals with different orientations: C (0001), A ($11\bar{0}$) and R ($1\bar{0}2$).
MoO_3 can also be used as a starting Mo source as shown by Sakashita and Yoneda[23] for model systems prepared on a thin γ-Al_2O_3 film grown on an oxide substrate ($MgAl_2O_4$).
With PVD, the surface is usually prepared and analyzed without exposure to air before metal deposition. Hence, the state of the surface can be perfectly controlled and any modification of the surface by exposure to ambient conditions is avoided. However, in most cases, the surface is not hydroxylated and the critical role of surface hydroxyls groups can not be assessed.

3.2. Deposition from aqueous solution

In the case of HDT catalysts, the deposition of the metal precursors is almost exclusively realized by incipient wetness impregnation on an industrial scale. The metal precursors (for example, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Co(NO_3)_2$, etc… are dissolved in aqueous solution and then impregnated on a porous oxide support. In order to understand the physico-chemical phenomena governing the impregnation step and the interaction of the surface hydroxyl groups with the species in solution, it is essential to use also an aqueous impregnation step for preparation of model catalysts. As a matter of fact, surface hydroxyl groups are known to play a dominating role in the nucleation of nanoparticles.[17]
Several aqueous synthesis routes have, thus, been developed for preparing oxide-supported model catalysts, such as spin-coating[19,108] or impregnation[17,18,90,109] with or without an excess of solution.

3.2.1. Impregnation with an excess of solution (Equilibrium Adsorption)

The deposition of metal precursors is carried out by immersion of the support (a wafer) in a solution containing the dissolved metal salts. After equilibration for a certain time (from minutes to hours), the model system is washed and then dried. This impregnation route implies that only specifically adsorbed species will remain on the surface since the washing step removes most loosely bound (non adsorbed) species. Moreover, homogeneous distribution of the precursor of the active phase is expected since the wafer is fully immersed in an excess of aqueous solution.
Several recent interesting examples (Pd/Fe_3O_4(111) and Pd/MgO(001))[110,111] can be found in the work of Sterrer and coworkers although they are not directly related to HDT catalysts. In the first case, Pd is deposited on an oriented iron oxide film grown over Pt(111),[110] and the model catalyst is then annealed at 390 and 600 K. STM images (**Figure 9**) and XPS analyses show an homogeneous nucleation of the Pd nanoparticles which are essentially metallic at 600 K.

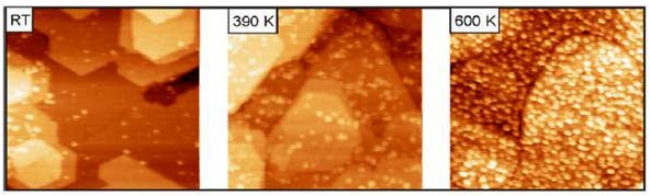


Figure 9. STM images (100 nm x 100 nm) of Fe_3O_4(111)/Pt(111) after contact with a $PdCl_2$ solution followed by a washing step. Images were obtained at room-temperature (RT) and after annealing in UHV at 390 K and 600 K.[110]

In the case of Pd/MgO(001)), a linear relationship between the concentration of the Pd^{2+} precursor in solution and the amount of Pd deposited on the surface was obtained. The nature of the model catalyst prepared by a wet aqueous route was compared to a model system prepared by a more conventional PVD procedure. CO-TPD and XPS analyses suggests that the chemical nature, reactivity and morphology of the Pd nanoparticles are similar and are mainly controlled by the thermal treatment underwent by the Pd precursor. Nevertheless, low coordinated Pd sites are more abundant on the model

catalyst prepared via the aqueous route which can be due to an increased number of adsorption and nucleation sites resulting both from a significant roughening of the MgO film in alkaline solution and from the presence of surface hydroxyl groups.

Several studies were also devoted to the aqueous-phase adsorption of different cations (Cm^{III}, Co^{II}, Pb^{II}, Ni^{II})[18,112–115] on α-Al_2O_3 single crystals in order to highlight the specific reactivity of different orientations toward metal precursors. Brown and his group characterized the adsorption of Co^{II} and Pb^{II} from aqueous solution on the C (0001) and R ($1\bar{1}02$) planes of α-Al_2O_3 at the molecular-scale with EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) in Grazing Incidence mode (GI-EXAFS). Co forms inner-sphere surface complex (i.e. surface grafting) with a different coordination on the surface depending on the orientation: a tridentate adsorption on the C (0001) plane, but a tetradentate adsorption on the R ($1\bar{1}02$) plane. Regarding Pb^{II}, the differences between the two orientations are even more pronounced: Pb is bound as an inner-sphere complex on the R ($1\bar{1}02$) orientation, but only weakly adsorbed (via hydrogen bonding) as an outer sphere complex on the C (0001) orientation (Figure 10). These different behaviors were explained by taking into account the nature of the surface hydroxyl groups. The (0001) plane exposes neutral Al_{6c}-μ_2-OH sites that favor an outer-sphere adsorption, while Bargar et *al.*[114,115] proposed that the more reactive surface sites are present on the ($1\bar{1}02$) plane (Al_{6c}-μ_1-OH_2^+ and Al_{6c}-μ_3-O^- based on crystallographic considerations). Formation of inner-sphere adsorption on ($1\bar{1}02$) was explained by a bond valence analysis and saturation of the surface oxygen bond valence.

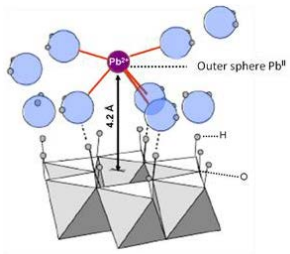


Figure 10. Outer-sphere adsorption of Pb^{II} on the C (0001) orientation of α-alumina.[115]

These last results are in line with the studies of Tougerti et *al.*[18,90] that dealt with the deposition of Mo^{VI} and Ni^{II} on the same C (0001) and R ($1\bar{1}02$) planes of α-Al_2O_3. The basal C plane is unreactive toward adsorption of a nickel-ethylenediamine complex at neutral pH which confirms that Al_{6c}-μ_2-OH surface sites are inert in a wide range of pH. On the R ($1\bar{1}02$) plane, GI-EXAFS showed that deposition of a nickel-ethylenediamine complex at neutral pH led to a surface-induced (i.e. heterogeneous) precipitation of $Ni(OH)_2$ oriented parallel to the surface.[18] Surface precipitation is most probably induced in this case by the grafting of the cationic Ni precursor on a negatively charged surface. On the same R plane, adsorption of Mo^{VI} oxoanions increases with decreasing pH (
Figure ***11***) with an adsorption edge corresponding to the development of a positive charge on the alumina surface suggesting that the point of zero charge (PZC) of the R ($1\bar{1}02$) plane is about 6[90] in agreement with published data.[93]

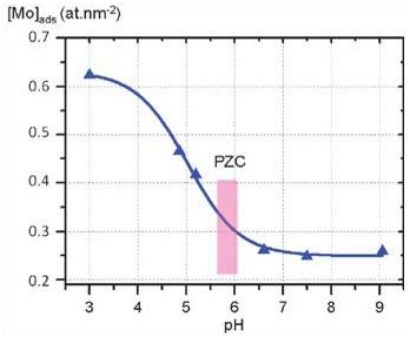


Figure 11. Adsorption of Mo as a function of pH on the R ($\bar{}$ plane of α-Al_2O_3 from ammonium heptamolybdate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) with a Mo concentration of 4.10^{-2} M.[90]

All these results demonstrate that each α-alumina orientation has a specific reactivity and obviously such detailed information could hardly be obtained on powder supports.

Aqueous-phase deposition of Mo on a γ-Al_2O_3 thin film was reported by Timénez-González and Schmeisser[116] by dipping the model surface in an ammonium hepatmolybdate solution. After oxidation, significant Mo clustering was observed by comparing the Al/Mo ratio derived from ISS (more surface-sensitive) and XPS (more bulk-sensitive). Quantitative analysis of the Mo_{3d} and Al_{2p} XPS signals suggested also that Mo is adsorbed on the surface with a defined stoichiometry of about four Mo^{6+} to five Al^{3+} for all Mo concentrations in the adsorption solution.

It has been shown in the preceding paragraphs that impregnation with an excess of solution followed by washing is very well suited to highlight the differences in reactivity of different surface orientations at the oxide/water interface. Yet, the method also has some shortcomings. As a matter of fact, it is not possible to impose the amount of metal species that are deposited, precisely because it depends on the interaction with the surface that is driven by the reactivity and density of surface hydroxyl groups. These two parameters also impose an upper limit to the amount of metal precursors that can be deposited.
At the industrial scale, incipient wetness impregnation is used where the amount of deposited metal is imposed by the concentration of the impregnation solution and the pore volume of the catalyst support, i.e. it is not interaction dependent.[117] It will be shown below that similar approaches have been used in surface science studies in order to mimick the industrial incipient wetness impregnation.

3.2.2 Model incipient wetness impregnation

The groups of Niemantsverdriet[9,19,108] and Kuiupers[118,119] have developped spin coating as an alternative technique for the controlled aqueous-phase deposition of metal species (Mo, Co, W, Zr, Fe) on model oxide supports (mostly silica thin film grown on Si(100)) (Figure 12).

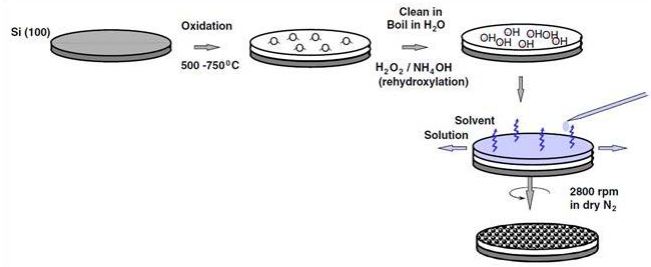


Figure 12. Model silica-supported catalysts prepared via silicon oxidation and spin-coating of the active phase.[19]

During spin coating, part of the impregnation solution is expelled from the wafer by centrifugal forces and only a film of the impregnation solution remains attached to the support. The amount of deposited metal depends on the thickness of the film and the concentration of the impregnation solution, but not on the interactions with the surface. Theoretical models have been developed for determining the amount of deposited metals, that account for solution losses by ejection (dependent on the rotation speed), the initial concentration of solutes and the evaporation of the solvent.[120] In the case of deposition of molybdenum oxychloride (MoO_2Cl_2) on SiO_2 (in 1-butanol), it was shown that the theoretically estimated quantity of deposited Mo deviated less than 20% with the values obtained from RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) analyses.[120] The homogeneity of the Mo deposition was also confirmed by RBS analyses on several spots of the wafer. The size and distribution of metallic nanoparticles have also been adjusted with this impregnation technique. Spin-coating of $Cu(NO_3)_2$ on an amorphous silica film led to a very narrow Cu particle size distribution after reduction while the mean particle diameter was adjusted in the range of 4 nm to 2 µm by changing the rotation speed of the substrate and the concentration of the impregnation solution.[118] Similar results were also obtained on Fe-based model Fischer-Tropsch synthesis catalysts.[121]

Several model hydrotreating catalysts were prepared by spin coating in order to study the sulfidation mechanisms of the oxide precursor as well as the effect of the addition of chelating ligands.

Supported Mo and W catalysts were prepared from MoO_2Cl_2[120,122,123] (in 1-butanol or ethanol), $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ in water[124,125] or ammonium metatungstate ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) respectively[126] while Ni and Co-promoted Mo or W catalysts were prepared by co-addition of the promoter (as nitrate salt) and the precursor of the active phase.[124–128] This impregnation method allows one to control the amount of deposited material and to achieve a macroscopic distribution of the active phase. However, the morphology of the deposit remains highly depending on the subsequent heat treatments since, for example, AFM revealed that calcination above 623 K of Mo deposited on silica thin film leads to clustering and even active phase volatilization.[122,129]

The effect of the addition of organic ligands (nitrilotriacetic acid, ethylenediamine…. on the ensuing sulfidation of the model catalysts was also made possible by a careful control of the ligand to metal ratio in the spin-coated solution resulting in a controlled surface composition of the model catalysts.[125]

Most of these studies were conducted on planar silica surfaces which are less relevant with respect to industrial HDT catalysts. However, alumina surfaces were also prepared by depositing a thin alumina film on a Si(100) wafer by electron bombarding of an alumina target. Alumina-supported CoMo model catalysts were then prepared by deposition of the metal precursors through 2 routes : i) spin coating of a solution containing the two precursors[127] or ii) by immersing the alumina film in a solution of heptamolybdate, followed by spin coating of a solution of $Co(NO_3)_2$.[128] In both cases, the as obtained model catalysts (i.e. $CoMo/Al_2O_3/Si(100)$) were sulfided and compared to similar systems supported on silica (i.e. $CoMo/SiO_2/Si(100)$) which are known to show reduced metal/oxide interactions. XPS results revealed that Co sulfidation is retarded on alumina because of a stabilizing effect of the support due to stronger interactions between surface hydroxyl groups and metals which leads to an improved decoration of the edges of the MoS_2 phase with respect to silica.

A simple impregnation of α alumina single crystals with an ammonium heptamolybdate solution was also reported by Asakura and Ijima[130] followed by calcination at 873 K. However, very few experimental details are given on the deposition procedure by the authors since the Mo loading as well as the homogeneity of the Mo distribution is not addressed. Nevertheless, polarization-dependent surface EXAFS were conducted on these samples and suggested an original tetragonal pyramid structure on the C (0001) α alumina orientation implying an atomic dispersion of Mo. A support effect was revealed by this model approach since the Mo local structure changed from tetrahedral to tetragonal pyramid and octahedral when going from MgO(100), Al_2O_3 (0001) and TiO_2 (110)-respectively. Such differences were tentatively explained by the surface acido-basicity of the wafers at the oxide/water interface with isolated tetrahedral Mo species favored on the most basic MgO(100) orientation.

The influence of the support nature and surface orientation on the activated (sulfided) phase will be addressed in the last part of this review.

4. Contribution of model planar supports to the description of oxide-supported MoS_2 nanophases

4.1 Structure of MoS_2 catalysts

The structure of the active phase of hydrotreating catalysts has been the subject of intense research for more than 40 years especially concerning the distribution of the Co or Ni promoters in the structure.[131–136] At the beginning of the 80s, the so-called « CoMoS » model, established by the group of H. Topsøe[133,136] has been generally accepted as the reference description for promoted sulfide catalysts. According to this model, the active phase (the so-called mixed phase) is made of MoS_2 hexagonal slabs (3-6 nm of length and 1-3 slabs stacking),[137,138] decorated by Co at the edges. Cobalt in excess is also present in two other phases: cobalt sulfide Co_9S_8 and a $CoAl_2O_4$ spinel structure, where Co is incorporated into the aluminum support (**Figure *13***). Oxidic molybdate and non-promoted MoS_2 species are also present on the support. The geometric model of Kazstelan et *al*.[135] completed this picture at the same time by showing the influence of the 2D morphology of the MoS_2 nanoparticles (chain,

triangle, hexagon, and rhombohedron) on the fraction of active edge sites.

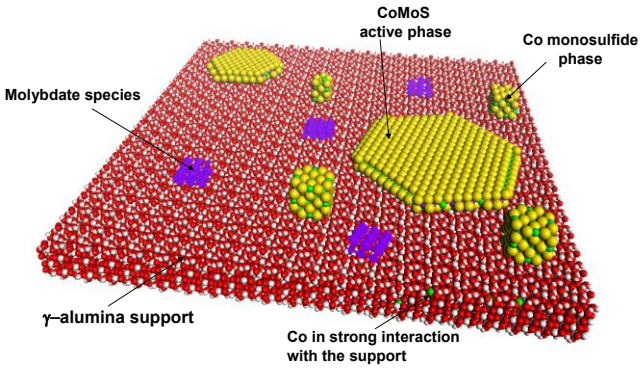


Figure 13. Different species present in promoted $CoMoS/Al_2O_3$ hydrodesulfurization catalysts. Co is present in three different forms: (i) dissolved in the Al_2O_3 support, (ii) as Co_9S_8 (Co monosulfide), (iii) as bimetallic sulfide in the non-stochiometric « CoMoS » phase. Mo is engaged in oxidic (MoO_x) and monosulfide (MoS_2) species. Reproduced from Toulhoat and Raybaud.[1]

The morphology of MoS_2 is controlled by the free energy (γ) of two predominant edges corresponding to two crystallographic planes obtained by truncation of an infinite slab: the ($\bar{}$ plane for the so-called « S-edge » and the ($\bar{}$ plane for the so-called « M-edge » (Figure 14). The relative free energies of the two edges (γ_S and γ_{Mo}) determines the morphology of the particles from a triangle (exposing mainly M edges) to an hexagon (exposing both M and S edges) depending, namely, on the sulfidation conditions (temperature and P_{H2S}/P_{H2}).[139] For multi-stacked slabs, there is an alternation between M-edges and S-edges so that the S-edge of a slab is located directly above the M-edge of the underlying slab and vice versa.

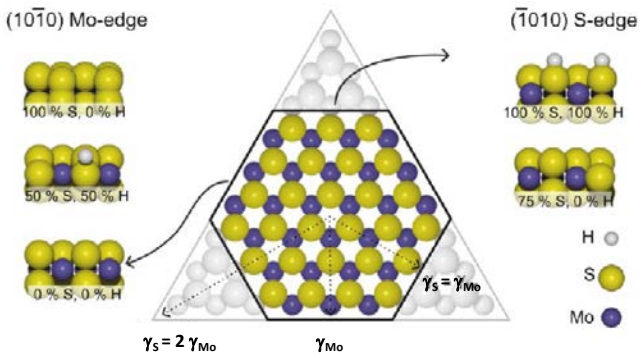


Figure 14. Wulff construction for a MoS_2 nanocluster exposing the (0001) basal plane. The figure illustrates the dependence of the equilibrium morphology on the relative edge free energies (γ) of the two low-index edges of MoS_2: the ($\bar{}$ Mo edge (γ_{Mo}) and the ($\bar{}$ S edge (γ_S) respectively. For $\gamma_{Mo} = \gamma_S$ a perfect hexagon will be obtained while for $\gamma_S > 2\,\gamma_{Mo}$ a triangular structure is obtained exposing the Mo edge. Mo edge and S edge structures at different sulfur coverages are also represented. Reproduced from Walton et al.[12]

The slab morphology is also depending on the incorporation of promoter atoms (Co and Ni) into the edges since it obviously modifies their surface energy. DFT predicts that Co will be preferentially incorporated on the S-edge which has a stabilizing effect on this edge and will favor an hexagonal morphology for the Co/MoS_2 slabs (with a similar free energy for the S and M edges).[140,141] These theoretical studies are in good agreement with the experimental surface-science approach of the group of Besenbacher et *al*.[5,12–14] dealing with the in situ sulfidation of Mo deposited on oriented gold wafers (111). Atom-resolved images of the model catalysts confirm, as predicted by theory,[13] the hexagonal morphology of the CoMoS nanophase with preferential occupation of Co at the S-edge (Figure 15).

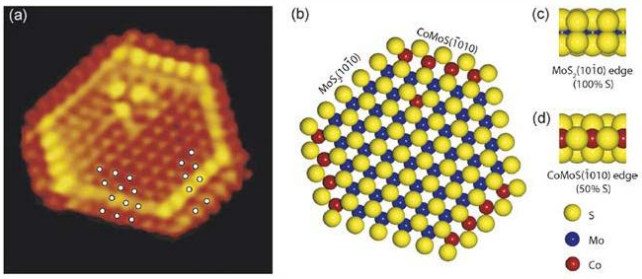


Figure 15. (a) Atom-resolved STM image of a Co–Mo–S phase (51 × 52 Å^2,) on Au(111) compared to (b) a ball model of the same structure. (c) Side view of the MoS_2 ($\bar{}$ edge and (d) Side view of the Co-substituted Co–Mo–S ($\bar{}$ edge. S: yellow, Mo: blue, Co: red.[14]

The above-mentioned surface-science studies have strongly contributed to a deeper understanding and description of the MoS_2 structure on an atomic scale, in particular concerning the location of the Co and Ni promoter atoms in the sulfide slabs as well as their influence on the slab morphology. Yet, they represent idealized systems, sulfided in 10^{-6} mbar of H_2S on a Au(111) wafer prepared under UHV conditions that has very little interaction with the MoS_2 slab. The important role of the oxide support is thus not taken into account. However, an extensive body of research conducted on powder catalysts[8,142,143] has demonstrated the impact of the type of support (alumina, titania, zirconia, silica) on the nature of HDT catalysts : dispersion and stacking of the sulfide phase, sulfidation rate, degree of promotion, etc… It is shown in the next section how surface science has contributed to elucidate these support effects in more detail. The focus will be, as before, on alumina supports, but examples on titania and silica will be given in order to better illustrate this specific role of the support with an emphasis on the genesis and structure of the MoS_2 phase namely sulfidation rate, stacking and orientation of the sulfide phase.

4.2 Genesis of the sulfide phase

Sulfidation of HDT catalysts is generally carried out between 573 and 673 K, under an H_2 pressure of 0,2 - 5 MPa, in the presence of sulfur compounds like H_2S, DMDS or CS_2.[1] Metal-support interactions are a key parameter for the control of the sulfidation rate.

The group of Niemantsverdriet studied the sulfidation by H_2S of molybdenum oxide supported on planar $SiO_2/Si(100)$ as a function of temperature via a combination of XPS, Rutherford backscattering (RBS) and secondary ion mass spectroscopy (SIMS).[122,123] It was initially suggested[122] (Figure 16) that

supported molybdenum oxide species transform into a $Mo^{4+}O_xS_y$ oxysulfide structure (denoted "Mo^{4+} in intermediates" in Figure 16) already from room temperature. Two types of sulfide species (S^{2-} and S_2^{2-}) were also detected along with the molybdenum oxysulfide. Comparison of the S/Mo ratio from XPS (surface sensitive) and RBS (bulk analysis) further show that there is a gradient in the S/Mo ratio from the surface of the Mo phase to the bulk with a lower sulfidation in the bulk. It was suggested that the bulk probably consists of hydrogen molybdenum bronzes (H_xMoO_3 with x ≤ while the surface is enriched in the $Mo^{4+}O_xS_y$ oxysulfide structure. As the temperature is increased above 398 K, the oxysulfide is transformed into MoS_2 and S_2^{2-} species disappear. These latter species are probably consumed by reaction with H_2, which would explain the simultaneous H_2 consumption and H_2S evolution that is observed in temperature programmed sulfidation experiments at low temperature.[144]

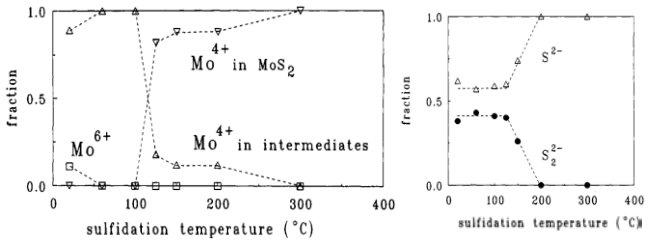


Figure 16. Fraction of Mo^{n+} and sulfide species as a function of the sulfidation temperature in 10% H_2S/H_2 at atmospheric pressure for planar MoO_3/SiO_2 model catalysts.[122] The oxidation state of the intermediate is most probably +V according to later studies.[123]

Later experiments by the same group[123] favored the formation of an oxysulfide intermediate with a Mo formal charge of +V at variance with the oxidation state of the intermediate pointed out in Figure 16. Muisjers et *al*.[123] suggested that the formation of Mo^V results from i) an oxygen (O^{2-})-sulfur (S^{2-}) exchange at the oxide surface and ii) an internal redox reaction leading to Mo^V and disulfide (S_2^{2-}) bridges. Formation of S_2^{2-} containing intermediates with Mo in a +V oxidation state at an early stage of the sulfidation process was also confirmed from powder studies.[144] Sulfidation was almost complete above 473 K on the silica-supported model catalyst with a S/Mo ratio in the final catalyst of 2-2.5, in agreement with the stoichiometry of MoS_2.[122] Using TEM, no preferential orientation of the MoS_2 slabs on the support was observed, suggesting a weak interaction between MoS_2 and the silica surface (Figure 17).[123] However, it has also to be mentioned that the MoS_2 overlayer deposited on the silica support in ref. [123] is a thick (6 nm) film which is rather different from submonolayer dispersed MoS_2 entities present in industrial catalysts.

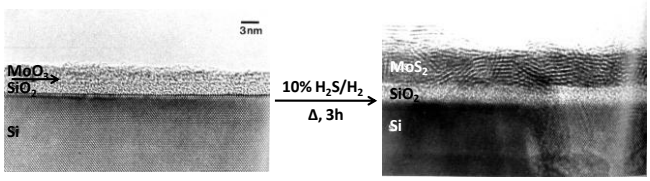


Figure 17. Cross-section TEM micrographs of model catalysts: $MoO_3/SiO_2/Si(100)$ (left) and $MoS_2/SiO_2/Si(100)$ (right).[123]

The use of planar model systems in the studies mentioned above was essential in two ways. First, the use of planar support led to differentiate the surface (molybdenum oxysulfide) vs. bulk (molybdenum bronze) contributions in the sulfide film while such information could not be obtained on powder catalysts.[122]

However, as mentioned above, this depth-selective information is also made possible in this case due to the much larger size of the deposited particles (100-150 nm diameter and 5-10 nm thickness) than for conventional powder catalysts. Second, the use of thin oxide films on conducting substrates (silicon in this case) improved greatly the XPS resolution and permited a clear distinction between bridging S_2^{2-} and S^{2-} S_{2p} contributions.[123]

As for alumina, it is well known that supported Mo species will be more difficult to sulfide than for silica due to stronger metal-support interactions in the former case.[145] Sakashita[146] studied in detail the sulfidation of supported Mo species on alumina thin films with three different orientations: (110), (100) and (111). The Mo dispersion (i.e. from XPS Mo/Al ratio) after sulfidation from 300 to 700 K decreases with the following order: (≥ (> (111) with the lowest dispersion for the (111) orientation. These differences were explained by crystallographic considerations and surface oxygen density on each ideal surface terminations based on a cubic spinel γ-Al_2O_3 structure. 3D MoOx clusters are formed on the (111) plane, tetrahedral Mo species are present on the (110) surface with two Mo-O-Al bonds, and multi-bonded dispersed monomeric Mo species are formed on the (100) plane (Figure 18).

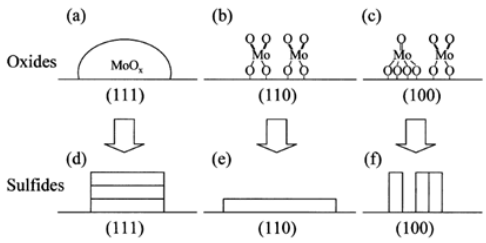


Figure 18. Schematical view of the genesis of MoS_2 phases from molybdenum oxide precursors (sulfidation at 773 K) on different alumina surface orientations: (a and d) (111), (b and e) (110) and (c and f) (100).[146]

Maximum sulfidation was obtained at 673 K but yet, slight differences were observed in the sulfidation rate among the three orientations with a sulfidation rate (i.e. XPS S/Mo ratio or Mo^{IV} contribution) that matches the Mo dispersion: (110) > (100) ≥ (. Interestingly, it can be inferred from these results that a low dispersion (111) does not imply higher sulfidation. The low sulfidation on the (111) plane was tentatively explained by a large number of Mo-O-Al bonds that do not undergo sulfidation. Conversely, the (110) plane is more easily sulfided due to a low surface oxygen density and consequently to a low number of Mo-O-Al bonds. The (100) orientation is an intermediate case owing to the presence of edge-bonded MoS_2 particles (vide infra) through Mo-O-Al bonds.

These results demonstrate that a true molecular-scale understading of metal-support interaction is a pre-requisite for a clear understanding of the genesis of the active phase.

Model catalysts have also been used to study the incorporation of the Co and Ni promoters into the mixed CoMoS and NiMoS phases respectively, by recording XPS spectra as a function of temperature during sulfidation by H_2S.[124,125,128] It was shown that the respective order of sulfidation of the promoters (Co and Ni) and Mo controls the degree of promotion of the promoted sulfide phase. On SiO_2,[124,125,128] which has weak interactions with the metal oxides, the sulfidation of Co and Ni is completed at less than 373 K while hardly any MoS_2 has yet been formed at this temperature (vide supra). The low temperature sulfidation of Ni and Co results in thermodynamically stable sulfide phases, i.e. Co_9S_8 or Ni_2S_3, which are inactive in hydrotreatment, while hardly any promoter is incorporated into mixed CoMoS or NiMoS structures.

In the case of alumina,[128] the stronger interaction of the support with Co and Mo stabilizes the oxide precursors and retards sulfidation. Therefore, sulfidation of cobalt is completed at 573-673 K (vs. 373 K on silica), i.e. in the same range as for Mo. The delayed Co sulfidation leads to a higher degree of promotion of the MoS_2 particles.

Other works from the same group[126] highlighted the effect of chelating ligands during HDT catalysts sulfidation in order to improve the promotion of the sulfide phase with Co or Ni. The surface-science approach conclusively showed that chelating ligands (such as EDTA, NTA… are stabilizing the promoter and thus retarding its sulfidation to the point where the $Mo(W)S_2$ phase is formed resulting in an optimum promotion of the active phase. Regarding more specifically the polydentate ligand TTHA (Triethylenetetraamine Hexaacetic Acid), careful analysis of the Co_{2p} and N_{1s} XPS spectra demonstrated that the disappearance of the N_{1s} peak (i.e. decomposition of TTHA) was correlated to the sulfidation of Co^{2+} which confirmed the stabilizing role of the chelating ligand and delayed sulfidation of the promoter.

These different results on the genesis of the active phase (also confirmed with powder studies)[147] were made possible, in part, due to the good spectral resolution of XPS data resulting from the use of planar model support (SiO_2/Si(100) in the latter case). Improved resolution arises both from a reduced charging effect due to the presence of a silicon substrate supporting the thin silica film and also most probably from a more chemical homogeneity of the surface sulfide phase as compared to powder amorphous oxide supports.

4.3 Orientation of MoS_2 nanophases relative to the support

One of the most striking examples of support effects in hydrotreating catalysts is the very high activity of non-promoted MoS_2 catalysts on TiO_2. For the same Mo surface density, non-promoted TiO_2-supported MoS_2 catalysts are 4 to 5 times more active in HDS of thiophene than Al_2O_3 or SiO_2-supported MoS_2.[137,148] Several factors have been invoked to explain this high intrinsic activity, i.e. electronic effects,[149] geometry of the slabs,[138] promotion of MoS_2 by Ti^{3+},[150] dispersion of Mo,[7] or orientation of the MoS_2 slabs relative to the support.[151,152] As a matter of fact, TEM images demonstrated that the MoS_2 slabs on TiO_2 (powder anatase particles) are clearly edge-bonded (Figure 19).[152] However, it has to be mentioned at this point that the TEM pictures were collected on specific samples obtained after sulfidation in H_2S/N_2 with MoS_2 slabs presenting unusual structural characteristics (average length of 7.2 nm with 17 layers) as compared to conventionally sulfided samples (H_2S/H_2) where such vertical orientation has not been experimentally demonstrated. The edge-bonding was explained by epitaxial relationships between the TiO_2 support and MoS_2. This hypothesis was later confirmed by theoretical studies[153,154] that showed that the epitaxial relationship was restricted to the M edge with the formation of Mo-S(O)—Ti linkage on both anatase TiO_2 (101) and (001) surfaces. Edge-wetting of the sulfide nanophase on TiO_2 induces also a smaller MoS_2 size on titania with respect to alumina. Shimada[151] proposed that active sites on the edges are more accessible for edge bonded slabs, which explains their higher activity while Costa et *al*.[154] suggested that this enhanced activity was due both to the higher M-edge/S-edge ratio and to the stabilization of sulfur-defficient particles.

Model MoS_2 catalysts on planar rutile TiO_2 (110) have been characterized by STM by Kibsgaard et al.[155] This surface-science study confirmed that the TiO_2 support controls the growth, shape and orientation of single-layer MoS_2 particles through an epitaxial relation between the oxide support and MoS_2 clusters. Atom-resolved STM images revealed also that elongated MoS_2 platelets are oriented in two ways on the surface, i.e. parallel or perpendicular to the [001] direction. It is suggested that these orientations are governed by strong chemical bonding at the particle edges with the formation of Mo-O-Ti or Mo-S-Ti bounds along the [001] and [1$\bar{1}$0] directions of the TiO_2 surface. However, at variance with experimental and DFT results on powder anatase supports (see above), MoS_2 platelets are observed to lie flat on the rutile TiO_2 (110) surface. Hence, more work on other orientations of single-crystal rutile or anatase substrates is clearly needed in order to complement the parallel between surface-science and powder studies on TiO_2 and to confirm the edge-bonding of the MoS_2 nanophase. The prominent role of the support was also demonstrated with graphitic carbon (highly-ordered pyrolitic graphite) a weakly interacting support.[156] First, STM showed that MoS_2 clusters are randomly oriented. Second, a majority of multilayers clusters were present on graphite, unlike rutile where only single layered MoS_2 nanoparticles were formed, showing that inter-layer interactions are stronger on graphite than substrate-layer interactions.

It has also to be mentioned that the promoting effect of Co and Ni on MoS_2/TiO_2 is rather low, and promoted MoS_2/TiO_2 is not competitive with promoted MoS_2/Al_2O_3.

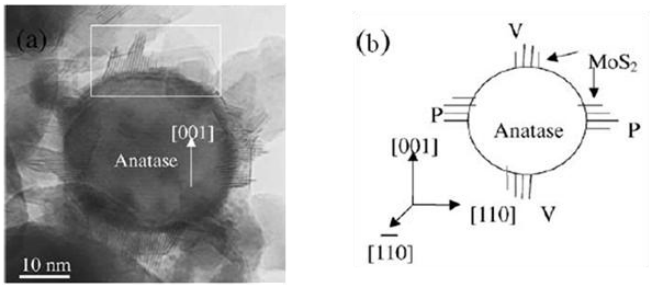


Figure 19. (a) TEM image and (b) schematic view of MoS_2/TiO_2 (powder anatase particles of about 30 nm average size) sulfided at 673 K for 2 h under 5% H_2S/N_2 gas. [152]

The orientation of MoS_2 slabs on alumina has also been debated for a long time and the question is still not entirely resolved. Model supports are essential for elucidating this issue because the porous structure of conventional γ-Al_2O_3 supports as well as the poor contrast in conventional TEM applied to powders (which limits the use of the latter techniques to the observation of MoS_2 slabs parallel to the electron beam[157]) hampers a clear distinction between basal or edge bonded MoS_2 slabs.

One of the first surface-science studies of sulfide catalysts on a thin, polycrystalline film of γ-Al_2O_3 grown by anodization on an Al foil was carried out by Hayden and Dumesic in 1987.[11] High-resolution TEM conducted on small pieces of the oxidized Al foil revealed particles of MoS_2 in the form of truncated hexagons with temperature-dependent orientations relative to the support. At low sulfidation temperature (670-770 K) it was suggested that a high fraction of MoS_2 phases are edge-bonded to the alumina surface while at higher sulfidation temperature (910 K), the fraction of MoS_2 slabs basal-bonded to the support increases. These differences were explained by the sulfidation of Mo-O-Al bonds that are anchoring the molybdenum active phase to the support. At low sulfidation temperatures, a high fraction of the Mo-O-Al linkages between the basal plane of MoS_2 and the support is sulfided while stronger Mo-O-Al bonds at the edges remain intact. As a result, the slab adopts a vertical edge-bonded orientation. At higher sulfidation temperatures, most of Mo-O-Al linkages are sulfided and the MoS_2 nanophases adopt a basal-bonded orientation with weak interactions with the surface. However, the conclusions of Hayden and Dumesic[11] were challenged by Stockmann et *al*.[158] who claimed that the Al_2O_3 overlayer grown on Al and annealed at 870 K in O_2 may be microporous which could lead to misinterpretations of the TEM images since basal-bonded MoS_2 in a pore can be seen as edge bonded with TEM. As a matter of fact, Hayden and Dumesic[11] noted that their alumina overlayer was partly amorphous.

Later on, Sakashita et *al*.[23,146] synthesized oriented thin films of γ-Al_2O_3 ((100), (110) and (111) as described in section 2.2.1.1) in order to study the influence of the predominant γ-Al_2O_3 surfaces on the orientation of the MoS_2 slabs. According to their results, mainly based on HRTEM images, it was proposed that the slabs are parallel to the support on the (111) and (110) planes, at a sulfidation temperature of 773 K. Considering that the (110) dominates on polycrystalline γ-Al_2O_3, this result is in disagreement with those of Hayden and Dumesic[11] who proposed that the basal orientation becomes dominant only at higher sulfidation temperatures (910 K). As regards the (100) plane, it was claimed by Sakashita et *al*.[23,146] that the slabs are oriented perpendicular to the support (Figure 18 and Figure 20).[23]

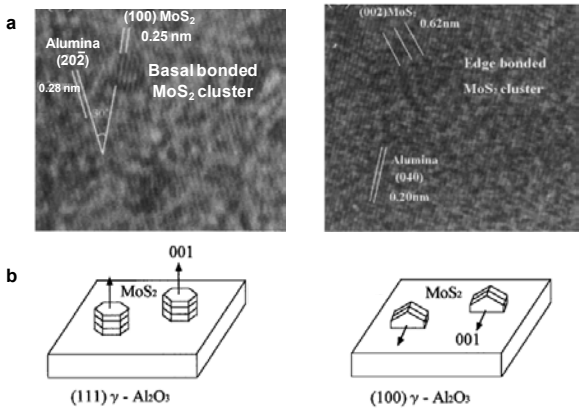


Figure 20. Support effect on MoS_2 clusters orientation (HRTEM images and associated schematical view): (a) basal orientation for MoS_2 on the (111) alumina surface and (b) perpendicular orientation on the (100) alumina surface.[23]

As noted in section 4.2, the different orientations of the MoS_2 slabs can be explained by considering the idealized surface structure of each γ-alumina plane.[23,146] The (111) γ-Al_2O_3 plane shows a triangular close-packed oxygen structure and Mo atoms can form multiple Mo-O-Al linkages with short Mo-Mo distances (0.28 nm) leading to 3D clustering of MoO_x species (Figure 18 - a). MoS_2 clusters are then stacked and parallel to the support (Figure 18 - d). After sulfidation, XPS revealed also that some Mo^{6+} are still present confirming that a large number of Mo atoms maintain Mo-O-Al linkages. On the (110) plane, oxygens are in a rectangular arrangement and Mo atoms are thought to be located at the bridge site of two O atoms alongs the $[1\bar{1}0]$ direction. In this case Mo atoms form two Mo-O-Al bonds (Figure 18 - b) that can easily be sulfided leading to thin basal bonded MoS_2 nanoparticles (Figure 18 - e). For the (100) plane, oxygen atoms are in a square arrangement. Therefore Mo atoms can be located either in the middle of the square or at a bridge position between two oxygens (i.e. Mo atom has four or two Mo-O-Al linkages) (Figure 18 - c). In this case, part of Mo-O-Al linkages are not cleaved during the sulfidation and therefore impose the edge-bonded orientation after sulfidation at 773 K (Figure 18 - f). In this latter case, sulfiding at higher temperature should convert edge bonded clusters to basal bonded clusters as mentioned previously.[11]

These results are the only experimental surface-science data in the literature that address the influence of diffrent alumina surfaces on MoS_2 orientation and, as such, are a highly valuable piece of information. However, the challenging preparation of planar samples for TEM experiments raises some questions about both the flatness and the nature of the surface.

As a matter of fact, model surfaces were prepared by “punching, grinding and ion-milling” before Mo deposition and sulfidation.[23,146] This mechanical treatment may damage the structure of the initially, atomically flat model surfaces creating

highly reactive defects before Mo deposition that may alter the conclusion of the TEM study.

DFT studies[153,154] provided further insights into the orientation of the MoS_2 slabs and showed that the sulfiding conditions are another key factor that may govern this orientation. Theoretical calculations were first carried out for small Mo_6S_{24} clusters (edge lenghth of about 6 Å, i.e. particle diameter below 15 Å) on the (110) and (100) planes of γ-Al_2O_3. Under strongly sulfiding conditions, i.e. when the edges are fully covered with S, the cluster lies flat on the surface and hydrogen-bonding and van der Waals forces are the dominant interactions with the surface. Under more reducing conditions, i.e. when the edge becomes S-deficient, Mo-O-Al bonds are formed with the support and the cluster adopts a vertical, edge-bonded orientation. Yet, calculations predict also that for larger clusters (larger than 20 nm), the van der Waals interactions should always be predominant and lead to a parallel orientation of the MoS_2 slab on both (110) and (100) surfaces. Promoters reduce the surface energy of the edges and, hence, weaken the interaction with the support favoring a basal bonding of MoS_2 particles.

The body of results described above shows that the orientation of the MoS_2 nanoparticles depends mainly (i) on epitaxial relationships between MoS_2 and the support, ii) on the formation of Mo-support bonds and (iii) on the relative surface energies of the edges that depend on the sulfur coverage (i.e. sulfidation conditions) and on the presence of promoter atoms. It has been shown that highly energetic edges try to stabilize themselves by interacting with the support. In view of the large interplay between all these parameters, it appears that the relationship between orientation and catalytic activity is still a challenging area of research.

5. Summary and outlook

Bridging the gap between surface science (regular atomic structures on well-defined surface orientations, often obtained by UHV) and applied industrial catalysis (structurally heterogeneous active nanophases deposited on polycrystalline supports, using out-of-equilibrium aqueous-phase deposition methods) remains a challenging goal. The present review summarizes the surface science contribution for a better understanding of alumina-supported hydrotreating catalysts. For these catalysts of utmost importance from an industrial and environmental point of view, the use of a surface science approach is complex for at least four reasons: (i) the catalyst support (alumina) is an insulator which prevents (or at least makes difficult) the use of electron-based characterization techniques (ii) γ-alumina, exhibits a large variety of surface terminations and until now has not been obtained as large size single crystals, (iii) the standard deposition method, incipient wetness impregnation, is not easily transposable to planar wafers and (iv) the active phase, MoS_2 nanoparticles, is obtained after sulfidation of the oxide phase, leading to an additional complexity. For each of these points, the main results described in literature are reviewed. First, the development of well-defined alumina surfaces is presented in order to gain insights about the interactions between different alumina surface terminations and Mo oxide precurors. Then, attempts to couple these flat surfaces with aqueous deposition of Mo precursors, such as spin-coating, is dicussed. Finally, surface-dependent morphology and orientation of MoS_2 clusters on alumina is assessed.

Nevertheless, further developments are required and some perspectives can be suggested. Numerous experimental and theoretical works in the recent years have greatly developed our knowledge on the alumina surface terminations and the structure of surface sites, especially hydroxyls, as a function of operating conditions (temperature and pressure), are now well resolved. The present contribution shows that structural analogies between α-alumina and γ-alumina can be found (even if they are not perfect) and α-alumina can be used as a planar surrogate of γ-alumina. The use of α-alumina wafers, with different orientation, is a promising way to accurately understand the interactions between the various surface hydroxyls and the Mo-containing species. Shifting from UHV deposition method to more realistic aqueous-phase impregnation has also to be generalized in order to add the complexity and richness of the oxide/water interface (support hydroxylation, structuration of the interface… to model studies. Surface analytical methods that can probe the oxide/water interface, such as GI-EXAFS, Non-linear optical spectroscopy (SFG, SHG) or Atomic Force Microscopy will be powerful tools to complement this approach in order to reveal chemical bonding, clusters morphology and orientation right from the impregnation step. Additionally, starting from these well-defined materials, more closely related to industrial hydrotreating catalysts, sulfidation can be performed, in order to follow, at a molecular level, the genesis of the MoS_2 nanoparticles. It could be expected that such experiments will help determining how the size, shape and orientation of the final nanoparticles are depending on the initial aqueous-phase adsorption and which role plays the active phase / oxide interactions on the catalyst structure.

Keywords: Surface science • Catalysis • Alumina • Hydrotreating • Molybdenum

[1] H. Toulhoat, P. Raybaud, *Catalysis by Transition Metal Sulphides from Molecular Theory to Industrial Application*, Technip, **2013**.
[2] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. Massoth, in *Catal. Sci. Technol.* (Eds.: J.R. Anderson, M. Boudart), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.
[3] B. Delmon, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 1–32.
[4] P. Raybaud, *Appl. Catal. Gen.* **2007**, *322*, 76–91.
[5] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2013**, *308*, 306–318.
[6] O. V. Klimov, K. A. Leonova, G. I. Koryakina, E. Y. Gerasimov, I. P. Prosvirin, S. V. Cherepanova, S. V. Budukva, V. Y. Pereyma, P. P. Dik, O. A. Parakhin, A. S. Noskov, *Catal. Today* **2014**, *220-222*, 66–77.
[7] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, *J. Catal.* **2013**, *297*, 165–175.
[8] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* **2003**, *86*, 5–16.
[9] P. L. J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet, F. H. Ribeiro, G. A. Somorjai, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1997**, *39*, 77–168.
[10] M. Boudart, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 147–149.
[11] T. F. Hayden, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **1987**, *103*, 366–384.
[12] J. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2001**, *197*, 1–5.

[13] J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2004**, *221*, 510–522.

[14] J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, P. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe, E. Lagsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2007**, *249*, 220–233.

[15] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2245–2253.

[16] P. Raybaud, D. Costa, M. Corral Valero, C. Arrouvel, M. Digne, P. Sautet, H. Toulhoat, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 064235.

[17] M. Sterrer, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 375–385.

[18] A. Tougerti, I. Llorens, F. D'Acapito, E. Fonda, J.-L. Hazemann, Y. Joly, D. Thiaudière, M. Che, X. Carrier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7697–7701.

[19] P. C. Thüne, J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1756–1762.

[20] F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, S. Wendt, *Nano Today* **2007**, *2*, 30–39.

[21] R. M. Kroeker, P. K. Hansma, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1981**, *23*, 553–603.

[22] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga, *Science* **2005**, *308*, 1440–1442.

[23] Y. Sakashita, T. Yoneda, *J. Catal.* **1999**, *185*, 487–495.

[24] B. C. Lippens, J. J. Steggerda, Academic, **1970**, pp. 171–211.

[25] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, in *Handbook of Porous Solids* (Eds.: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp), WILEY-VCH Verlag GmbH, **2002**, 1591–1677.

[26] G. Busca, *Catal. Today* **2014**, *226*, 2–13.

[27] G. Busca, in *Adv. Catal.* (Ed.: Friederike C. Jentoft), Academic Press, **2014**, pp. 319–404.

[28] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1312–21.

[29] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 220–230.

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

[31] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5121–5130.

[32] G. Paglia, C. Buckley, A. Rohl, B. Hunter, R. Hart, J. Hanna, L. Byrne, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 144110/1–144110/11.

[33] Y. Wu, E. Garfunkel, T. E. Madey, *Surf. Sci.* **1996**, *365*, 337–352.

[34] M. L. Burke, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1994**, *311*, 17–23.

[35] M.-C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J.-W. He, D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 472–478.

[36] C. Gruendling, J. A. Lercher, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 97–103.

[37] P. J. Chen, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1994**, *312*, L767–L773.

[38] G. Oya, M. Yoshida, Y. Sawada, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 1143–5.

[39] K. Sawada, M. Ishida, T. Nakamura, T. Suzaki, *J. Cryst. Growth* **1989**, *95*, 494–499.

[40] H. Iizuka, K. Yokoo, S. Ono, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2978.

[41] B. G. Frederick, G. Apai, T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **1991**, *244*, 67–80.

[42] B. G. Frederick, G. Apai, T. N. Rhodin, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 1880.

[43] T. N. Rhodin, B. G. Frederick, G. Apai, *Surf. Sci.* **1993**, *287*, 638–643.

[44] D. L. Cocke, E. D. Johnson, R. P. Merrill, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1984**, *26*, 163–231.

[45] H. D. Ebinger, J. T. Yates, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1976.

[46] C. W. B. Martinson, S. A. Flodstrom, *Surf. Sci.* **1979**, *80*, 306–16.

[47] J. I. Eldridge, R. J. Hussey, D. F. Mitchell, M. J. Graham, *Oxid. Met.* **1988**, *30*, 301–328.

[48] A. Jimenez-Gonzalez, D. Schmeisser, *Surf. Sci.* **1991**, *250*, 59–70.

[49] P. Gassmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1994**, *319*, 95–109.

[50] R. Franchy, M. Wuttig, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1987**, *189*, 438–447.

[51] R. Franchy, *Surf. Sci. Rep.* **2000**, *38*, 195–294.

[52] M. Garza, N. P. Magtoto, J. A. Kelber, *Surf. Sci.* **2002**, *519*, 259–268.

[53] U. Bardi, A. Atrei, G. Rovida, *Surf. Sci.* **1992**, *268*, 87–97.

[54] S. G. Addepalli, B. Ekstrom, N. P. Magtoto, J.-S. Lin, J. A. Kelber, *Surf. Sci.* **1999**, *442*, 385–399.

[55] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1997**, *391*, 27–36.

[56] M. Klimenkov, H. Kuhlenbeck, S. A. Nepijko, *Surf. Sci.* **2003**, *539*, 31–36.

[57] A. Vlad, A. Stierle, N. Kasper, H. Dosch, M. Rühle, *J. Mater. Res.* **2011**, *21*, 3047–3057.

[58] G. H. Simon, T. König, L. Heinke, L. Lichtenstein, M. Heyde, H.-J. Freund, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 123028/1–123028/21.

[59] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 235–252.

[60] A. Stierle, F. Renner, R. Streitel, H. Dosch, W. Drube, B. C. Cowie, *Science* **2004**, *303*, 1652–1656.

[61] N. Fremy, V. Maurice, P. Marcus, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 669–675.

[62] V. Maurice, N. Frémy, P. Marcus, *Surf. Sci.* **2005**, *581*, 88–104.

[63] P. R. Underhill, D. L. DuQuesnay, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *141*, 138–140.

[64] P. R. Underhill, A. N. Rider, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *192*, 199–207.

[65] A. Delebecque, C. Thomas, C.-M. Pradier, C. Methivier, E. Coffre, H. Paoli, M. Carre, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2964–2971.

[66] R. Ngongang, E. Marceau, X. Carrier, C.-M. Pradier, C. Methivier, J.-L. Blanc, M. Carre, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *292*, 165–173.

[67] V. Maurice, I. Bennour, S. Zanna, L. H. Klein, P. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7132–7140.

[68] H.-J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2224.

[69] J. G. Chen, J. E. Crowell, J. T. Yates Jr., *Surf. Sci.* **1987**, *185*, 373–93.

[70] B. G. Frederick, G. Apai, T. N. Rhodin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4797–803.

[71] A. Marmier, S. C. Parker, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115409/1–115409/9.

[72] J.-H. Choi, D.-Y. Kim, B. J. Hockey, S. M. Wiederhorn, C. A. Hanwerker, J. E. Blendell, W. C. Carter, A. R. Roosen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 62–68.

[73] M. Kitayama, J. D. Powers, L. Kulinsky, A. M. Glaeser, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 2191–2209.

[74] M. Kitayama, A. M. Glaeser, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 611–622.

[75] S. Curiotto, D. Chatain, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2688–2697.

[76] K. Simeonov, D. Lederman, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 232–236.

[77] F. Cuccureddu, S. Murphy, I. V. Shvets, M. Porcu, H. W. Zandbergen, N. S. Sidorov, S. I. Bozhko, *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 1294–1299.

[78] D. Zhang, Y. Wang, Y. Gan, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *274*, 405–417.

[79] J. G. Catalano, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 2062–2071.

[80] J. G. Catalano, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6624–6630.

[81] T. P. Trainor, P. J. Eng, G. E. Brown Jr, I. K. Robinson, M. D. Santis, *Surf. Sci.* **2002**, *496*, 238–250.

[82] P. J. Eng, T. P. Trainor, G. E. Brown Jr, G. A. Waychunas, M. Newville, S. R. Sutton, M. L. Rivers, *Science* **2000**, *288*, 1029–1033.

[83] M. Fl rsheimer, K. Kruse, . Polly, A. Abdelmonem, B. Schimmelpfennig, . Klenze, T. Fangh nel, *Langmuir* **2008**, *24*, 13434–13439.

[84] H. Knoezinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31–69.

[85] Z. Zecchina, S. Coluccia, C. Morterra, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1985**, *21*, 259–310.

[86] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *Science* **1998**, *282*, 265–268.

[87] J. M. Wittbrodt, W. L. Hase, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6539–6548.

[88] R. Di Felice, J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, R16287–R16290.

[89] J. G. Catalano, C. Park, Z. Zhang, P. Fenter, *Langmuir* **2006**, *22*, 4668–4673.

[90] A. Tougerti, C. Méthivier, S. Cristol, F. Tielens, M. Che, X. Carrier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6531–6543.

[91] G. V. Franks, L. Meagher, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *214*, 99–110.

[92] J. Lützenkirchen, . Zimmermann, T. Preočanin, A. Filby, T. Kupcik, D. Küttner, A. Abdelmonem, D. Schild, T. Rabung, M. Plaschke, F. Brandenstein, C. Werner, H. Geckeis, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *157*, 61–74.

[93] J. Lützenkirchen, *Langmuir* **2013**, *29*, 7726–7734.

[94] G. Renaud, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *32*, 5–90.

[95] P. Guenard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, *Surf. Rev. Lett.* **1998**, *5*, 321–324.

[96] I. Manassidis, A. De Vita, M. J. Gillan, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *285*, L517–L521.

[97] T. J. Godin, J. P. LaFemina, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 7691–7696.

[98] J. Toofan, P. R. Watson, *Surf. Sci.* **1998**, *401*, 162–172.
[99] V. Coustet, J. Jupille, *Surf. Sci.* **1994**, *307*, 1161–1165.
[100] L. Wiehl, J. Oster, M. Huth, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 260–265.
[101] J. R. Heffelfinger, C. B. Carter, *Surf. Sci.* **1997**, *389*, 188–200.
[102] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 951–954.
[103] P. A. Spevack, N. S. McIntyre, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11020–11030.
[104] N. S. Mcintyre, T. C. Chan, P. A. Spevack, J. R. Brown, *Appl. Catal.* **1990**, *63*, 391–401.
[105] K. Venkataramani, T. N. Jensen, S. Helveg, M. Reichling, F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2092–2098.
[106] K. Venkataramani, S. Helveg, B. Hinnemann, M. Reichling, F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 265602/1–265602/8.
[107] V. Nehasil, T. Hrncir, S. Zafeiratos, S. Ladas, V. Matolin, *Surf. Sci.* **2000**, *454-456*, 289–294.
[108] J. W. Niemantsverdriet, A. F. P. Engelen, J. De, W. Wieldraaijer, G. J. Kramer, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 366–374.
[109] W.-J. Chun, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9006–9014.
[110] H.-F. Wang, H. Ariga, R. Dowler, M. Sterrer, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2012**, *286*, 1–5.
[111] F. Ringleb, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *474*, 186–193.
[112] T. Rabung, D. Schild, H. Geckeis, R. Klenze, T. Fanghänel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17160–17165.
[113] S. N. Towle, J. R. Bargar, G. E. Brown, G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *217*, 312–321.
[114] J. R. Bargar, S. N. Towle, G. E. Brown Jr., G. A. Parks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 3541–3547.
[115] J. R. Bargar, S. N. Towle, G. E. Brown, G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 473–492.
[116] A. Timénez-González, D. Schmeisser, *J. Catal.* **1991**, *130*, 332–346.
[117] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly, in *Handbook of Heterogeneous Cataysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2008**.
[118] E. W. Kuipers, C. Laszlo, W. Wieldraaijer, *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 71–79.
[119] E. W. Kuipers, C. Doornkamp, W. Wieldraaijer, R. E. van den Berg, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1367–1369.
[120] R. M. Van Hardeveld, P. L. J. Gunter, L. J. Van IJzendoorn, W. Wieldraaijer, E. W. Kuipers, J. W. Niemantsverdriet, *Appl. Surf. Sci.* **1995**, *84*, 339–346.
[121] P. Moodley, F. J. E. Scheijen, J. W. Niemantsverdriet, P. C. Thüne, *Catal. Today* **2010**, *154*, 142–148.
[122] A. M. De Jong, H. J. Borg, L. J. Van IJzendoorn, V. Soudant, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6477–6483.
[123] J. C. Muijsers, T. Weber, H. van, H. W. Zandbergen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **1995**, *157*, 698–705.
[124] L. Coulier, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 99–108.
[125] L. Coulier, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **2001**, *197*, 26–33.
[126] G. Kishan, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 103–110.
[127] A. M. de Jong, V. H. J. (San) De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **1997**, *15*, 1592–1596.
[128] A. F. H. Sanders, A. M. De Jong, V. H. J. (San) De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 380–384.
[129] C. Doornkamp, C. Laszlo, W. Wieldraaijer, E. W. Kuipers, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 411–424.
[130] K. Asakura, K. Ijima, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *119*, 185–192.
[131] V. H. J. De Beer, T. H. M. van Sint Fiet, G. Van Der Steen, A. C. Zwaga, G. C. A. Schuit, *J. Catal.* **1974**, *35*, 297–306.
[132] P. Grange, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1980**, *21*, 135–181.
[133] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* **1981**, *68*, 433–452.
[134] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* **1981**, *68*, 453–463.
[135] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 127–159.
[136] H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1984**, *26*, 395–420.
[137] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* **1989**, *52*, 211–224.
[138] M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 25–35.
[139] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *207*, 76–87.
[140] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 160–169.
[141] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.
[142] T. K. T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *407*, 29–39.
[143] T. K. T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, M. Vrinat, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *487*, 210–218.
[144] C. Geantet, E. Payen, in *Catalysis by Transition Metal Sulphides from Molecular Theory to Industrial Application* (Eds.: P. Raybaud, H. Toulhoat), Technip, **2013**, 274–300.
[145] B. Scheffer, P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **1988**, *112*, 516–27.
[146] Y. Sakashita, *Surf. Sci.* **2001**, *489*, 45–58.
[147] R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* **2000**, *191*, 225–236.
[148] M. Breysse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today* **1991**, *10*, 489–505.
[149] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today* **2004**, *98*, 19–30.
[150] J. Ramirez, L. Cedeno, G. Busca, *J. Catal.* **1999**, *184*, 59–67.
[151] H. Shimada, *Catal. Today* **2003**, *86*, 17–29.
[152] Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *197*, 247–253.
[153] C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2005**, *232*, 161–178.
[154] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2007**, *246*, 325–343.
[155] J. Kibsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2009**, *263*, 98–103.
[156] J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13950–13958.
[157] Y. Li, A. Li, F. Li, D. Liu, Y. Chai, C. Liu, *J. Catal.* **2014**, *317*, 240–252.
[158] R. M. Stockmann, H. W. Zandbergen, L. van, J. A. Moulijn, *J. Mol. Catal. Chem.* **1995**, *102*, 147–61.

IV. Conclusion et stratégie expérimentale

La synthèse bibliographique présentée au cours de ce chapitre a permis de montrer le bénéfice des approches modèles (théoriques ou expérimentales) dans la compréhension de la genèse et de la structure de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement. En outre, l'influence du support oxyde sur la formation de la phase active et sur sa réactivité a pu être révélé. De nombreuses études expérimentales dites de « science des surfaces » ont été réalisées en conditions UHV sur des substrats modèles métalliques ce qui facilite l'utilisation de techniques de caractérisation spécifiques (STM, LEED, PM-IRRAS). La morphologie triangulaire ou hexagonale des feuillets de MoS_2 a notamment pu être observée par STM à l'échelle atomique grâce à l'utilisation d'un substrat d'or Au 111 .

L'utilisation de substrats métalliques inertes ne permet cependant pas de prendre en compte l'effet du support sur la phase active, largement documenté dans le domaine. Pour étudier les effets du support, il est donc nécessaire d'isoler les différentes faces cristallographiques du support oxyde en utilisant des surfaces modèles d'oxyde parfaitement définies.

D'autre part, dans une large majorité d'études de science des surfaces, le dépôt du précurseur métallique a été réalisé sous UHV ce qui s'éloigne des conditions industrielles où l'imprégnation en phase aqueuse est utilisée. Cette étape de la synthèse sous UHV ne permet pas d'intégrer l'interface oxyde/solution qui joue un rôle important sur la genèse des interactions entre la phase active et le support.

L'objectif majeur de ce travail est donc d'étudier les interactions précurseur-support oxyde au niveau moléculaire au travers de catalyseurs modèles d'HDS $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$) tout en s'approchant au mieux des conditions de synthèse industrielles en phase aqueuse. Des monocristaux d'alumine α de quatre orientations différentes ont été choisis comme support modèles, car : i) ils présentent des similitudes en termes de groupement de surface et de structure de surface avec l'alumine γ et ii) ils sont disponibles commercialement ce qui n'est pas le cas de l'alumine γ.

Les catalyseurs modèles seront préparés selon deux voies de synthèse différentes en phase aqueuse ; i) une première voie très modèle où le dépôt du précurseur se fera par adsorption à l'équilibre, ii une seconde voie où le précurseur métallique sera déposé par imprégnation pour s'approcher des conditions usuelles de synthèse.

Une fois les catalyseurs oxyde obtenus, ils seront sulfurés à différentes température dans un mélange conventionnel H_2S (15%)/H_2. Au cours de ces différentes étapes de synthèse, les catalyseurs seront caractérisés par des techniques d'analyse de surface XPS, GI-EXAFS, ToF-SIMS) et de microscopie (AFM, MET) afin d'étudier l'effet du support sur la formation et l'orientation de la phase active.

Références

[1] R. O. Dickinson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1466–71.

[2] J. Kibsgaard, Atomic-Scale Investigation of MoS2-Based Hydrotreating Model Catalysts: A Scanning Tunneling Microscopy Study : PhD Thesis, Faculty of Science, University of Aarhus, **2008**.

[3] J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13950–13958.

[4] J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2004**, *221*, 510–522.

[5] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2013**, *308*, 306–318.

[6] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 127–159.

[7] A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, *Catal. Today* **2001**, *70*, 255–269.

[8] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2000**, *189*, 129–146.

[9] P. Raybaud, G. Kresse, J. Hafner, H. Toulhoat, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 11085–11106.

[10] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 11107–11140.

[11] L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* **1999**, *187*, 109–122.

[12] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *207*, 76–87.

[13] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 160–169.

[14] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **1981**, *67*, 430–45.

[15] R. J. H. Voorhoeve, *J. Catal.* **1971**, *23*, 236–242.

[16] V. H. J. De Beer, T. H. M. van Sint Fiet, G. Van Der Steen, A. C. Zwaga, G. C. A. Schuit, *J. Catal.* **1974**, *35*, 297–306.

[17] P. Grange, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1980**, *21*, 135–181.

[18] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* **1981**, *68*, 433–452.

[19] H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1984**, *26*, 395–420.

[20] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* **1981**, *68*, 453–463.

[21] H. Toulhoat, P. Raybaud, *Catalysis by Transition Metal Sulphides from Molecular Theory to Industrial Application*, Technip, **2013**.

[22] R. Candia, O. Soerensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 763–773.

[23] E. J. M. Hensen, V. H. J. De Beer, J. A. R. van Veen, R. A. Van Santen, *Catal. Lett.* **2002**, *84*, 59–67.

[24] S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. van Dijk, A. M. van der Kraan, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1994**, *146*, 375–393.

[25] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2245–2253.

[26] L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* **1999**, *187*, 109–122.

[27] L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 95–99.

[28] L. S. Byskov, B. Hammer, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 177–182.

[29] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Surf. Sci.* **1998**, *407*, 237–250.

[30] A. Travert, H. Nakamura, R. A. van Santen, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7084–7095.

[31] M. V. Bollinger, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 085410/1–085410/17.

[32] P.-Y. Prodhomme, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2011**, *280*, 178–195.

[33] P. Raybaud, H. Toulhoat, in *Catalysis by Transition Metal Sulphides From Molecular Theory to Industrial Application* (Eds.: H. Toulhoat, P. Raybaud), Technip, **2013**, pp. 25–45.
[34] F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, S. Wendt, *Nano Today* **2007**, *2*, 30–39.
[35] J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, P. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe, E. Lagsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2007**, *249*, 220–233.
[36] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 951–954.
[37] J. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2001**, *197*, 1–5.
[38] A. Carlsson, M. Brorson, H. Topsøe, *J. Microsc.* **2006**, *223*, 179–181.
[39] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B. S. Clausen, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 53–58.
[40] J. Kibsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2009**, *263*, 98–103.
[41] J. Chen, V. Labruyere, F. Maugé, A.-A. Quoineaud, A. Hugon, L. Oliviero, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 30039–30044.
[42] P. Raybaud, *Appl. Catal. Gen.* **2007**, *322*, 76–91.
[43] B. Baubet, E. Devers, A. Hugon, E. Leclerc, P. Afanasiev, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *487*, 72–81.
[44] M. Breysse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today* **1991**, *10*, 489–505.
[45] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* **1989**, *52*, 211–224.
[46] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today* **2004**, *98*, 19–30.
[47] M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 25–35.
[48] J. Ramirez, L. Cedeno, G. Busca, *J. Catal.* **1999**, *184*, 59–67.
[49] H. Shimada, *Catal. Today* **2003**, *86*, 17–29.
[50] K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.* **1990**, *124*, 416–432.
[51] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, *J. Catal.* **2013**, *297*, 165–175.
[52] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* **2002**, *207*, 361–370.
[53] Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *197*, 247–253.
[54] C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2005**, *232*, 161–178.
[55] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2007**, *246*, 325–343.
[56] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* **2003**, *86*, 5–16.
[57] P. Faye, E. Payen, D. Bougeard, *J. Catal.* **1998**, *179*, 560–564.
[58] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
[59] R. G. Leliveld, D. Van, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1997**, *171*, 115–129.

Chapitre II : Approche expérimentale

Chapitre II. Approche expérimentale

I. Introduction 49

II. Synthèse de catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ 51

II.1. Matériel 51
II.2. Procédure de nettoyage 52
II.3. Dépôt de Mo en excès de solution : adsorption à l'équilibre 53
II.4. Dépôt de Mo par imprégnation 54
II.5. Sulfuration des catalyseurs modèles 56

III. Caractérisation par XPS 59

III.1. Acquisition et analyse des spectres XPS 59
III.1.1.Conditions d'acquisition des spectres 59
III.1.2.Traitement des spectres XPS 59

III.2. Quantification du dépôt de Mo par spectroscopie XPS 60
III.2.1.Principe du calcul 60
III.2.2.Validation de la quantification par XPS 61

III.3. Analyse de la phase sulfure 63
III.3.1.Méthodologie 63
III.3.2.Transfert à l'air des échantillons sulfurés 67

IV. Spectroscopie d'absorption X : GI-EXAFS 71

IV.1. Introduction 71
IV.2. Principe de la spectroscopie EXAFS et GI-EXAFS 71
IV.3. Polarisation du faisceau X 73
IV.4. Analyse des catalyseurs modèles 74

V. Morphologie de la phase active par microscopie 78

V.1. Microscopie à Force Atomique (AFM) 78
V.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET) 80

VI. Conclusion 82

Références 83

I. Introduction

Il a été montré dans le chapitre précédent que les études modèles permettaient de mieux comprendre, à l'échelle moléculaire, la réactivité des catalyseurs réels. Cette approche modèle est d'autant plus pertinente que les méthodes utilisées pour la préparation des catalyseurs se rapprochent de celles mises en œuvre sur poudre ou à l'échelle industrielle. Ainsi, l'originalité de l'approche expérimentale suivie au cours de ce travail réside dans la préparation de catalyseurs modèles en voie aqueuse pour s'approcher au mieux des conditions de synthèse conventionnelles des catalyseurs d'hydrotraitement. Le précurseur métallique à base de molybdène a été déposé par voie aqueuse selon deux méthodes, l'une totalement modèle, l'adsorption à l'équilibre et une seconde méthode qui se rapproche de l'imprégnation à sec. Ces synthèses en solution se démarquent donc des études de « science des surfaces » plus classiques où le précurseur est déposé sous atmosphère parfaitement contrôlée en conditions d'ultra haut vide UHV). Cependant, le dépôt en phase aqueuse conduit à des systèmes plus complexes et moins contrôlés que ceux obtenus sous UHV puisque l'adsorption de la phase active est gouvernée par les phénomènes physico-chimiques mis en jeu à l'interface oxyde/solution.

L'approche adoptée au cours de ce travail se différencie également des études de science des surfaces classiques qui sont généralement réalisées sur des substrats métalliques conducteurs facilitant l'utilisation de certaines techniques de caractérisation électroniques STM, PM-IRRAS… . Au contraire, ce travail de thèse utilise des substrats plans d'oxyde, donc des matériaux isolants, en se concentrant sur l'alumine α. Pour caractériser le système modèle il est donc nécessaire d'utiliser des techniques sensibles à la surface afin de détecter les faibles quantités de phase active déposées sur le substrat mais aussi de pouvoir les appliquer sur substrats isolants. Les techniques d'analyses comme la spectrométrie XPS X-ray Spectroscopy), la spectroscopie d'absorption GI-EXAFS (Grazing Incidence – Extended X Ray absorption Fine structure), la microscopie AFM (Atomic Force Microscopy) et la microscopie électronique en transmission (MET) ont donc été privilégiées.

Enfin, l'originalité de notre approche modèle se trouve également dans le suivi de la préparation du catalyseur depuis le dépôt en voie aqueuse jusqu'à la sulfuration par les techniques mentionnées ci-dessus pour mettre en évidence le rôle du support au cours de la formation de la phase active MoS_2.

Ce second chapitre décrira la synthèse des catalyseurs modèles, les principales techniques de caractérisation utilisées ainsi que les contraintes liées à la caractérisation de systèmes modèles.

Pour caractériser la phase active de ces systèmes modèles, une procédure systématique d'analyse a été mise en place. Ainsi, les catalyseurs modèles sont analysés principalement après deux étapes clés de la synthèse, la calcination après dépôt de molybdène et la sulfuration. La spectroscopie de photoélectrons X XPS a été utilisée pour, d'une part, déterminer la quantité de molybdène déposé en surface et d'autre part pour suivre principalement l'évolution du taux de sulfuration. La microscopie à force atomique AFM et la microscopie électronique en transmission (MET) ont apporté des informations sur la dispersion et la taille des cristallites de la phase active. Enfin, l'orientation et la structure de la phase active ont été étudiées grâce à la spectroscopie d'absorption X en incidence rasante (GI-EXAFS) sur Synchrotron. L'ensemble de ces techniques sera détaillé dans les chapitres suivants.

II. Synthèse de catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$

II.1. Matériel

Comme décrit dans le chapitre I, les monocristaux d'alumine α utilisés présentent quatre orientations cristallographiques ; A $11\bar{2}$, C (0001), M $1\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$. Les faces C (0001), A $11\bar{2}$ et R $1\bar{1}2$ ont été fournies par la société Mateck (Allemagne) tandis que la face M $1\bar{1}$ a été fournie par la société SurfaceNet (Allemagne). La synthèse des monocristaux est réalisée industriellement par la méthode de Czochralski.[1,2] Après découpe par le fournisseur, les monocristaux se présentent sous la forme de plaques carrées que nous appellerons *wafers*, de 1 cm^2 et de 500 µm d'épaisseur pour les faces A $11\bar{2}$, C(0001) et R $1\bar{1}2$ et de 43 µm d'épaisseur pour la face M $1\bar{1}$ La rugosité de surface (Ra)[3] est inférieure à 3,5 Å d'après les fabricants.

Pour comparer les deux fournisseurs, une expérience d'adsorption de Mo a été réalisée sur une face R $1\bar{1}2$ provenant de Mateck d'une part et de SurfaceNet d'autre part. La quantité de Mo adsorbée est identique (1,8 $at.nm^{-2}$ sur les deux monocristaux attestant d'une structure similaire pour les wafers des deux fournisseurs.

Les monocristaux bruts ont été caractérisés par spectroscopie XPS pour déterminer la nature et la quantité d'impuretés présentes en surface (Tableau 2).

	Face A ($11\bar{0}$) Mateck	**Face C (0001) Mateck**	**Face M($10\bar{0}$) SurfaceNet**	**Face R ($1\bar{0}2$) Mateck**	**Face R ($1\bar{0}2$) SurfaceNet**
O1s	41	40	44	38	47
Al2p	30	26	34	23	32
O/Al	1,4	1,5	1,3	1,7	1,5
C1s	27	28	20	31	20
Si2p	2	6	-	4	3
Na1s	-	-	-	0,3	-
Ca2p	-	0,2	0,6	0,1	-
F1s	0,2	-	-	-	-
P2p	-	-	-	1	-
Bi1s	-	-	-	3	-
Zn2p	-	-	0,2	-	0,5
Sn3d	0,1	-	0,1	-	-
Mg2s	-	-	2	-	-

Tableau 2 : Compositions de surface des différents monocristaux en pourcentage atomique d'après la spectroscopie XPS.

Plusieurs contaminants avec des teneurs (en pourcentage atomique) très faibles (<1%) ont pu être identifiés, comme le sodium, le calcium, le potassium, le fluor, le zinc ou encore l'étain.

Le silicium constitue l'impureté majoritaire et se retrouve sur tous les monocristaux hormis la face M 1 $\bar{1}$, avec un pourcentage atomique non négligeable compris entre 2 et 6%. L'analyse complète des différentes orientations est présentée dans le Tableau 2. Le rapport O/Al est proche celui de l'alumine 1,5 pour les différentes surfaces .

II.2. Procédure de nettoyage

Avant dépôt du molybdène en surface des monocristaux, ceux-ci sont nettoyés chimiquement. La procédure de nettoyage a été établie lors des travaux de thèse de A. Tougerti (Figure).[4] Le monocristal brut est lavé successivement dans 25 mL d'eau distillée (30 min), 25 mL d'acide nitrique pH = 2, 3 min , 25 mL d'eau distillée 3 min , 25 mL d'ammoniaque pH = 9, 3 min pour finir par 25 mL d'eau distillée 3 min . Après lavage, le wafer est séché sous flux d'azote puis calciné à 7 °C pendant 14 h (rampe de 6°C/min) dans un four à moufle sous air statique. Ces étapes de lavage ont été réalisées manuellement dans un premier temps puis une procédure d'automatisation par un robot de synthèse Zinsser Analytic a été développée pour les lavages, ce qui permet de nettoyer 8 substrats à la fois.

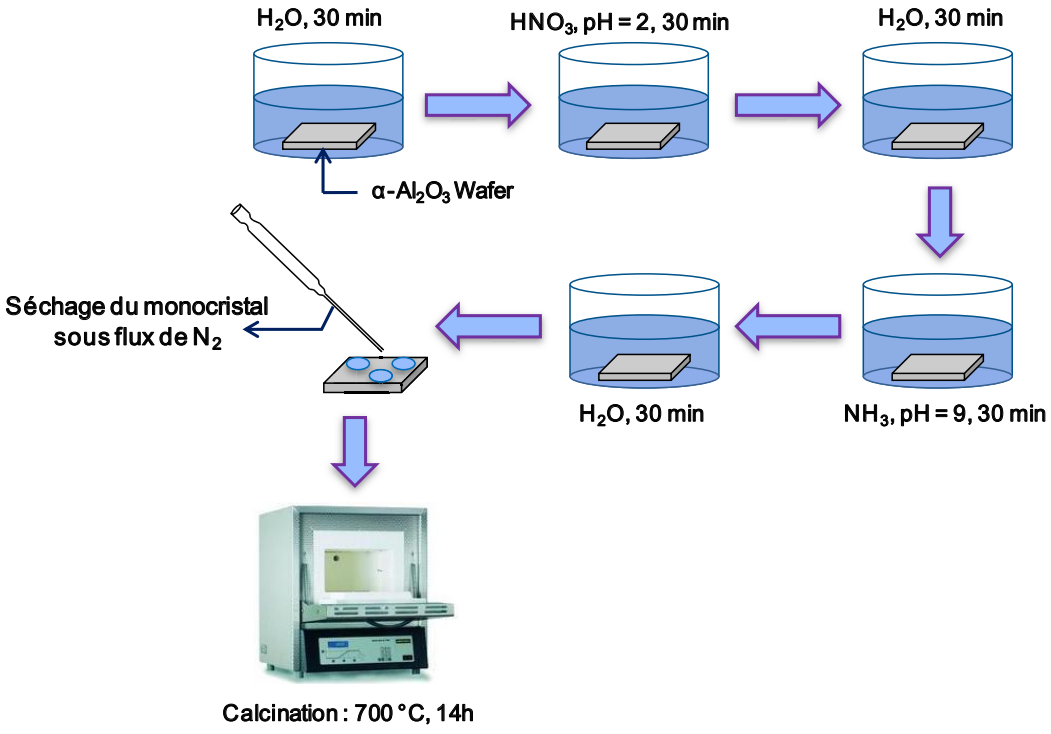


Figure 1 : Procédure de lavage des monocristaux bruts avant dépôt de Mo.

Les monocristaux ont été analysés par spectroscopie XPS après lavage et calcination à 700 °C afin de déterminer la concentration résiduelle en contaminants. Les résultats (Tableau 3) révèlent que la procédure de nettoyage tend à diminuer légèrement le taux de carbone en surface pour les faces A $11\bar{2}$, C(0001) et R $1\bar{1}2$ au contraire de la face M $1\bar{1}$ où il augmente légèrement. Cependant le taux de carbone reste assez élevé en surface avec une valeur proche de 2 % pour l'ensemble des monocristaux, ce qui s'explique en partie par le transfert des échantillons à l'air après nettoyage. La variation du taux de carbone n'est donc pas réellement significative. La procédure de nettoyage ne semble pas modifier la composition de surface de l'oxyde puisque le rapport O/Al varie peu et reste proche de celui attendu (1,5).

Dans l'ensemble, on peut noter que le nettoyage de la surface modifie très peu les concentrations en contaminants de surface (notamment le silicium) ce qui suggère que ces contaminants sont inclus dans la structure de l'alumine dans les premières couches de surface sans qu'ils soient directement exposés à l'interface oxyde/solution.

	A (11$\bar{2}$0)		**C (0001)**		**M (10$\bar{1}$0)**		**R**	
	Brut	**Lavé**	**Brut**	**Lavé**	**Brut**	**Lavé**	**Brut**	**Lavé**
O/Al	1,4	1,5	1,5	1,4	1,3	1,4	1,7	1,6
C1s	27	24	28	20	20	24	31	21
Si2p	2	4	6	4	-	3	4	3
N1s	-	-	-	0,4	-	-	-	-
Na1s	-	1	-	-	-	1	0,3	2
Ca2p	-	-	0,2	-	0,6	-	0,1	0,3
F1s	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
P2p	-	-	-	-	-	-	1	1
Bi1s	-	-	-	-	-	-	3	-
Zn2p	-	-	-	-	0,2	-	0,5	-
Sn3d	0,1	0,2	-	-	0,1	0,2	-	-
Mg2s	-	-	-	-	2	-	-	-
K2p	-	0,4	-	0,5	-	-	-	0,6

Tableau 3 : Compositions de surface des monocristaux en pourcentage atomique avant et après nettoyage déterminées par XPS.

II.3. Dépôt de Mo en excès de solution : adsorption à l'équilibre

Cette méthode de dépôt du Mo, aussi connue sous le nom d'adsorption sélective[5], implique une séparation de l'excès de solution après mise en contact avec le wafer.

La quantité de Mo adsorbée est donc contrôlée par la chimie de surface du wafer et pas uniquement par la quantité de Mo introduite en solution.

Cette méthode permet donc, notamment, de discriminer les surfaces en fonction de leur réactivité vis-à-vis de l'adsorption deu molybdène.

Le dépôt du molybdène se fait par immersion du monocristal dans 25 mL d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium $NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, Merck, 99%) préparée par dissolution du sel dans de l'eau distillée. La concentration de la solution varie de 10^{-9} à 10^{-1} mol.L^{-1}. Le pH de la solution n'est pas ajusté et est donc équivalent au pH naturel de la solution, pH = 5 et peu sensible à la concentration en Mo. La solution est légèrement agitée pendant 5h (300 rpm) pour conserver l'homogénéité du mélange. Après équilibre, la solution est éliminée puis le monocristal est rincé 2 fois pendant 1 h dans 25 mL d'eau distillée sous la même agitation puis séché sous flux d'azote Figure 2 avant d'être calciné à 45 °C pendant 2 h en four à moufle (rampe 6 °C/min). Cette procédure a été réalisée de façon automatisée via un robot de synthèse (Zinsser Analytic) pour l'ensemble des résultats présentés dans ces travaux de thèse. Des analyses XPS pour contrôler la teneur en molybdène sont réalisées avant et après calcination à 450 °C.

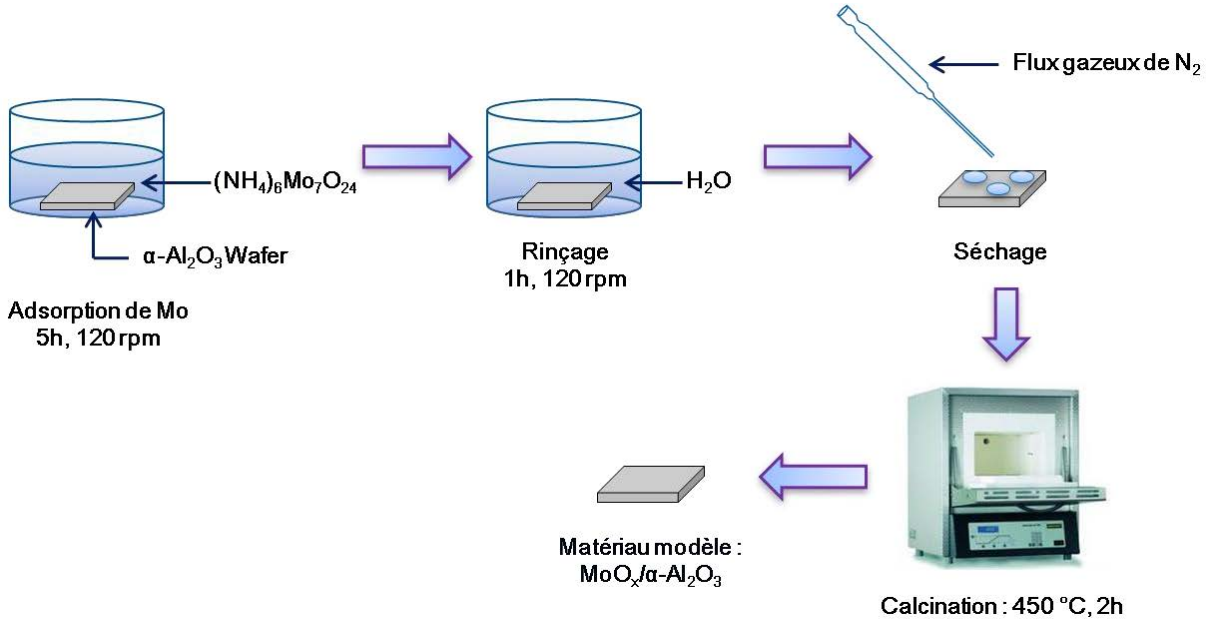


Figure 2 : Méthode de dépôt du Mo par adsorption à l'équilibre.

II.4. Dépôt de Mo par imprégnation

Ce mode de dépôt vise à mimer une imprégnation à sec ce qui permet de contrôler la teneur en métal déposé contrairement à l'adsorption à l'équilibre. Cependant, cette méthode n'est pas sélective puisque l'on impose la quantité de molybdène déposée sur le substrat.

Lors de l'imprégnation, une goutte de solution d'heptamolybdate d'ammonium de 1 µL de concentration connue (i.e $1,5.10^{-6}$ mol. L^{-1} ou $5,8.10^{-6}$ mol. L^{-1}) est déposée à la surface du monocristal. Le volume de la goutte (100 µL) permet de couvrir complètement la surface du substrat.

Les teneurs cibles en Mo ont été fixées sur la base des travaux de A. Tougerti[4] de manière à atteindre des teneurs en Mo proches des recouvrements à saturation obtenus par adsorption à l'équilibre.

Ainsi, dans la suite de ces travaux, deux concentrations en Mo seront considérées :

- une concentration de $1,5.10^{-6}$ mol.L^{-1} (correspondant à 0,9 at.nm^{-2} pour une surface de wafer de 1 cm^2) conduisant à des échantillons qualifiés de **basse teneur**.
- une concentration de $5,8.10^{-6}$ mol.L^{-1} (correspondant à 3,5 at.nm^{-2}) conduisant à des échantillons qualifiés de **haute teneur**.

Pour comparaison, ces densités surfaciques (0,9 et 3,5 at.nm^{-2}) correspondraient respectivement à des teneurs de 4 et 14% en MoO_3 pour une alumine avec une surface spécifique de 200 $m^2.g^{-1}$.

Après le dépôt, le wafer est placé dans un dessiccateur et mis sous vide primaire pendant environ une heure jusqu'à l'évaporation du solvant Figure 3). Cette étape permet de sécher le cristal tout en conservant une certaine homogénéité du dépôt de Mo sur la surface du monocristal (cf. discussion paragraphe IV.4). Pour finir, le catalyseur modèle est calciné à 450 °C pendant 2 h en four à moufle (rampe de 6 °C/min) pour éliminer les contre-ions. Une analyse par XPS des systèmes modèles a été réalisée après calcination pour vérifier la teneur en Mo déposée.

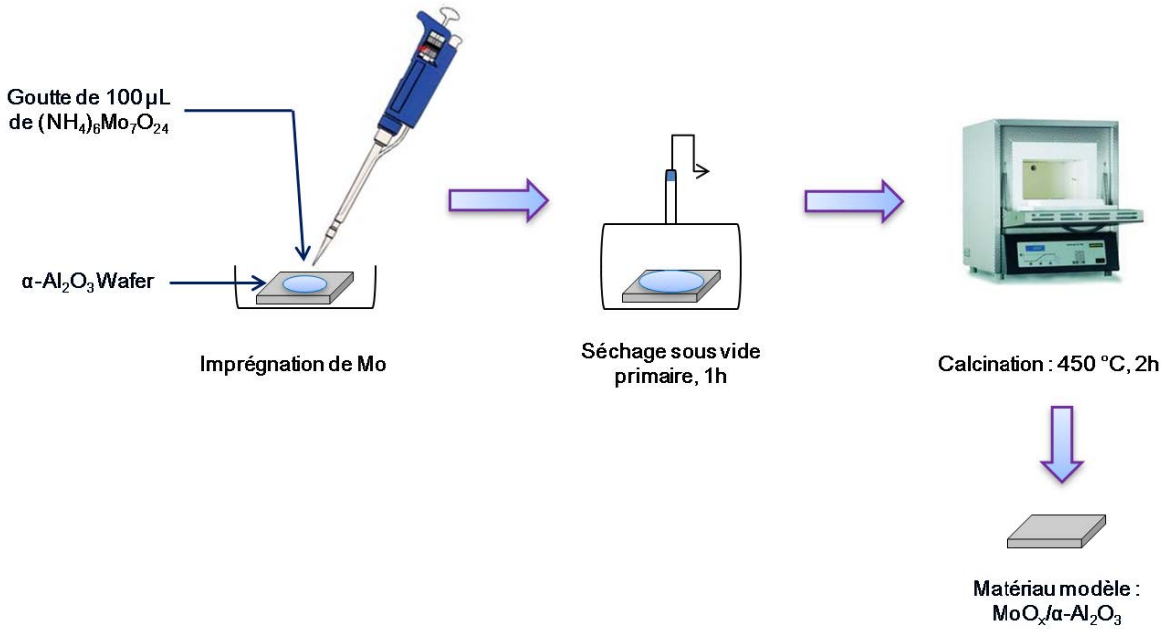


Figure 3 : Méthode de dépôt du Mo par imprégnation.

II.5. Sulfuration des catalyseurs modèles

Les matériaux modèles oxydes calcinés ont été sulfurés dans un bâti de sulfuration via une cellule adaptée pour des monocristaux, mise en place au cours de cette thèse (Annexe II). Initialement, une cellule de sulfuration en inox a été développée pour permettre une position horizontale des monocristaux (Annexe II). Cependant, au cours des sulfurations, la cellule s'est corrodée entrainant la contamination des catalyseurs. Une cellule en verre plus classique (Figure 4) a donc été créée permettant la sulfuration simultanée de deux wafers en position verticale et utilisée pour la majorité des expériences présentées dans le manuscrit de thèse.

A titre de référence un matériau modèle a été sulfuré dans la cellule en verre à 450 °C puis son taux de sulfuration a été comparé à celui obtenu pour un échantillon sulfuré dans les mêmes conditions dans la cellule en inox. Les résultats obtenus montrent que pour les deux systèmes, le taux de sulfuration obtenu est similaire (autour de 90%). Cette expérience montre donc que les résultats obtenus via ces deux types de réacteur sont comparables.

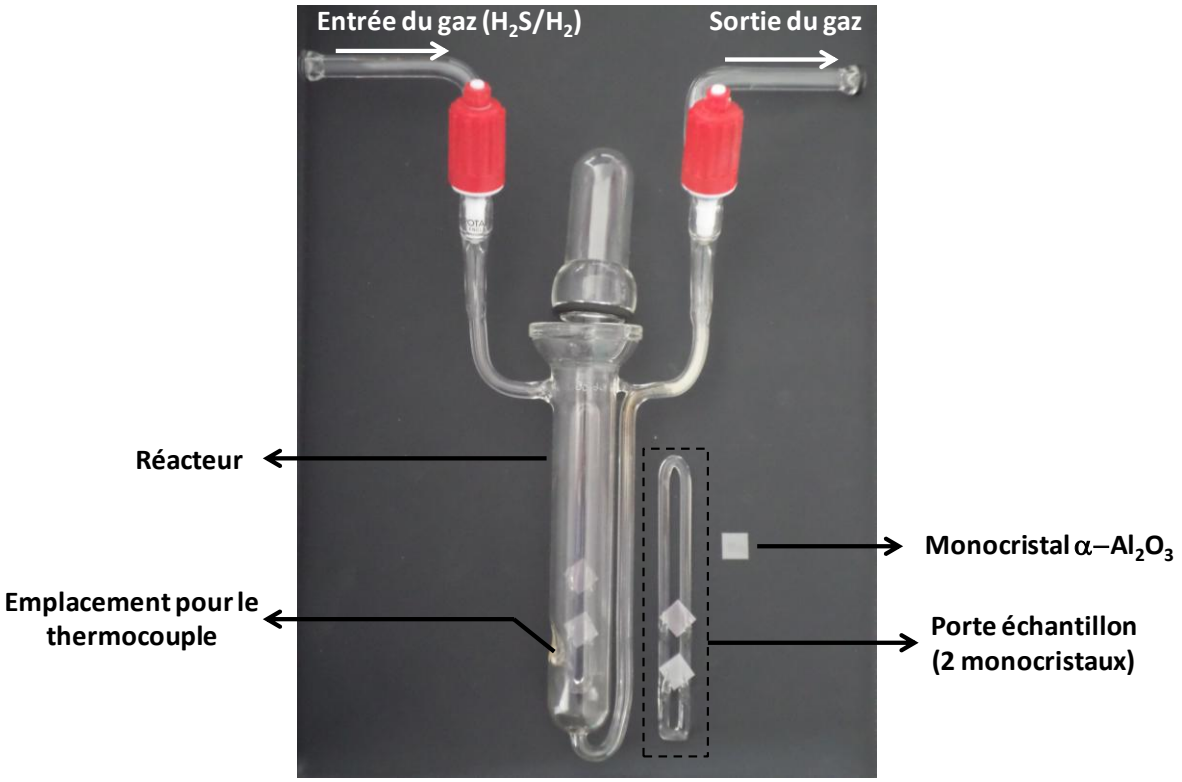


Figure 4 : Réacteur en verre et porte échantillon utilisés pour la sulfuration des catalyseurs modèles

Les matériaux oxydes $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$ préalablement calcinés sont placés dans la cellule de sulfuration pendant 5 min sous flux d'argon 2 NL/h , puis sous flux gazeux d'un mélange H_2S/H_2 (15/85 molaire) à un débit de 2 NL/h. La cellule est portée à une température fixe de sulfuration (100, 200, 300, 400 ou 450 °C) avec une rampe de 5 °C/min et cette température est maintenue pendant 2 h. A la fin de ce palier et passage sous argon, un second palier est réalisé à 150 °C pour l'ensemble des températures de sulfuration excepté 1 °C où le palier est réalisé à 80 °C, sous 2 NL/h d'argon pendant 1 h afin d'éliminer l'excès de soufre en surface. Le chauffage est alors arrêté et le catalyseur est gardé sous flux d'argon jusqu'à température ambiante (Figure 5).

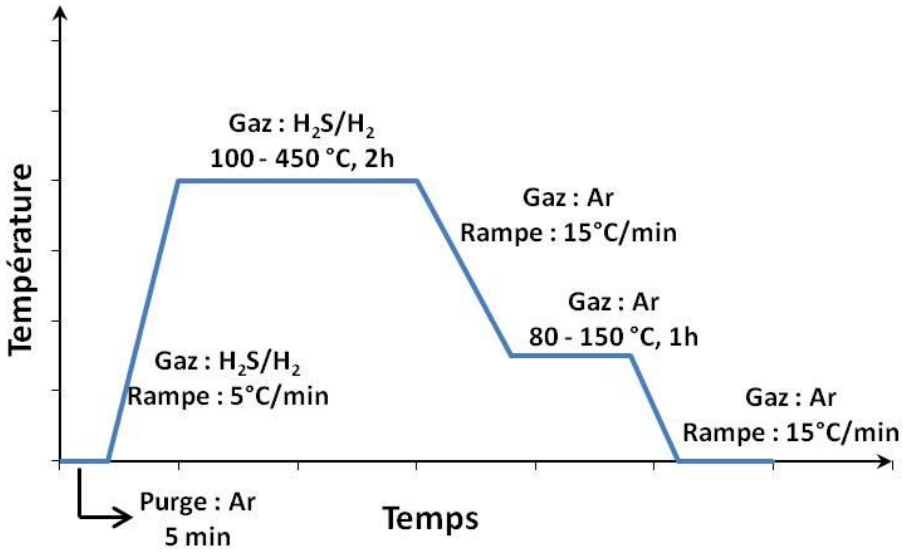


Figure 5 : Profil de température de l'étape de sulfuration.

Les systèmes modèles obtenus sont caractérisés de façon systématique après le dépôt de Mo et après la sulfuration par diverses techniques de caractérisation détaillées dans les paragraphes suivants.

III. Caractérisation par XPS

La spectrométrie XPS a été l'une des principales techniques utilisées pour caractériser les systèmes modèles à l'état oxyde et sulfure . Le principe de la technique ainsi que l'appareillage utilisé sont détaillés dans les Annexes III. Les analyses par spectrométrie XPS ont été réalisées au sein du laboratoire de Réactivité de Surfaces (LRS).

III.1. Acquisition et analyse des spectres XPS

III.1.1. Conditions d'acquisition des spectres

Les matériaux modèles sont placés, à l'air, sur un porte échantillon à l'aide d'un scotch carbone puis ils sont transférés dans le sas d'introduction du spectromètre XPS. Pour les catalyseurs sulfures, le transfert à l'air après sulfuration peut poser des problèmes de réoxydation de la phase active. Pour s'assurer que ce phénomène est négligeable lors d'un passage rapide à l'air 1 min , des analyses comparatives de transfert via une boîte à gants ont été réalisées et les résultats seront détaillés dans le paragraphe III.2. L'acquisition de différentes régions d'énergie de liaison pour les principaux éléments des systèmes modèles (Al2p, O1s, C1s, Mo3d, S2p) a été réalisée à une énergie de passage de 20 eV pour un pas de 0,1 eV et une pression inférieure à 10^{-9} Pa. Ces catalyseurs étant constitués majoritairement d'un matériau isolant alumine , les charges résiduelles positives créées lors de la photoionisation du matériau ne peuvent être compensées et la surface se charge alors positivement. Ce phénomène « d'effet de charge » ralentit les photoélectrons entrainant une augmentation apparente de la valeur de l'énergie de liaison ainsi qu'un élargissement des pics. Pour limiter ce phénomène, les analyses ont été réalisées avec un « flood-gun » (canon à électron) qui permet de neutraliser physiquement les charges résiduelles par envoi d'un faisceau d'électrons de faible énergie 5-10 eV).

III.1.2. Traitement des spectres XPS

L'ensemble des spectres a été calibré par rapport au pic Al2p de l'aluminium du support, fixé à 74,0 eV. Cette procédure permet de corriger le décalage en énergie dû à une compensation incomplète de l'effet de charge et ainsi de comparer tous les spectres entre eux.

L'intégration des spectres a été effectuée en appliquant une ligne de base de type Shirley via le logiciel CasaXPS[6] (v. 2.3.12 Casa Software UK pour l'aluminium, l'oxygène, le carbone, le molybdène et le soufre.

Le traitement des spectres XPS a eu pour but, d'une part, de déterminer la quantité de molybdène déposée sur les monocristaux (aspect quantitatif développé dans le paragraphe III.2 et d'autre part, de suivre le taux de sulfuration du molybdène lors de l'activation du catalyseur (paragraphe III.3).

III.2. Quantification du dépôt de Mo par spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS est une technique de surface quantitative qui permet de déterminer la teneur en adsorbat déposé en surface. La quantité de Mo déposée sur les monocristaux d'alumine a donc pu être évaluée grâce à une méthode de calcul détaillée ci-dessous.

III.2.1.Principe du calcul

Pour une analyse quantitative, ce sont les pics dus aux électrons primaires qui sont utilisés car leur intensité est corrélée à la concentration atomique de l'élément au sein de l'échantillon. Concernant la quantification du molybdène au sein de nos échantillons, le modèle utilisé s'appuie sur les travaux de A. Tougerti[4] dans lesquels le formalisme de Fadley[7,8] a été intégré. Ces modèles nécessitent l'utilisation des approximations suivantes :

1. la composition de l'échantillon est homogène dans tout le volume analysé,
2. la surface est plane en accord avec l'utilisation de monocristaux ,
3. le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons Al2p et Mo3d est largement supérieur à l'épaisseur *d* d'une monocouche de Mo $\lambda_{Al}, \lambda_{Mo} >> d$).

Il est alors possible d'exprimer l'intensité des pics Al2p et Mo3d en utilisant la loi de Beer-Lambert qui permet d'exprimer la transmission des électrons au travers d'un matériau d'épaisseur *d*, ce qui donne les équations suivantes :

$$I_{Al2p} = n_{Al}\sigma_{Al} \exp\left(-\frac{dz}{\lambda_{Al2p}\cos\theta}\right)$$

$$I_{Mo3d} = n_{Mo}\sigma_{Mo} \exp\left(-\frac{dz}{\lambda_{Mo3d}\cos\theta}\right)$$

Avec I_{Al2p} et I_{Mo3d} les aires des pics Al2p et Mo3d, σ : la section efficace de photoionisation des pics Al_{2p} et Mo_{3d} σ_{Al2p} = ,537 et σ_{Mo3d} = 9,5 , λ : le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons Al2p et Mo3d correspondant dans l'alumine, n : le nombre d'atomes d'aluminium et de molybdène, θ : l'angle entre l'analyseur et la normale à la surface de l'échantillon.

En intégrant I_{Al2p} de z = d épaisseur de la couche de Mo à z = ∞ et I_{Mo3d} de z = 0 à z = d (Figure 6 avec cos θ =1 et en utilisant l'approximation λ_{Al}, λ_{Mo} >> d), on obtient les expressions suivantes :

$$I_{Al2p} = n_{Al}\sigma_{Al}\lambda_{Al2p}$$

$$I_{Mo3d} = n_{Mo}\sigma_{Mo}d$$

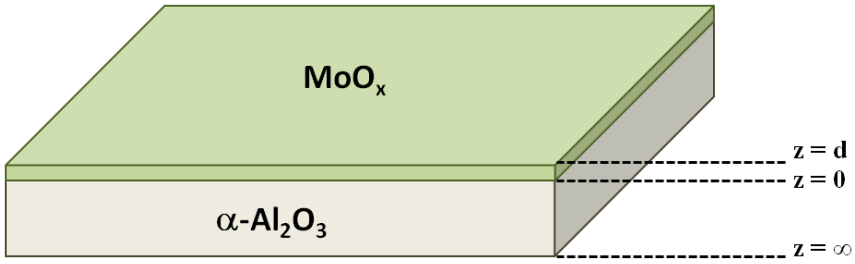


Figure 6 : Décomposition de la structure du catalyseur en couches d'épaisseur z. La couche d'alumine est comprise entre ∞ < z < et la couche d'oxyde de Mo entre < z < d.

Puis, en divisant I_{Al2p} par I_{Mo3d} et en remplaçant n_{Al} par $2\rho_{Al2O3}/MW_{Al2O3}$, on obtient l'équation suivante qui sera utilisée pour déterminée la concentration surfacique en Mo :

$$[Mo(ads)] = \frac{I_{Mo3d}.\sigma_{Al2p}.2\rho_{Al2O3}}{I_{Al2p}.\sigma_{Mo3d}.MW_{Al2O3}}\lambda_{Al2O3}$$

Avec [Mo(ads)] : la concentration surfacique en Mo (at.nm^{-2} , ρ : la densité de l'alumine α (3,95 g.cm^{-3}), MW : la masse molaire de l'alumine α 1 1, 96 g.mol^{-1}) et λ_{Al2O3} : le libre parcours moyen inélastique du photoélectron Al2p dans l'alumine 2 Å).

Cette équation a déjà été utilisée dans la littérature pour la quantification du dépôt de Co sur supports monocristallins.[9]

Pour valider l'application de cette équation à nos systèmes modèles, une quantité connue de Mo a été déposée sur les monocristaux par la méthode d'imprégnation puis la quantification a été réalisée par XPS à l'aide de cette dernière équation. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.2.2.Validation de la quantification par XPS

Plusieurs monocristaux des 4 orientations (A $11\bar{2}$, C (0001), M $1\ \bar{1}$ et R $1\bar{1}2$) ont été imprégnés avec des concentrations connues de Mo, de façon à obtenir une concentration surfacique en Mo de 3,5 at.nm^{-2} (haute teneur) et de 0,9 at.nm^{-2} (basse teneur).

Avant analyse par spectrométrie XPS, les échantillons sont systématiquement calcinés car il a été montré auparavant[4] que les mesures après calcination sont plus proches des valeurs théoriques, probablement en raison d'une meilleure dispersion des espèces molybdiques en surface.[4]

La Figure 7 présente les résultats obtenus pour une moyenne de 20-25 échantillons avec une répartition de 5 à 6 échantillons par orientation et les valeurs théoriques visées. Il est à noter qu'il n'existe pas de différences significatives entre les différentes orientations.

Pour les échantillons haute teneur, la teneur surfacique expérimentale est de 3,9 ± 0,9 at.nm^{-2} (théorie : 3,5 at.nm^{-2}) et pour les échantillons basse teneur, elle est de 1,5 ± 0,6 at.nm^{-2} (théorie : 0,9 at.nm^{-2}). On peut donc noter une légère surestimation de la quantité de molybdène déposée qui s'explique sans doute par les approximations utilisées dans le calcul. Parmi celles-ci, les approximations 1) et 3) dépendent de la nature du dépôt puisqu'elles impliquent la présence d'une couche uniforme de faible épaisseur pour laquelle λ_{Al}, λ_{Mo} >> d. Les effets de morphologie, de taille ou encore de dispersion des particules de molybdène (oxydes ou sulfures) ne sont donc pas prises en compte. Les valeurs moyennes expérimentales obtenues restent néanmoins suffisamment proches des valeurs théoriques pour permettre d'utiliser le modèle théorique avec confiance.

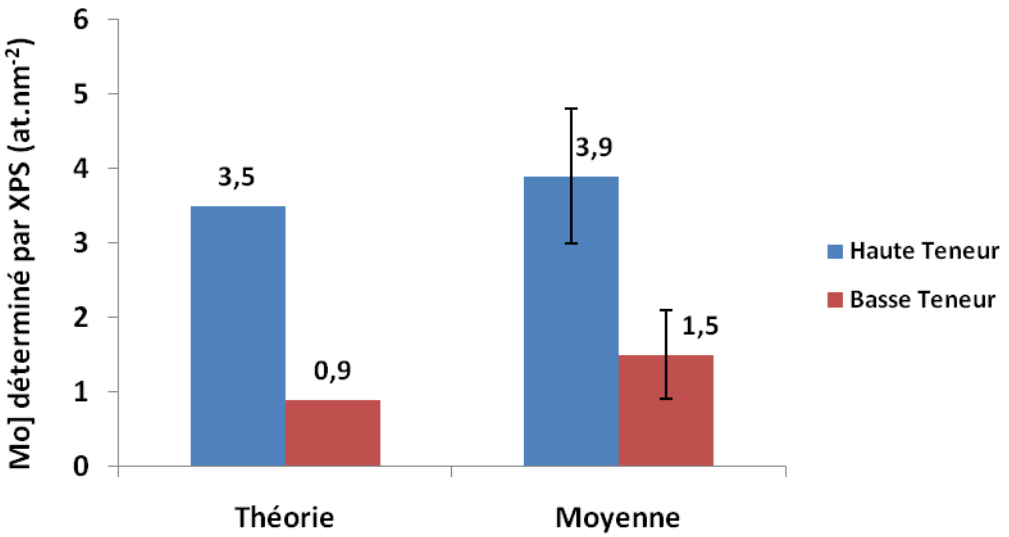


Figure 7 : Comparaison entre teneurs surfaciques théoriques en Mo et valeurs moyennes obtenues par XPS. La barre noire indique l'écart-type sur les valeurs expérimentales.

III.3. Analyse de la phase sulfure

L'analyse des spectres XPS des échantillons sulfurés a principalement consisté en la décomposition des pics S2p et Mo3d qui renseignent sur les espèces formées au cours de la sulfuration. La méthodologie utilisée pour ces décompositions s'appuie principalement sur les travaux de Gandubert et *al.*[10–13]

III.3.1.Méthodologie

La méthodologie utilisée pour analyser les échantillons sulfurés consiste dans un premier temps à décomposer le pic photoélectrique du soufre S2p afin de déterminer les différentes espèces de soufre présentes. Cette étape est utile pour connaître le nombre de contributions S2s nécessaires lors de la décomposition du pic Mo3d puisque les deux contributions (S2s et Mo3d) ont des énergies de liaison proches.

Lors de l'ionisation des orbitales 2p du soufre, il y a création d'un électron célibataire qui peut adopter deux états de spin différent (± ½). Le moment angulaire des orbitales 2p étant non nul (l= 1), le phénomène de couplage spin-orbite intervient entraînant une levée de dégénérescence des niveaux 2p en deux niveaux : $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Ceci se traduit sur le spectre XPS par la présence de deux pics ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) pour une même espèce dont le rapport des intensités équivaut à 0,5.

Dans le cas des catalyseurs modèles, l'ensemble du pic S2p $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) peut se décomposer en deux contributions. La 1ère correspond aux espèces S^{2-} (en rouge Figure 8) de la phase sulfure (MoS_2) dont les énergies de liaisons des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ se situent à 161,8 et 163,0 eV respectivement. La présence d'espèces S_2^{2-} terminales à la même énergie de liaison ne peut pas non plus être exclue.[14–17] La seconde espèce (en vert Figure 8) se situe à plus haute énergie (163,3 et 164,5 eV) et sera nommée S_x^y dans la suite du manuscrit. Son attribution reste encore un sujet de débat dans la littérature où elle est attribuée soit à la présence d'espèces oxysulfures[13] soit à celle de ligands pontant S_2^{2-}[14,17] ou encore à celle de liaisons SH.[18–20]

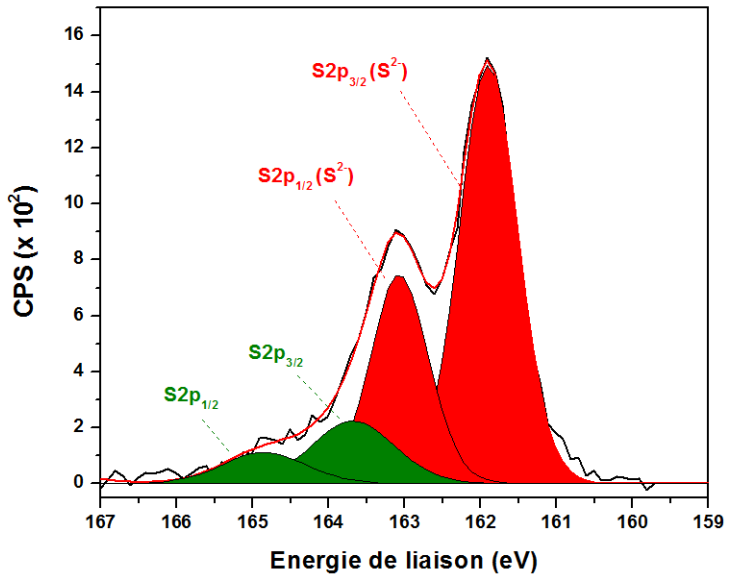


Figure 8 : Décomposition du pic S2p d'un catalyseur modèle haute teneur (imprégnation) supporté sur la face M (¯) après sulfuration à 450 °C.

Dans la suite de ce travail, les contraintes utilisées pour décomposer le pic S2p sont celles déterminés dans le travail de Gandubert et *al.*[10–13] (Tableau 3 et 4).

Espèce S^{2-} (MoS_2)			
Contribution	Energie de liaison	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur
$S2p_{3/2}$	161,8 ± 0,1 eV (A)	B	C
$S2p_{1/2}$	A + 1,2	B * 0,5	C * 1

Tableau 4 : Paramètres utilisés pour la décomposition du pic S2p des espèces S^{2-}.

Espèce S_x^y du soufre			
Contribution	Energie de liaison	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur
$S2p_{3/2}$	163,3 ± 0,1 eV (A)	B	C
$S2p_{1/2}$	A + 1,2	B * 0,5	C * 1

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour la décomposition du pic S2p des espèces S_x^y.

L'utilisation de ces paramètres permet de décomposer le pic S2p comme présenté sur la Figure 8.

Pour la décomposition du pic Mo3d, il faut aussi tenir compte du couplage spin-orbite qui entraîne une levée de dégénérescence du niveau 3d en deux niveaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$. Pour chaque espèce chimique du molybdène, il y aura donc deux pics ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) liés entre eux par un rapport d'intensité de 2/3.

Après sulfuration, l'ensemble du signal du molybdène peut être décomposé en 3 contributions correspondant à la phase oxyde (Mo^{6+}), à la phase sulfure (Mo^{4+}) et à une phase mixte oxysulfure de type MoS_yO_x (bleu, rouge et vert sur la Figure 9).[12]

Grâce à l'analyse de monocristaux d'oxyde de molybdène et de sulfure de molybdène Gandubert et *al.*[10–13] ont pu déterminer les coefficients qui permettent de relier l'aire et la largeur à mi-hauteur des pics $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ pour chacune des espèces chimiques du molybdène. La méthodologie utilisée ici s'appuie en grande partie sur ces précédents résultats mais les paramètres ont dû être réajustés pour s'adapter à nos systèmes modèles. L'ensemble des paramètres ayant servis à la décomposition des spectres est résumé dans les tableaux 5, 6, 7.

Phase Mo^{6+}			
Contribution	Energie de liaison	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur
$Mo3d_{5/2}$	232,8 ± 0,1 eV (A)	B	C
$Mo3d_{3/2}$	A + 3,15	B * 2/3	C * 1

Tableau 6 : Paramètres utilisés pour décrire la contribution des espèces Mo^{6+}.

Phase MoS_yO_x			
Contribution	Energie de liaison	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur
$Mo3d_{5/2}$	230,3 ± 0,1 eV (A)	B	C
$Mo3d_{3/2}$	A + 3,15	B * 2/3	C * 1

Tableau 7 : Paramètres utilisés pour décrire la contribution des espèces MoS_yO_x.

Phase MoS_2			
Contribution	Energie de liaison	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur
$Mo3d_{5/2}$	228,9 ± 0,1 eV (A)	B	C
$Mo3d_{3/2}$	A + 3,15	B * 2/3	C * 1

Tableau 8 : Paramètres utilisés pour décrire la contribution des espèces Mo^{4+}.

Concernant les contributions S2s relatives aux espèces chimiques du soufre, il a été montré précédemment pour l'analyse du S2p qu'il y avait généralement 2 espèces S^{2-} et une 2nde espèce nommée S_x^y) ce qui implique la présence de deux contributions S2s (violet et orange, Figure 9). La contribution liée au soufre S^{2-} se trouve à une énergie de liaison de 226 ± 0,1 eV. La 2nde contribution est placée en fonction de la différence d'énergie entre les pics $S2p_{3/2}$ (S^{2-}) et $S2p_{3/2}$ (S_x^y) puisque cette différence en énergie sur le pic S2p est applicable sur le pic S2s. L'aire est définie en fonction du rapport des aires A $S2p_{3/2}(S^{2-})$) / A ($S2p_{3/2}(S_x^y)$), il en est de même pour la largeur à mi-hauteur (Tableau 9).

Espèces S2s du soufre			
Contribution	Energie de liaison (eV)	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur (fwhm)
S2s (S^{2-})	226 ± 0,1 eV (A)	B	C
S2s (S_x^y)	A + E_l (S2p3/2(S_x^y - S^{2-})	B * Aire (S2p3/2(S_x^y / S^{2-}))	C * fwhm (S2p3/2(S_x^y / S^{2-}))

Tableau 9 : Paramètres utilisés pour décrire les contributions S2s des espèces du soufre.

Cette méthodologie générale permet donc d'éliminer les incertitudes liées au pic du soufre et de décomposer le pic Mo3d avec précision afin d'identifier les différentes espèces présentes (Figure 9).

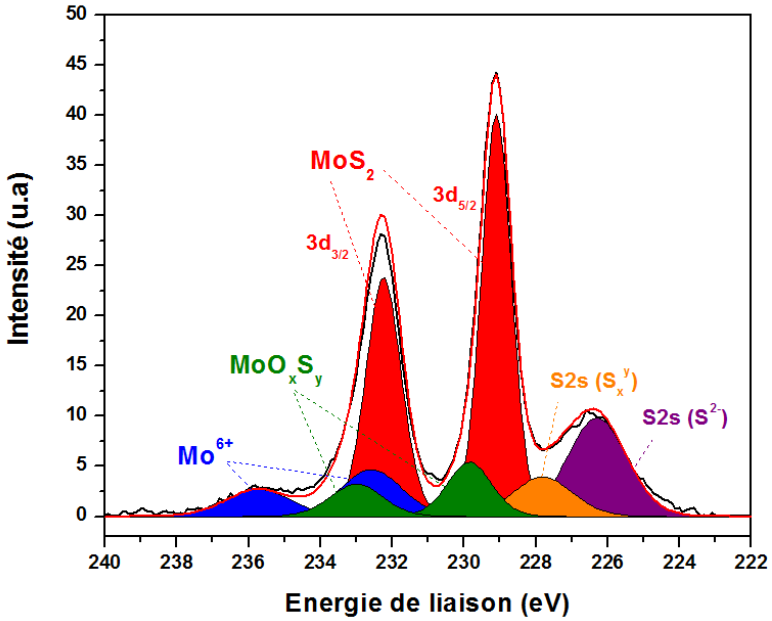


Figure 9 : Décomposition d'un spectre XPS dans la région Mo3d et S2s d'un catalyseur modèle supporté sur la face M (¯) après dépôt de Mo par adsorption à l'équilibre et sulfuration à 45 °C.

Il est alors possible de déterminer la concentration atomique relative (en pourcentage atomique de chaque espèce qui dépend de l'aire total du pic A_i) incluant les deux photopics d'une même espèce et du facteur de sensibilité RSF_i) fourni par le constructeur pour un élément (Mo ou S) :

$$C_i = \frac{A_i/_{RSF_i}}{\sum_{i=1}^{i=n}(A_i/_{RSF_i})}$$

Cette quantification permet d'obtenir le taux de sulfuration des catalyseurs modèles, qui correspond à la quantité relative de molybdène impliqué dans la phase MoS_2. Il a été montré précédemment que le molybdène se trouvait dans 3 phases distinctes (MoS_2, Mo oxydé (MoO_3) et MoS_yO_x , le taux de sulfuration s'exprime donc de la façon suivante :

$$\%\ (MoS_2) = \frac{A_{MoS_2}}{A_{MoS_2} + A_{MoS_yO_x} + A_{MoO_3}} \times 100$$

Dans le paragraphe III.1.1 le transfert à l'air des échantillons dans le sas d'introduction du spectromètre XPS a été évoqué ainsi que les problèmes de réoxydation que cela pourrait engendrer. Pour vérifier que les échantillons ne se réoxydent pas lors d'un passage rapide à l'air, différentes analyses comparatives ont été réalisées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

III.3.2. Transfert à l'air des échantillons sulfurés

Le spectromètre XPS ne disposant pas d'une boîte à gants fixe pour le transfert des échantillons sulfurés depuis le réacteur de sulfuration vers le sas d'introduction mais seulement d'une boîte à gants amovible qui n'est pas en place dans un mode d'utilisation en routine, il a été en règle générale nécessaire de réaliser le transfert des échantillons à l'air au cours de ce travail. Cette brève remise à l'air moins d'une minute des échantillons peut conduire à une réoxydation de l'échantillon et fausser la quantification de la phase sulfure. Pour vérifier ce point, différentes analyses comparatives ont été réalisées.

Dans une première série d'expériences, pour chaque face A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$, deux monocristaux ont été imprégnés par du Mo, l'un à forte teneur et l'autre à basse teneur.

Ces matériaux ont ensuite été sulfurés à 450°C puis introduits dans le spectromètre XPS après ouverture de la cellule de sulfuration dans la boîte à gants amovible et donc sans avoir été remis en contact avec l'atmosphère ambiant. Après analyses XPS, les échantillons ont été remis à l'air pendant 3 min i.e. 3 fois plus longtemps qu'un transfert classique puis analysés de nouveau.

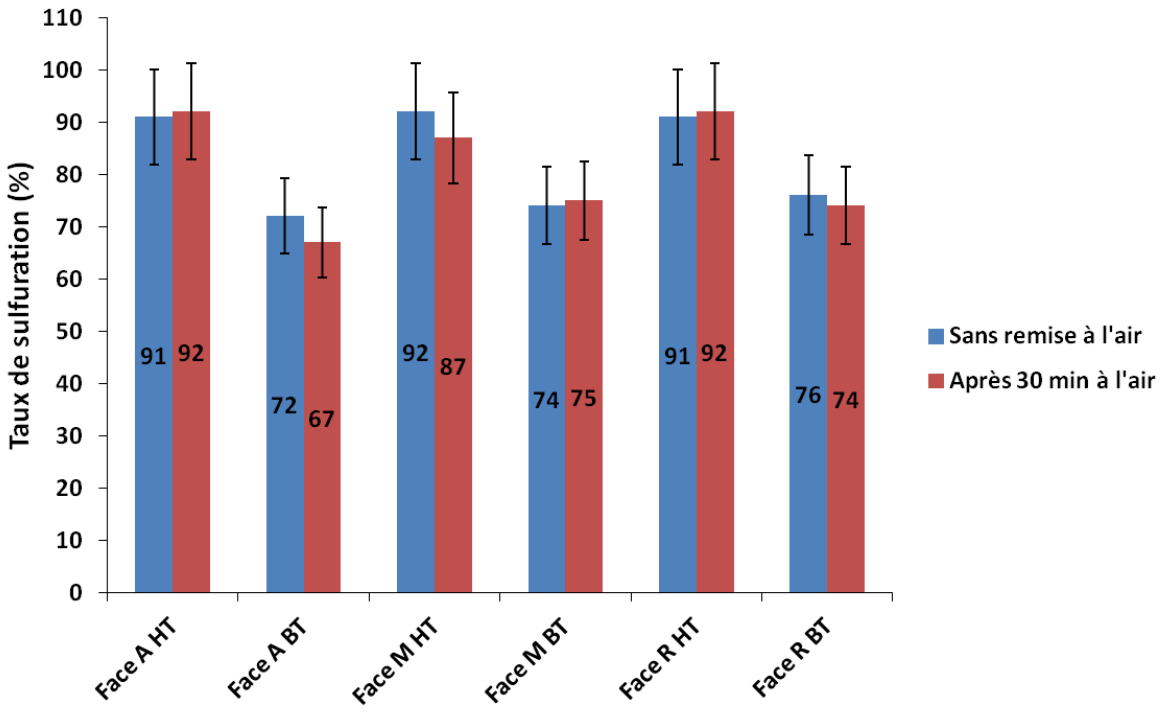


Figure 10 : Taux de sulfuration de catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ (faces A ($\bar{2}$), M ($\bar{}$) et R ($\bar{}$ 2)) imprégnés à forte teneur (HT) et basse teneur (BT) avant et après remise à l'air pendant 30 min (sulfuration à 450°C). La barre noire correspond à une erreur relative de 10% communément admise sur la quantification en spectroscopie XPS.

Les analyses (Figure 10) montrent que le taux de sulfuration pour l'ensemble des surfaces (A $11\bar{2}$, M 1 $\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$) varie très peu (± 1-5 % après remise à l'air pendant 30 min, et ceci, pour deux concentrations surfaciques en molybdène très différentes (3,5 at.nm^{-2} (HT) et 0,9 at.nm^{-2} (BT)). La variation relative maximale (Face A $11\bar{2}$ BT) est inférieure à 7%. A titre de comparaison, la Figure 11 montre les spectres XPS dans la région Mo3d obtenus après sulfuration avec et sans remise à l'air pour un catalyseur modèle supporté sur un wafer d'alumine α (Face R $1\bar{1}2$).

Il apparaît clairement que les spectres XPS sont presques superposables dans le cas du catalyseur modèle attestant d'une non réoxydation du catalyseur.

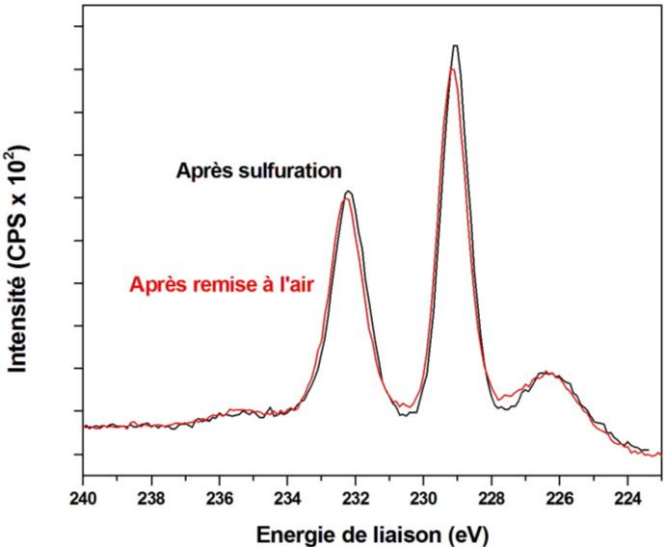


Figure 11: Spectre XPS dans la région Mo3d d'un catalyseur modèle imprégné haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) supporté sur la face R ($\bar{2}$) de l'alumine α après sulfuration à 450 °C.

Ces résultats indiquent donc que la réoxydation du sulfure de molybdène ne se fait pas instantanément pour les catalyseurs modèles et qu'il est donc possible de transférer à l'air des catalyseurs modèles sulfurés sans modifier la phase sulfure à condition que le transfert soit rapide.

D'autre part, la présence d'ions sulfates pic $S2p_{3/2}$ à 168,4 ± 0,1 eV) constitue un autre indicateur qui permet d'attester ou non d'une réoxydation du catalyseur. Or, pour l'ensemble de ces catalyseurs, aucun pic caractéristique de ces ions n'a été observé.

Cette 1ère série d'expériences montre donc que pour un transfert rapide de l'ordre de la minute, le risque de réoxydation de la phase sulfure est faible puisqu'il est presque inexistant pour 30 min.

Dans cette série d'expérience les catalyseurs ont été activés à 45 °C et on ne peut exclure qu'à plus basse température la phase active soit moins stable et donc plus sensible à la réoxydation. C'est pourquoi, dans une 2nde série d'expérience, deux matéruiaux modèles supportés sur la face R $1\bar{1}2$ ont été imprégnés à haute teneur puis sulfurés à 300 et 400 °C.

Pour chaque température, l'un des catalyseurs a été transféré dans le spectromètre XPS via la boîte à gants, tandis que le 2nd était inséré après être resté 15 min à l'air. Les taux de sulfuration obtenus pour les deux échantillons (Figure 12) montrent à nouveau que le taux de sulfuration est peu modifié après 15 min d'exposition à l'air.

En effet, à 300 °C, le taux de sulfuration diminue de moins de 14% en relatif après passage à l'air tandis qu'à 4 °C il augmente de moins de 7%.

Ces différences restent proches de l'incertitude de la mesure communément admise pour les analyses XPS et nous permettent de considérer qu'une différence de taux de sulfuration entre deux échantillons ne sera significative que pour une valeur supérieure à 10% en relatif.

L'analyse du pic S2p pour cette 2ème série d'échantillons sulfurés à 3 et 400 °C puis passés à l'air, montre cependant la présence d'un pic de sulfate 15% des contributions S2p en moyenne) dû à une probable réoxydation du catalyseur modèle. Ce taux de sulfate reste dans la gamme maximum de l'évolution du taux de sulfuration déterminé ci-dessus (14%) et peut aussi être attribué en partie à une réoxydation du soufre adsorbé sur la surface et non à une réoxydation de la phase MoS_2.

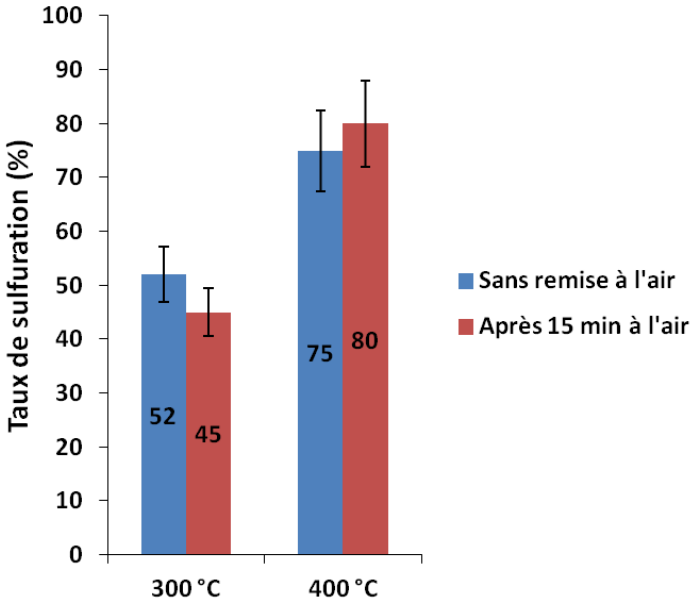


Figure 12 : Taux de sulfuration de catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ face R (¯ 2) imprégnés à forte teneur (HT) et sulfurés à 300 et 400 °C sans remise à l'air et avec remise à l'air pendant 5 min. La barre noire correspond à une erreur de 10% communément admise sur la quantification en spectroscopie XPS.

IV. Spectroscopie d'absorption X : GI-EXAFS

IV.1. Introduction

La spectroscopie d'absorption X SAX est une technique spécifique d'un élément chimique donné appelé atome absorbeur.[21] Elle permet de déterminer i l'état chimique degré d'oxydation et ii l'environnement chimique de cet atome absorbeur en donnant accès à des paramètres structuraux tels que la distance avec les plus proches voisins, leur nature et leur nombre. La SAX est généralement utilisée pour analyser le matériau dans son volume étant donné la faible section efficace d'interaction entre les rayons X et la matière. Pour étudier la surface de catalyseurs modèles, il est donc préférable d'utiliser l'EXAFS en incidence rasante puisque cette technique ramène la profondeur de pénétration des RX à un ordre de grandeur de 20 à 30 Å.[22–24] D'autre part, en incidence rasante le signal EXAFS de fluorescence est exalté ce qui est nécessaire pour des systèmes modèles qui contiennent de faibles teneurs en adsorbats localisés à la surface du matériau. En outre, la polarisation du faisceau synchrotron permet de sonder l'environnement de l'atome absorbeur dans différentes directions de l'espace apportant des informations sur l'orientation de l'espèce étudiée vis-à-vis du support.

Cette approche a déjà été utilisée auparavant pour caractériser les complexes de Mo(VI), Co(II), Pb(II) et Zn(II) déposés par adsorption sur les faces C(0001) et R $1\bar{1}2$ de l'alumine α.[9,25–28]

Pour mettre en évidence l'effet du support sur la spéciation du Mo et sur l'orientation des feuillets MoS_2 des catalyseurs supportés sur monocristaux d'alumine α, la spectroscopie d'absorption X en incidence rasante GI-EXAFS) a donc été une technique de choix au cours de ce travail. Les analyses ont été réalisées sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France et sur la ligne GILDA à l'ESRF Grenoble, France .

IV.2. Principe de la spectroscopie EXAFS et GI-EXAFS

Cette spectroscopie est basée sur l'excitation des électrons de cœur d'un atome absorbeur niveaux K, L ou M par absorption de photons d'énergie hν ce qui va générer des photoélectrons. Ces photoélectrons sont (rétro)diffusés par les atomes voisins avant de revenir à l'atome absorbeur. Des interférences se créent alors entre l'onde sortante et l'onde (rétro)diffusée générant des oscillations EXAFS sur le spectre d'absorption Figure 13).

La transformée de Fourier du spectre EXAFS permet ensuite de remonter aux paramètres structuraux de l'atome absorbeur (distance et nombre de voisins).

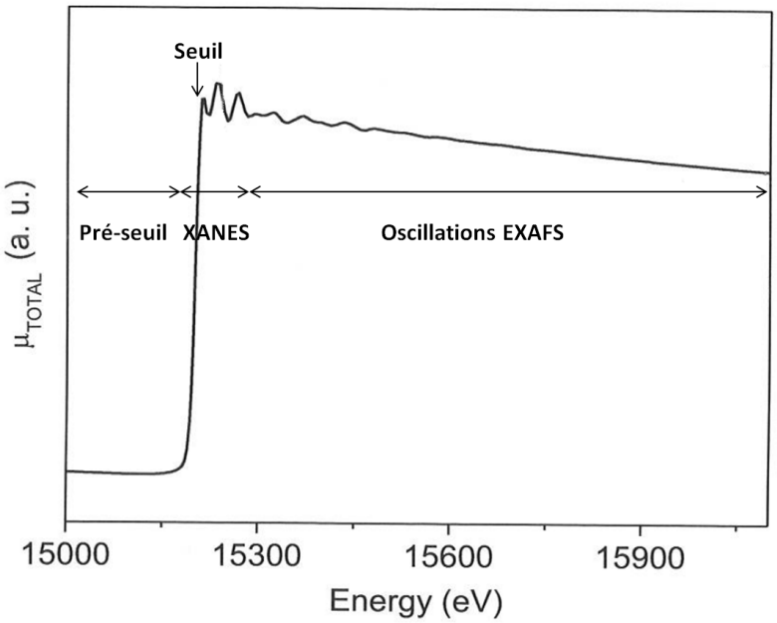


Figure 13 : Régions d'un spectre EXAFS du Rb au seuil K. D'après le cours de Jean-Louis Bantignies, LCVN – Montpellier.

Dans le cas de catalyseurs modèles, l'adsorbat se trouve à la surface du support il est donc nécessaire d'augmenter la sensibilité à la surface de cette technique en travaillant en incidence rasante. Cette variante de l'EXAFS classique est appelée GI-EXAFS (Grazing-Incidence EXAFS) et la détection du signal se fait généralement en fluorescence. Dans ce mode de détection, la fluorescence croît lorsque l'angle d'incidence du faisceau Φ) se rapproche de l'angle critique Φc . Cet angle est défini comme l'angle pour lequel les rayons X ne sont plus réfractés mais totalement réfléchis (Figure 14). A l'angle critique, le signal de fluorescence peut être jusqu'à quatre fois plus intense par formation d'une onde évanescente résultant de l'interaction entre faisceau incident et réfléchi.[24] La réflectivité (mesure du faisceau réfléchi) et la fluorescence décroissent ensuite brusquement au-delà de Φc (Figure 15). Dans le cas de mesures au seuil K du Mo, les expériences de GI-EXAFS ont été réalisées autour d'un angle critique de 0,1°.

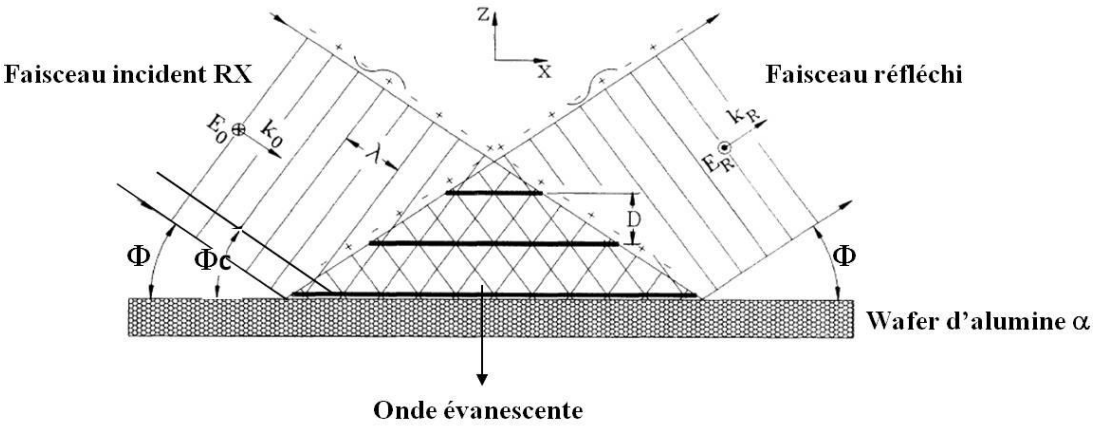


Figure 14 : Schéma représentant l'interaction entre les rayons X et le système modèle pour un angle d'incidence Φ < Φc. Les interactions entre faisceau incident et réfléchi créent des interférences à la surface et engendre la formation d'une onde évanescente qui se propage dans le matériau. Schéma adapté d'après Bedzyk et al. [29]

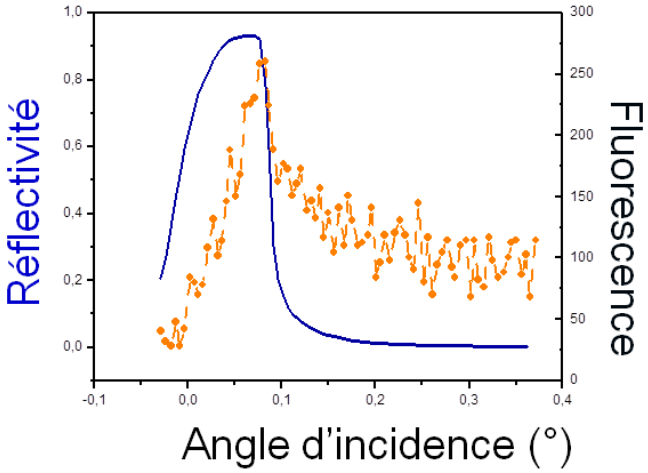


Figure 15 : Variation du signal de fluorescence et de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence sur un catalyseur modèle Mo/α-Al_2O_3.

IV.3. Polarisation du faisceau X

Le rayonnement synchrotron est produit par des électrons relativistes accélérés dans un champ magnétique et le vecteur champ électrique $\vec{\varepsilon}$ du rayonnement est polarisé linéairement dans le plan de l'orbite des électrons. Cette polarisation naturelle du faisceau synchrotron peut être utilisée pour sonder l'environnement de l'atome absorbeur dans les différentes directions de

l'espace, permettant d'obtenir des informations structurales relatives, par exemple, à l'orientation de l'espèce sondée à la surface. Cet effet de polarisation n'est visible que si le matériau est orienté anisotrope ce qui s'applique parfaitement dans le cas de monocristaux d'alumine α.

L'anisotropie se manifeste sur le spectre par un changement dans l'allure de la région XANES mais aussi par la modification de l'intensité des pics EXAFS des voisins de l'atome absorbeur. En effet, le nombre de voisins N mesuré ($N_{apparent}$ dépend de l'orientation de l'espèce considérée par rapport au vecteur champ électrique $\vec{\varepsilon}$ et pourra donc différer du nombre de voisins réels de l'atome absorbeur $N_{réel}$). Au seuil K, la relation entre $N_{réel}$ et $N_{apparent}$ est donnée par l'équation suivante :

$$N_{apparent}\,(\theta) = \sum_{i=1}^{N_{réel}} 3\,[\vec{\varepsilon}.\vec{r}]^2 = 3\sum_{i=1}^{N_{réel}} \cos(\theta)^2$$

avec $\vec{\varepsilon}$ le vecteur unitaire champ électrique du faisceau, $\vec{r}$ le vecteur unitaire entre l'atome absorbeur et l'atome rétrodiffuseur i et θ l'angle entre $\vec{\varepsilon}$ et $\vec{r}$.

Cette relation implique que le nombre de voisin mesuré sera trois fois supérieur au nombre de voisins réel lorsque la liaison absorbeur-diffuseur sera parallèle au vecteur champ électrique (cos θ = 1). Ce même nombre de voisins sera nul si la liaison est perpendiculaire au vecteur champ électrique (cos θ = .

IV.4. Analyse des catalyseurs modèles

L'acquisition des données EXAFS des catalyseurs modèles a été réalisée sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France) et sur la ligne de lumière GILDA (BM08) de l'ESRF European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France . Pour l'ensemble des échantillons, les spectres EXAFS ont été acquis selon deux directions du wafer d'alumine (parallèle et perpendiculaire au vecteur champ électrique du faisceau synchrotron, noté $\vec{E}$) afin de mettre en évidence d'éventuels effets de polarisation (Figure 16).

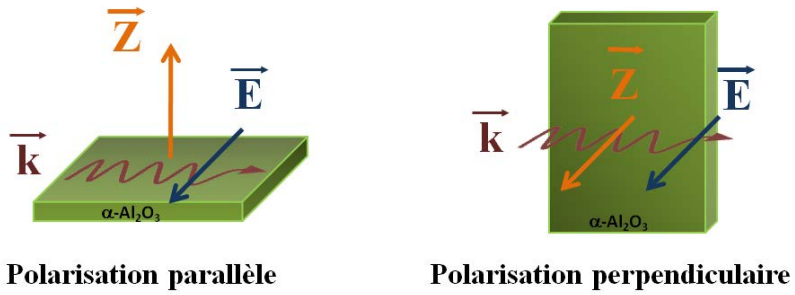


Figure 16 : Orientations parallèle ou perpendiculaire du wafer d'alumine par rapport au vecteur champ électrique du faisceau synchrotron ($\vec{E}$). La normale au plan est notée $\vec{Z}$ et le vecteur d'onde $\vec{k}$.

D'un point de vue pratique, les matériaux de type oxyde ont été analysés à l'air sur la ligne SAMBA tandis qu'ils ont été placés dans une chambre d'analyse sous vide primaire sur la ligne GILDA en raison du montage expérimental de cette dernière. Les catalyseurs de type sulfure ont été sulfurés au laboratoire préalablement puis conservés sous argon lors du transport aux synchrotrons via une enceinte hermétique remplie sous 2 bar d'argon. Une fois sur place, les échantillons ont été placés en boîte à gants (ou tente à gants) afin de prévenir une éventuelle réoxydation. Le transfert dans la chambre d'analyse a été réalisé à l'air sur la ligne GILDA (le temps de transfert de quelques minutes ne permet pas la réoxydation de l'échantillon, cf. paragraphe III.3.2) puis les échantillons ont été analysés sous vide primaire.

En revanche, sur la ligne SAMBA ce transfert a été réalisé en boîte à gants. Les échantillons ont été placés dans des cellules en plastique d'environ 2 cm de côté remplies d'argon et fermées hermétiquement. Des analyses préliminaires ont établis que les parois en plastique de quelques millimètres de ces boîtes absorbaient peu le faisceau synchrotron au seuil K du Mo et donc n'altéraient pas l'analyse.

L'acquisition des spectres étant relativement longue environ 6 h par polarisation) il a été nécessaire de tester l'étanchéité de ces cellules et donc la stabilité des catalyseurs sulfures au sein de ces cellules. Les données spectrales obtenues au fil des heures pour un catalyseur modèle imprégné $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ face C (0001) pour lequel le Mo est presque totalement sulfuré cf. Chapitre IV ne montrent aucun changement dans l'allure générale du spectre (Figure 17) validant ainsi le montage expérimental.

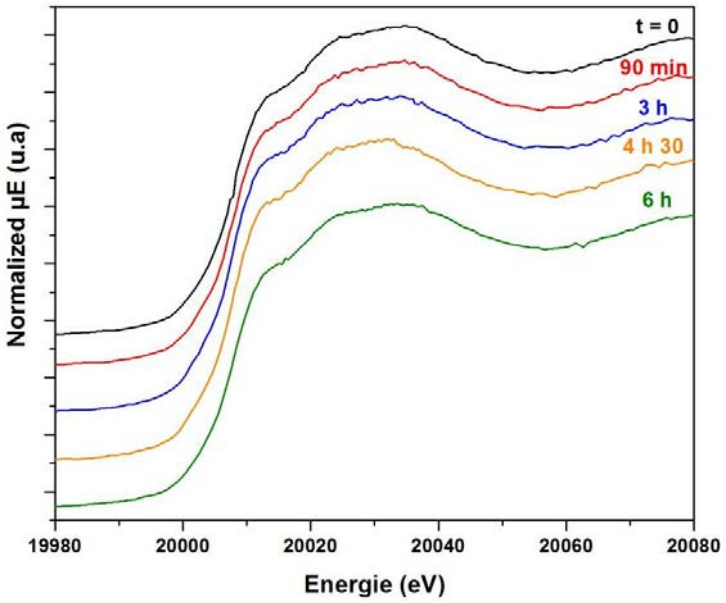


Figure 17 : Spectres XANES au seuil K du Mo d'un catalyseur modèle supporté sur la face C (0001) de l'alumine α préparé par imprégnation de Mo et sulfuré à 3 °C à différent temps d'acquisition (les spectres XANES ont été décalés pour une meilleure lisibilité).

La mesure du signal de fluorescence au-delà du seuil du Mo a aussi permis d'observer qualitativement la répartition du molybdène sur une bande de la surface des monocristaux. Des profils de concentration (cartographie) en molybdène sur toute la longueur de la surface (1 cm) ont ainsi pu être réalisés grâce au suivi du signal de fluorescence en déplaçant le wafer sur une platine motorisée (Figure 18). Un exemple de cartographie pour un catalyseur modèle préparé par imprégnation sur la face R $1\bar{1}2$ est présenté Figure 18. Les cartographies obtenues sur la face R $1\bar{1}2$ montrent que la répartition, à l'échelle macroscopique (millimétrique), du Mo pour les catalyseurs préparés par imprégnation n'est pas totalement homogène en surface, avec un appauvrissement sur certains bords du monocristal.

Cette étude ponctuelle n'a pas été menée de manière systématique étant donné le temps limité disponible sur rayonnement synchrotron et il est donc difficile de généraliser les résultats obtenus aux autres faces de l'alumine α.

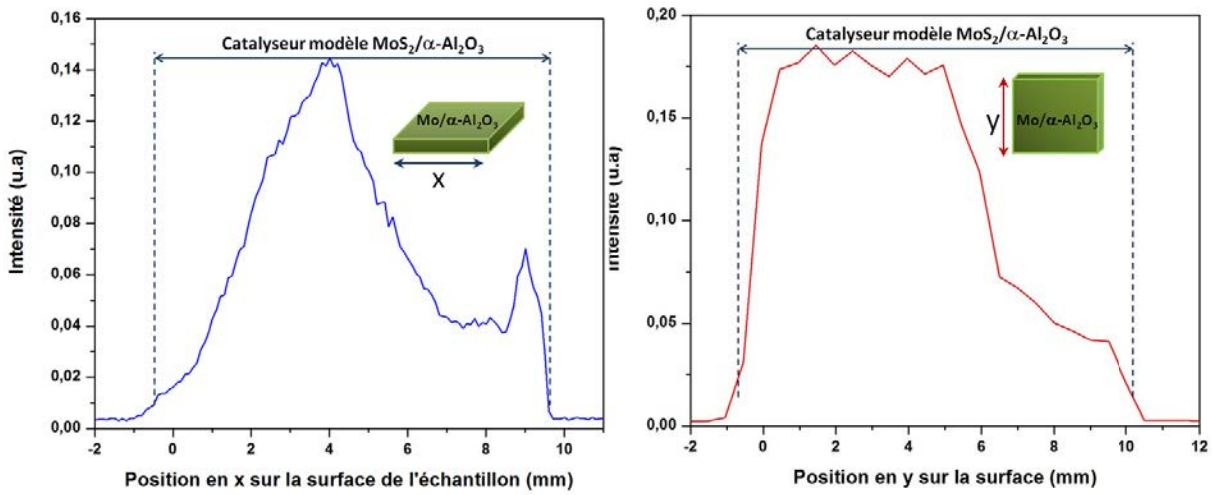


Figure 18 : Cartographie en x et en y de la concentration en Mo pour un catalyseur modèle imprégné à haute teneur et supporté sur la face R (¯ 2) de l'alumine α.

V. Morphologie de la phase active par microscopie

Les catalyseurs modèles sous formes oxyde et sulfure ont été caractérisés au sein du LRS par microscopie à force atomique (AFM) afin de déterminer la dispersion et la taille des particules déposées sur la surface des monocristaux. Pour obtenir une information plus précise sur l'empilement des feuillets et leur longueur, les catalyseurs sulfures ont aussi été analysés par microscopie électronique en transmission (MET) au service de microscopie électronique de l'UFR de chimie de l'UPMC.

V.1. Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM est une technique d'imagerie de surface dérivée de la microscopie à effet tunnel et introduite par Binnig et *al.*[29] en 1986. L'AFM permet d'analyser avec une résolution nanométrique la topographie de surface d'un échantillon en mesurant les différentes forces d'interaction forces de répulsion ioniques, de van der Waals, électrostatiques… entre les atomes de la pointe silicium et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces d'interactions modifient la torsion ou déflexion du levier nitrure métallique sur lequel est fixée la pointe. Un faisceau laser est réfléchi sur l'extrémité du levier et c'est la mesure de sa déviation sur le photodétecteur qui permet de quantifier la déformation du levier (Figure 19).

Le microscope à force atomique est composé (Figure 19) :

- d'une sonde qui balaie la surface et qui est constituée d'une pointe généralement à base de silicium et de géométrie variable) fixée sur un levier ou « cantilever ». La résolution latérale du microscope est limitée par le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe.
- d'une céramique piézo-électrique permettant de translater l'échantillon dans les trois directions de l'espace (x,y,z).
- d'un faisceau laser dont la réflexion sur la pointe est recueillie par quatre photodiodes permettant ainsi d'indiquer sa position et donc de déterminer la déflection angulaire du levier.

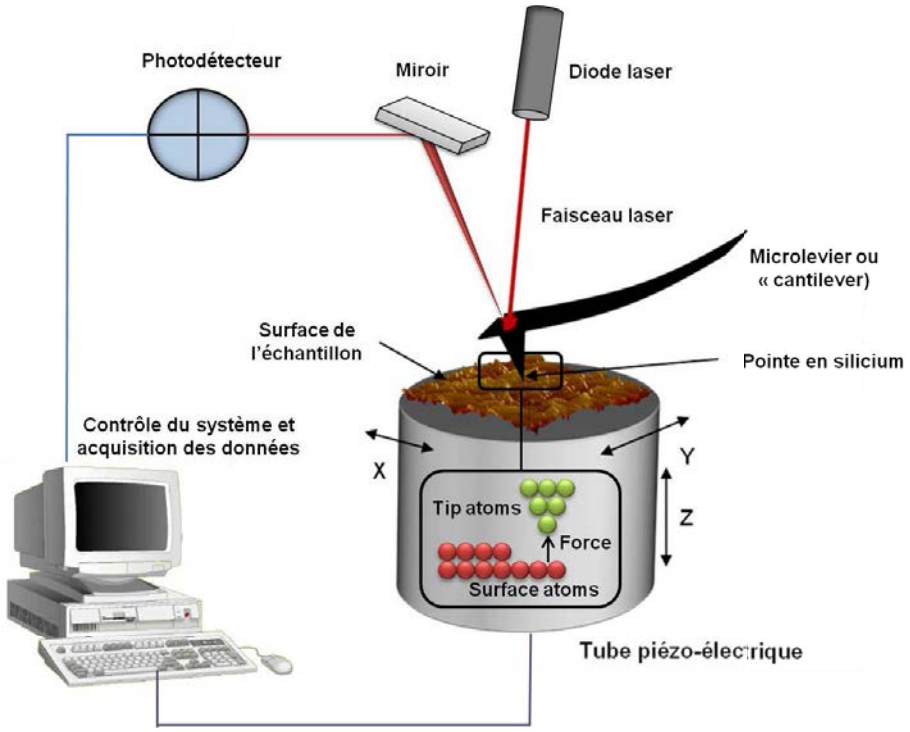


Figure 19 : Principe de la microscopie à force atomique.[30]

La force d'interaction entre la pointe et la surface est dépendante de la distance pointe-surface, ce qui permet de distinguer trois modes d'analyse : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent (« tapping »).

Les catalyseurs de type oxyde et sulfure ont été imagés à l'air avec le mode «peak force tapping ». Il s'agit d'un mode contact intermittent dans lequel le levier oscille à une fréquence très inférieure à sa fréquence de résonance (2 kHz au lieu de 70 kHz). Dès lors que la force d'appui imposée au préalable entre la pointe et la surface est atteinte, la pointe se rétracte. Les amplitudes sont plus grandes qu'en mode contact et la position moyenne de la pointe est plus proche de la surface qu'avec le mode non-contact. Ce mode est avantageux car il n'est pas destructif contrairement au mode contact et il permet d'obtenir une aussi bonne résolution qu'en mode contact de l'ordre du dixième de nanomètre dans les cas idéaux. Pour l'analyse des catalyseurs modèles présentés dans ces travaux de thèse, la résolution en hauteur est de l'ordre de 0,1 nm tandis que la résolution latérale se situe entre 2 et 5 nm.

Chaque échantillon a été imagé à différents endroits (entre 3 et 5) sur des zones allant de 5 x 5 μm^2 à 0,5 x 0,5 μm^2. L'analyse d'un échantillon dure en général 2 h ce qui peut poser des problèmes de réoxydation pour les catalyseurs sulfurés qui sont analysés à l'air. Cependant, des analyses systématiques ont montré que, pour une même zone, la topographie

de surface n'était pas modifiée entre la 1ère analyse et la dernière, à la fois pour des catalyseurs sulfurés préparés par imprégnation (Figure 20 et par adsorption à l'équilibre.

Ces informations indiquent que le temps d'analyse à l'air n'est pas suffisant pour induire un changement significatif de la topographie de surface.

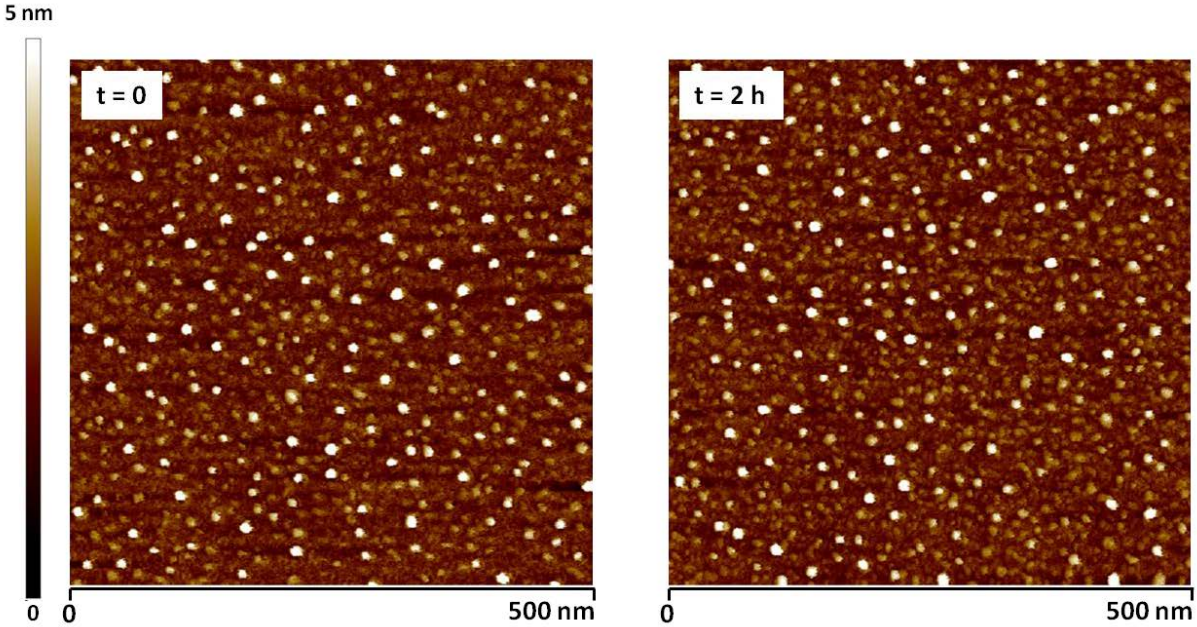


Figure 20 : Images AFM 0,5 x 0,5µm² après différents temps d'exposition à l'air d'un catalyseur $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ face R (¯ 2) préparé par imprégnation haute teneur et sulfuré à 450 °C.

V.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La MET a permis de déterminer la longueur moyenne ainsi que l'empilement moyen des feuillets MoS_2 de la phase sulfure. L'appareillage utilisé est un microscope JEOL 2011 fonctionnant avec une tension d'accélération des électrons de 2 k V.

Les monocristaux d'alumine α étant trop épais 5 µm , il n'est pas possible d'analyser en transmission l'ensemble du catalyseur modèle. La préparation des échantillons s'est donc appuyée sur une procédure déjà utilisée auparavant au laboratoire pour caractériser des nanoparticules d'or déposées sur film mince de TiO_2.[31] Cette procédure consiste à récupérer les phases de surface par décapage mécanique et à les déposer sur les grilles de microscopie. Pour cela, les systèmes modèles ont été sulfurés à 300 °C sous $H_2S(15\%)/H_2$, puis une goutte d'éthanol absolu a été déposée sur la surface du wafer. La surface a alors été grattée à l'aide d'une lame de rasoir afin de récupérer une fraction de couche de surface (alumine + MoS_2).

L'éthanol contenant les phases de surface est ensuite récupéré à l'aide d'une pipette pasteur, puis la goutte est déposée sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'un film de carbone.

L'ensemble est séché à l'air sous une lampe à incandescence Ar, 40 W) pendant 30 min. Les grilles sont ensuite conservées sous argon jusqu'à l'analyse par microscopie.

L'analyse statistique des clichés de microscopie pour déterminer la longueur et l'empilement des feuillets de MoS_2 a été réalisée à l'aide des logiciels Image J et Lograms sur une moyenne de 3 feuillets afin d'être le plus représentatif possible de l'ensemble de l'échantillon. Un exemple de cliché est présenté ci-dessous (Figure 21).

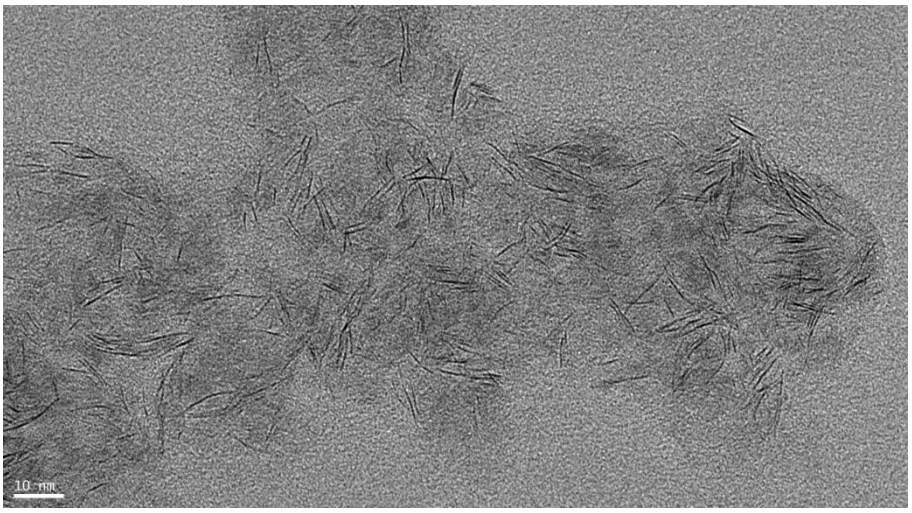


Figure 21 : Image MET de feuillets MoS_2 d'un catalyseur modèle MoS_2 préparé par adsorption à l'équilibre ($[Mo]_{solution}$ = 4.10^{-2} mol.L^{-1}) supporté sur la face M (¯) de l'alumine α après sulfuration à 300 °C.

VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté la mise en œuvre expérimentale des techniques de préparation et de caractérisation des catalyseurs modèles à base de Mo sur alumine α sous forme oxyde et sulfure préparés par adsorption à l'équilibre et imprégnation.

Le dépôt de Mo a été effectué en phase aqueuse contrairement aux études plus classiques de science des surfaces afin d'intégrer l'interface oxyde/solution et de se rapprocher au plus près des problématiques rencontrées lors de la préparation de catalyseurs réels. Deux méthodes de dépôt ont été choisies, adsorption à l'équilibre et imprégnation, afin de permettre de discriminer la réactivité des différentes orientations de l'alumine α dans le premier cas et de contrôler la teneur en Mo dans le second cas.

La caractérisation de catalyseurs modèles supportés sur surface plane d'oxyde a été discutée et il a été montré qu'elle engendre certaines difficultés liées i au caractère isolant de l'alumine, ii à la faible quantité d'adsorbat déposé sur le support, et enfin iii) à la stabilité de la phase sulfure à l'air. Pour répondre à ces différentes problématiques, des techniques adaptées à la caractérisation de surfaces planes d'oxyde ont été utilisées dans ces travaux de thèse (spectroscopie XPS, AFM, GI-EXAFS). Il a été montré que les techniques choisies permettent d'obtenir des informations précises sur la quantité de molybdène déposée XPS , sur la dispersion et la taille des particules de phase active (AFM, MET) ou encore sur l'environnement chimique et sur la spéciation du Mo (XPS, GI-EXAFS). La stabilité de la phase sulfure à l'air a aussi été étudiée afin d'évaluer une potentielle réoxydation lors des analyses. Il apparaît que pour l'ensemble des techniques utilisées, le temps d'analyse (AFM) ou de transfert à l'air XPS est suffisamment court pour négliger une éventuelle oxydation de la phase sulfure.

Références

[1] T. Lukasiewicz, *Elektronika* **1999**, *40*, 6–9.
[2] A. Neuhaus, *Chem. Ing. Tech.* **1956**, *28*, 350–65.
[3] E. P. DeGarmo, J. T. Black, R. A. Kohser, *Materials and Processes in Manufacturing*, Macmillan Collier Macmillan, New York London, **1988**.
[4] A. Tougerti, Elaboration de Catalyseurs $MoOx/Al_2O_3$ Une Approche Science Des Surfaces En Phase Aqueuse, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
[5] J.-F. Lambert, M. Che, *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *162*, 5–18.
[6] N. Fairley, *CasaXPS Version 2.3.12, Casa Software Ltd.*, **2006**.
[7] C. S. Fadley, in *Electron Spectrosc Theory Tech Appl*, Academic, **1978**, pp. 1–156.
[8] T. M. Duc, *Anal. Élémentaire Appl. Tech. Se Ed Tech. L'ingénieur Traité Anal. Caractér.* **1998**, 1–30.
[9] S. N. Towle, J. R. Bargar, G. E. Brown, G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *217*, 312–321.
[10] A. Gandubert, Caractérisation et Quantification de La Phase Sulfure Des Catalyseurs D'hydrotraitement Influence de La Nature Des Précurseurs Oxydes et Des Conditions de Sulfuration, **2006**.
[11] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, E. Payen, *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 206–209.
[12] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **2007**, *62*, 79–89.
[13] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.
[14] L. Coulier, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 99–108.
[15] T. Weber, J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9194–200.
[16] T. Weber, J. C. Muijsers, J. Van Wolput, C. P. J. Verhagen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14144–14150.
[17] J. C. Muijsers, T. Weber, H. van, H. W. Zandbergen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* **1995**, *157*, 698–705.
[18] A. Galtayries, S. Wisniewski, J. Grimblot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *87*, 31–44.
[19] A. M. Venezia, *Catal. Today* **2003**, *77*, 359–370.
[20] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *173*, 140–150.
[21] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
[22] E. L. Jossem, L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 834.
[23] G. E. Brown, T. P. Trainor, A. M. Chaka, in *Chem. Bond. Surf. Interfaces* (Eds.: A. Nilsson, L. Pettersson, J.K. Nørskov), Elsevier, Amsterdam Oxford, **2008**, pp. 457–509.
[24] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, J. R. Patel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 153–6.
[25] W.-J. Chun, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *100/101*, 143–146.
[26] J. R. Bargar, S. N. Towle, G. E. Brown, G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 473–492.
[27] J. R. Bargar, S. N. Towle, G. E. Brown Jr., G. A. Parks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 3541–3547.
[28] T. P. Trainor, J. P. Fitts, A. S. Templeton, D. Grolimund, G. E. Brown, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244*, 239–244.
[29] M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, J. S. Schildkraut, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1376–9.
[30] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
[31] La Microscopie à Force Atomique (Document technique), Biophy research.
[32] A.-F. Lamic-Humblot, P. Barthe, G. Guzman, L. Delannoy, C. Louis, *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 96–101.

Chapitre III. Catalyseurs modèles de type $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ préparés par adsorption à l'équilibre

Aqueous-phase preparation of model HDS catalysts on planar alumina substrates: support effect on Mo adsorption and sulfidation.

Cédric Bara,[a, b, c] Lucie Plais,[a,b] Kim Larmier,[a,b] Elodie Devers,[c] Mathieu Digne,[c] Anne-Félicie Lamic-Humblot,[a,b] Gerhard D. Pirngruber,[c] and Xavier Carrier*[a,b]

[a] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France

[b] CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France

[c] IFP Energies nouvelles, BP3, Rond Point échangeur de Solaize, F-69360 Solaize, France

Corresponding Author

* Email address: xavier.carrier@upmc.fr; Tel: +33 1 44 27 36 25; Fax: +33 1 44 27 60 33.

Introduction

Heterogeneous catalysts based on Transition Metal Sulfides (TMS) are key players to face current environmental challenges related to gas emission or biofuels production. As a matter of fact, TMS have been used for more than 70 years in the refining industry as hydrotreating catalysts (HDT) to reduce contaminants (S, O, N and metals) from crude oil with a special environmental concern on sulfur removal through hydrodesulfurisation (HDS).[1] They are also used as catalyst to hydrogenate renewable fats of vegetable oils into oxygen-free diesel bases (UOP Ecofining™ or Axens Vegan™ processes) and are potential candidates for upgrading bio-oils derived from pyrolysis of 2nd generation lignocellulosic biomass in order to reduce their oxygen content (hydrodeoxygenation) and increase the engine efficiency.[2]

Constant improvements in the design and composition of TMS-based heterogeneous catalyst has been driven by more and more stringent environmental specifications (namely for the maximum allowable sulfur content in fuels[3] and has led to a massive amount of research in the field from the 7 's. [1,4,5] Nowadays, a broad consensus exists on the structure of TMS-based catalysts which can be described as made of $Mo(W)S_2$ nanosheets decorated by promoter atoms (Co or Ni) at the edge of the sheets that are dispersed on high surface-area oxides supports (mostly alumina).[6] However, despite more than 40 years of research, the exact role of the oxide support (also known as support effect) on the structure of the TMS active phase size, morphology, orientation, sulfidation rate… remains an open question with important industrial implications since a detailed understanding of this support effect could help designing new or improved catalytic supports.

Several hypotheses have been put forward to explain the influence of different supports (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, carbon, etc.):[7,8] i) the existence of metal-support interactions that may dictate the orientation of the active phase and/or the sulfidation rate or ii) the participation of acid/base sites that influence the electronic structure of the TMS active phase. As an example, titania has been shown to be a very interesting support since TiO_2-supported Mo catalysts are 4 to 5 times more active than their alumina counterpart. One recurring explanation involves the existence of an epitaxial relationship between the MoS_2 phase and the support[9,10] that will promote selective edge-bonding of supported MoS_2 nanoslabs to the surface and favor high Mo-edge/S-edge ratio as well as sulfur-deficient particles.[10]

As for alumina, a recent study by Laurenti et *al.*[11] showed a distinct behavior (intrinsic activity in thiophene HDS and selectivity) for various alumina polymorphs (γ_{cubic}, $\gamma_{tetragonal}$ and δ).

The higher intrinsic activity for $\delta\text{-}Al_2O_3$ was related to a higher dispersion of the active phase and a lower metal-support interaction. The origin of such differences may lie in the fact that the various Al_2O_3 polymorphs expose different types of surfaces. However, the specific role of different alumina surfaces has been only very scarcely investigated in the literature.

We have recently underlined[9] that a molecular-scale understanding of the support effect may largely benefit from model studies using planar and oriented single crystal surfaces. Such a surface-science approach can help discriminating the specific role of individual support orientations which is precluded with oxide powders exposing several surfaces with different prevalence according to the synthesis route. However, addressing the support effect for HDT catalysts with the surface-science concepts requires to work with insulating oxide surfaces that imposes constraints on the use of electron-based techniques such as STM for example while it has been used with great benefit on metallic[12,13] or semiconducting surfaces.[14] Nevertheless, previous surface-science studies from Sakashita et *al.*[15] on oriented alumina thin films demonstrated, with the help of Transmission Electron Microscopy (TEM), a surface-dependence on the sulfidation rate and orientations of Al_2O_3-supported MoS_2 nanostructures. However, the samples had to suffer a quite harsh mechanical treatment before TEM observation which raises some concern about the nature and orientation of the surfaces investigated. Moreover, Mo deposition was carried out through MoO_3 vacuum evaporation which is far from the aqueous-phase deposition favored for industrial catalysts. In fact, Sterrer and Freund[16] recently highlighted that wet impregnation in surface-science studies is a key step forward in order to integrate the influence of support hydroxylation that may be crucial for controlling nucleation and growth of the active phase.

Hence, the present work addresses the support-effect of different alumina orientations by using i) well-defined single crystal alumina wafers of different orientations and ii) aqueous-phase deposition of the active phase that is closer to industrial practice (mainly incipient wetness impregnation) and permits to include the complexity of the oxide/water interface[9] as opposed to UHV-type surface-science deposition method.

$\alpha\text{-}Al_2O_3$ single crystal wafers with four different surface orientations, A $11\bar{2}$, C (0001), M $1\bar{1}$ and R $1\bar{1}2$ have been chosen since they show a well-ordered surface structure (i.e. few or no defects), a well-defined number of surface sites and they can be used as model for γ-alumina (the most industrially-relevant polymorph in HDT catalysis) that is unfortunately not available as macroscopic single crystal wafers.[9]

We have already shown[9] that structural analogies can be found between $\alpha\text{-}Al_2O_3$ and $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surfaces if one considers the speciation of surface OH extracted from the DFT work by Digne et *al.*[17] for γ-

alumina and the theoretical[18–20] and experimental studies[21–26] on the surface structure of α-alumina C (0001), R $1\bar{1}2$, and A $11\bar{2}$ planes. This analogy will be completed in this work by DFT modeling of the hydrated M $1\bar{1}$ and A $11\bar{2}$ surfaces that are not fully described in the literature.

α-alumina-supported MoS_2 model catalysts have been prepared through equilibrium adsorption (selective adsorption)[27] in order to discriminate the reactivity of each alumina surface at the oxide/water interface. Subsequent sulfidation of each model catalyst was then realized at different temperatures to investigate the support effect in the genesis of the active phase (sulfidation rate, size of MoS_2 nanoparticles and strength of metal-support interaction). The support effect is discussed in light of the hydroxyl groups speciation on each surface orientation.

Results and Discussion

1. Model Oxide Catalysts

The vast majority of HDT catalyst preparations at the industrial scale involve an aqueous phase deposition of the precursor of the active phase (molybdenum oxoanions in the present case) on an oxide support (i.e. alumina). In these conditions, the speciation of the surface hydroxyl groups (i.e. Al-OH for aluminum oxides) is a key element for a molecular scale understanding of active phase deposition since surface OH constitutes the adsorption sites for the metal to be deposited. In the present work, four different $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientations (i.e. A $11\bar{2}$, C (0001), M $1\bar{1}$ and R $1\bar{1}2$ planes) were used to investigate the reactivity of different types of OH groups toward Mo adsorption.

All adsorption experiments were performed at ambient temperature in aqueous solution, which implies that all α-alumina substrates are fully hydrated.

First, a quantitative evaluation of the adsorption capacity of each $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientations was carried out by immersing the $\alpha\text{-}Al_2O_3$ wafers in ammonium heptamolybdate solutions of various Mo concentrations from 10^{-1} M to 10^{-9} M (natural pH value). Mo surface concentration was determined with XPS after rinsing the wafers with water and after a calcination step at 450°C. This deposition mode is denoted equilibrium adsorption or selective adsorption in the literature[27] since only specifically adsorbed species will remain on the surface because the washing step removes loosely bound (non or physically adsorbed) species.

Molybdenum density was calculated for each model system based on the intensity of Mo3d and Al2p peaks in the XPS spectra. The surface molybdenum density as a function of the molybdenum concentration is shown in Figure 1 for the various α-alumina orientations (each data point is the average of at least 3 independent experiments).

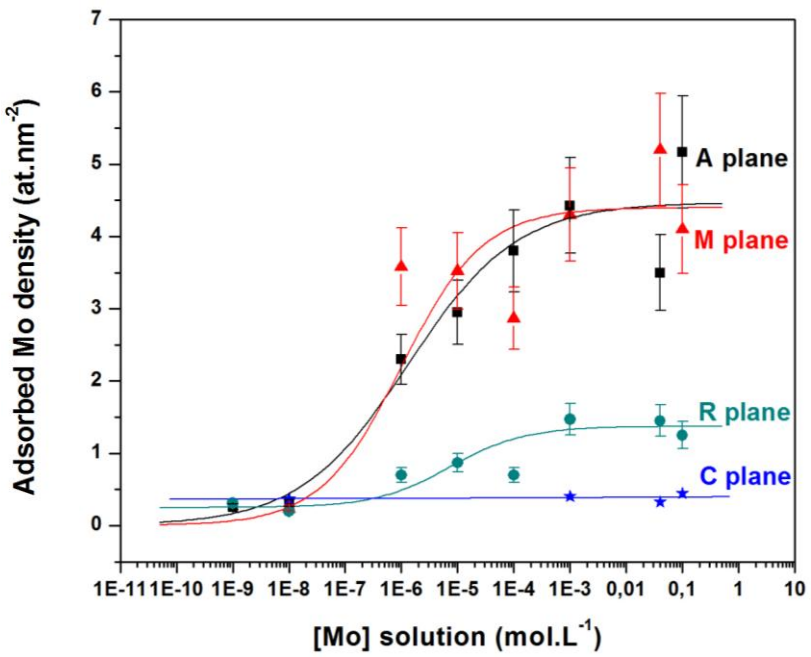


Figure 1. Surface molybdenum density determined by XPS measurements as a function of molybdenum concentration for the A ($\bar{2}$), C (0001), M ($\bar{}$) and R ($\bar{}$ 2), α-Al_2O_3 planes. Each data point represents an average of a minimum of 3 independent experiments and XPS measurements have been conducted after a calcination step (450°C). Lines are drawn as a guide for clarity. Abscissa in logarithmic scale.

Figure 1 shows that for all orientations, except for the C (0001) plane, there is an onset of Mo adsorption for a concentration of about 10^{-6} M and subsequently a saturation at about 10^{-3} M. However, the saturation in itself is highly depending on the $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientation. For both A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes, the Mo surface density reaches a maximum at about 4 at.nm^{-2}. This figure can be converted to a weight loading on a conventional powder $\gamma\text{-}Al_2O_3$ for comparison purposes. Considering a specific surface area of 200 m^2.g^{-1} for $\gamma\text{-}Al_2O_3$, a surface density of 4 at.nm^{-2} corresponds to a weight loading of 16 wt% MoO_3. It should be also noticed that this density is close to those obtained for equilibrium adsorption on γ- Al_2O_3 powder (about 4-5 at.nm^{-2} for an initial Mo concentration of 1 M^{-1}).[28] On the R $1\bar{1}2$ plane, the surface saturation is about 1 at.nm^{-2} (which can be converted to 4.6 wt% MoO_3/ γ-Al_2O_3), i.e. four times lower than for the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces.

The C (0001) plane is almost not reactive toward Mo adsorption at the pH of the experiments (pH = 5) since only less than 0.4 at.nm^{-2} were detected by XPS. The constant and negligible Mo adsorption in this latter case may be assigned to the presence of a weak fraction of reactive defects on the C (0001) surface.

These results underline the different Mo adsorption capacities for the various $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientations. To sum up, three different behaviors can be drawn from these experiments: i) a high surface reactivity (i.e. high Mo adsorption) for the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes, ii) a weak surface reactivity (i.e low Mo adsorption) for the R $1\bar{1}2$ plane and iii) a negligible surface reactivity (i.e. almost no Mo adsorption) for the C (0001) plane.

These data can be compared to the results obtained on polycrystalline $\alpha\text{-}Al_2O_3$ (specific surface area: 9 $m^2.g^{-1}$, obtained by calcination at 1100 °C of commercial γ- Al_2O_3 extrudates: specific surface area = 270 $m^2.g^{-1}$, pore size = 10 nm, pore volume = 0.7 $mL.g^{-1}$). Mo adsorption was conducted in the same way as for planar substrates (i.e. equilibrium adsorption) and the surface concentration was determined with ICP-AES. For a Mo concentration of 10^{-2} M, a surface Mo concentration of 2 $at.nm^{-2}$ was obtained which is significantly lower than the surface saturation on the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes (4 $at.nm^{-2}$) and closer to that on the R $1\bar{1}2$ plane (1 $at.nm^{-2}$). This result is in good agreement with the morphology of $\alpha\text{-}Al_2O_3$ nanoparticles since it has been reported in the literature[18,29] that the C (0001) and R $1\bar{1}2$ planes are the most predominant surfaces. Although, A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes are more reactive toward Mo adsorption, their contribution to the total surface area is low, explaining a notably lower Mo surface density on polycrystalline $\alpha\text{-}Al_2O_3$ than for planar A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ wafers.

The differences in reactivity among the various $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientations are confirmed by AFM images (Supplementary information – Figure S1 and Table 1) obtained on model systems prepared with a Mo concentration of 4.10^{-2} M, i.e. with a Mo surface concentration corresponding to the adsorption saturation (Figure 1). First, it has to be noted that all orientations show an identically smooth surface before Mo adsorption (Root Mean Square Surface Roughness expressed by the square root of the sum of the squares of the individual heights and depths from the mean line, i.e. R_{rms} of 0.10-0.15 ± 0.01 nm, Table 1). This surface roughness barely changes for the C(0001) plane before and after Mo adsorption (R_{rms} ~ 0.12 nm) while for the R $1\bar{1}2$ plane, the increase of surface roughness is more pronounced with Mo adsorption (from 0.15 nm for the bare surface to 0.22 nm after Mo adsorption) since much more molybdenum clusters homogeneously dispersed on the surface are discernible (Supporting Information). On A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes, a significant increase of surface roughness is observed up to 0.5 nm (Table 1) due to the presence of a high density of Mo oxide nanoparticles (Supporting Information Figure S1).

In line with the results of Mo adsorption, AFM images show that for the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ orientations molybdenum oxide nanoclusters nearly cover the whole surface while for the R $1\bar{1}2$ plane these species are more spread on the surface and almost absent for the C (0001) plane.

	C plane	**R plane**	**M plane**	**A plane**
Rrms (nm) before Mo adsorption	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.01
Rrms (nm) after Mo adsorption and calcination	0.12 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.54 ± 0.01

Table 1. Root Mean Square Roughness (Rrms) from AFM measurements of planar $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$ model catalysts calcined at 450 °C for 2h with various surface orientations. Samples were prepared by selective Mo adsorption with a 4.10^{-2} M Mo solution.

A molecular-scale investigation of Mo speciation on the model catalysts prepared on the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes after calcination was made possible by Grazing-Incidence X-ray Absorption Spectroscopy (GI-XAS). Detection of a small amount of adsorbates on planar model systems is facilitated in grazing-incidence geometry due to an enhancement of the fluorescence intensity in total reflection conditions.[30] Nevertheless, due to the low Mo content, only the XANES part of the absorption spectrum at the Mo K-edge of the most concentrated samples (A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes) was exploitable and collected. First, spectra of Mo reference compounds for which Mo adopts a six-fold coordination (ammonium heptamolybdate (noted AHM) and molybdenum trioxide (MoO_3)) or a four-fold coordination (sodium molybdate, Na_2MoO_4) were recorded as XANES fingerprints (Figure 2) since it is well known[31] that the pre-edge region (i.e. 1s to 4d transition at 20000-20010 eV) shows a distinct signature for octahedral and tetrahedral coordination.

The corresponding 1s to 4d transition is dipole-forbidden for centrosymmetric (octahedral) environments and will show a weak intensity while for tetrahedral geometry the pre-edge transition will become partially dipole allowed (and consequently more intense) through mixing between Mo 4d and 5p orbitals. Such a difference is clearly seen in Figure 2 where the pre-edge region for Na_2MoO_4 is visibly more intense than for AHM or MoO_3.

The pre-edge feature of the model catalysts obtained for Mo concentration of 4.10^{-2} M corresponding to the Mo saturation is clearly similar to the reference compounds with octahedral Mo coordination and a tetrahedral symmetry can be excluded for supported Mo nanoclusters.

Comparison of the edge region (above 20010 eV) confirms that the model systems show similar features with respect to polyoxo six-fold-coordinated molybdenum compounds (i.e. AHM and MoO_3). However, a detailed analysis of the XANES spectra reveals differences among the reference compounds. More precisely, AHM and the model catalysts present three successive maxima at about 20023, 20037 and 20053 eV whereas for MoO_3 the same three features are shifted to slightly higher energy (20027, 20039 and 20057 eV). It is also noticeable that the relative intensity of the three maxima for AHM and the model catalysts are comparable with a maximum intensity for the second feature at about 20037 eV. Conversely, for MoO_3 the first and the second maxima have similar relative intensity.

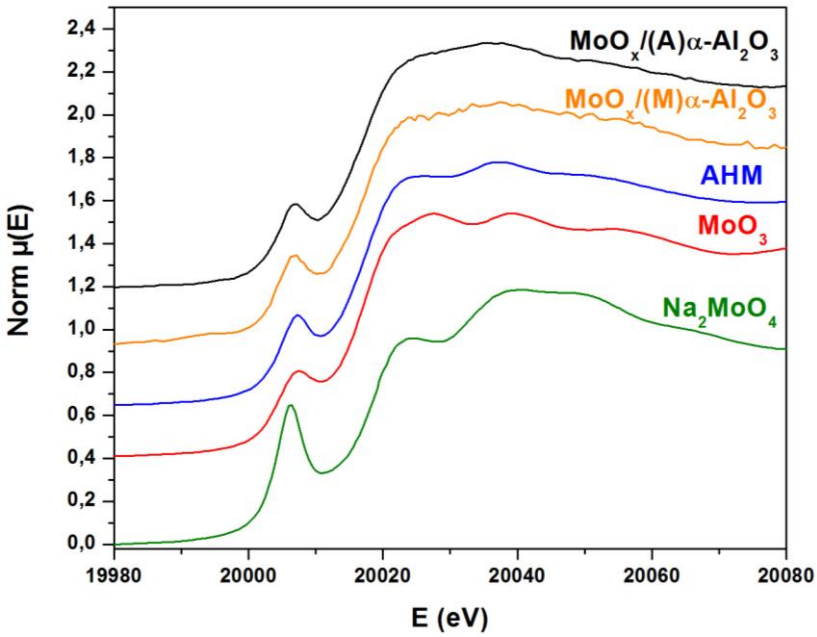


Figure 2. Mo K-edge XANES spectra of reference compounds and model Mo catalysts supported on the A ($\bar{2}$) and M ($\bar{}$) orientations of $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Samples were prepared by selective Mo adsorption with a 4.10^{-2} M Mo solution. (Norm μ(E): normalized absorption).

Tougerti et *al.*[31] have recently applied Multiple scattering (MS) simulation of the XANES region for various polyoxomolybdate compounds in order to apprehend more precisely the origin of these different features. As a matter of fact, there are several non-equivalent Mo positions in polyxomolybdate and each of these positions have a direct and distinct impact on the relative intensity of the different maxima observed at the edge. Therefore, Tougerti et *al.*[31] demonstrated that the XANES region can be used as very sensitive spectral fingerprint for closely related polyoxomolybdates. Figure 2 shows that the XANES region for Mo supported on A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientations are fully comparable both in terms of position and intensity, despite a lower signal to noise ratio for the M $1\ \bar{1}$ plane. It can thus be concluded that molybdenum speciation is similar on A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes, in line with a comparable reactivity of those two orientations as shown in Figure 2.

Moreover, the XANES features are also highly similar to those shown by the XANES region of AHM (with higher resolution for the latter) while MoO_3 shows a distinct spectrum with identical relative intensity for the first and second maxima. Hence, it can be concluded that Mo nanoclusters formed on the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations are structurally related to AHM (with edge-shared octahedra) albeit with a lower organization explaining the broader and less defined peaks in the XANES region.

2. Surface hydroxyl groups

Rationalization of the individual reactivity of each $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientation requires a comprehensive description of the various surface hydroxyl groups on all alumina planes. As mentioned before, the surface structure of the C (0001) and R $1\bar{1}2$ planes have been extensively studied (both theoretically and experimentally) in the presence of water in the literature.[9,19] For the C (0001) plane, experimental and theoretical data show that the surface is terminated with bridging oxygen atoms bound to two aluminum atoms in octahedral symmetry (i.e. $Al_{6c}\text{-}\mu_2\text{-}OH$). As for the R $1\bar{1}2$ plane, the situation is less straightforward since different surface OH groups have been considered (i.e. $Al_{6c}\text{-}\mu_n\text{-}OH$ with n = 1, 2 or 3 or $Al_{4c}\text{-}\mu_1\text{-}OH$) and there is no consensus up to now with three distinct proposed models (see Bara et *al*.[9] for a review). The surface structure of the two other orientations A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ have only been scarcely described. High-resolution specular X-ray reflectivity on the A $11\bar{2}$ plane[26] suggest the existence of $Al_{6c}\text{-}\mu_n\text{-}OH$ groups with n = 1, 2 or 3 but no data have been reported on the surface OH speciation on the M $1\ \bar{1}$ plane to the best of our knowledge.

Therefore, in order to gain a deeper insight into the surface structure of the different Al_2O_3 orientations, the hydration of the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces has been studied theoretically in this work by DFT calculations. The dehydrated surfaces were obtained by cleaving the α-alumina bulk model (experimental hexagonal unit cell with a=4.76 Å and c=12.99 Å)[32] along the (110) and and (100) crystallographic direction, respectively (see Experimental section and Supporting Information, Fig. S2).

In order to take into account the fact that molybdenum adsorption experiments were conducted in aqueous solutions, only fully hydrated surfaces were considered, and the water partial pressure was chosen equal to 1 atm in the thermodynamic calculations. Our goal was not to perform a full study of the surface hydration (beyond the scope of the present paper) but to obtain a realistic surface termination of the hydrated A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces.

The maximum hydroxyl coverage is obtained once all surface aluminum atoms recover an octahedral coordination similar to their coordination in the bulk of α-alumina. Additional water molecules could only be added to the surface through hydrogen bonding with the surface hydroxyl groups.

The maximum hydroxyl coverage is found to be 19.4 $OH.nm^{-2}$ for the M $1\ \bar{1}$ termination (6 water molecules per elementary cell) and 16.8 $OH.nm^{-2}$ for the A $11\bar{2}$ termination (3 water molecules per elementary cell, or 9 in the simulation box). Table 2 gives the surface energies calculated for the dehydrated and hydrated M $1\ \bar{1}$ and A $11\bar{2}$ surfaces at room temperature (at which adsorption experiments are performed) and at 100 °C (water boiling point). The hydration of the surface strongly stabilizes the surfaces, and the A $11\bar{2}$ surface appears slightly more stable than the M $1\ \bar{1}$ surface, although their surface energies are rather close. The surface energies of both surfaces are in the range 400 – 800 $mJ.m^{-2}$, such values are in the range of boehmite γ-AlOOH surface energies in water (from 465 to 825 $mJ.m^{-2}$),[33] indicating that the hydrated α-alumina surface models presented in this work are representative of water / alumina interfaces.

		θ $OH.nm^{-2}$)	Γ at R.T. ($mJ.m^{-2}$)	Γ at 100 °C ($mJ.m^{-2}$)
M $\bar{\ }$ plane	Dehydrated	0.0	2020	2020
	Hydrated	19.4	554	790
A $\bar{\ }$ plane	Dehydrated	0.0	1870	1870
	Hydrated	16.8	460	660

Table 2. DFT-calculated surface energies for the dehydrated and highly hydrated A ($\bar{2}$) and M ($\bar{\ }$) facets of α-alumina.

Figure 3 shows the most stable surface structure for the hydrated M $1\ \bar{1}$ surface (19.4 $OH.nm^{-2}$). The aluminum atoms that were tetra-coordinated in the dehydrated state (Al_{4c}, see Supporting Information) are hexa-coordinated (Al_{6c}) after hydration since the two oxygen vacancies per aluminum atom are filled by coordination of two hydroxyl fragments.

Although the elementary cell contains 4 aluminum atoms, and thus 8 potential vacancies, two water molecules can be adsorbed by bridging two aluminum atoms ($Al_{4c}(1)/Al_{4c}(2)$ and $Al_{4c}(3)/Al_{4c}(4)$), so that only 6 water molecules at most can be adsorbed by this surface. Water mainly dissociates on the surface to form OH^- and H^+ moiety and various kinds of hydroxyl groups result from this dissociative adsorption:

- μ_1-OH(1), (2) and (3): formed by adsorption of an OH^- moiety on $Al_{4c}(2)$, $Al_{4c}(3)$ and $Al_{4c}(4)$;
- μ_2-OH(1) and (2): formed by coordination of an OH^- moiety bridging $Al_{4c}(1)$ and $Al_{4c}(2)$ or $Al_{4c}(3)$ and $Al_{4c}(4)$ surface sites;
- μ_2-OH(3) and (4): formed by adsorption of an H^+ moiety on μ_2-O(1) or μ_2-O(3) surface oxygen atoms;
- μ_3-OH(2): formed by the adsorption of an H^+ moiety on μ_3-O(1) and μ_3-O(2) surface oxygen atoms;
- μ_3-OH(1) and (3): made by adsorption of an H^+ moiety on the μ_2-O(2) and μ_2-O(4) surface oxygen atoms, which then form an additional bond to a subsurface aluminum atom upon hydration.

Water is also adsorb associatively on this surface (see μ_1-OH_2 on $Al_{6c}(1)$). Alternatively, this water molecule can dissociate into one μ_1-OH and one μ_3-OH, this latter form being slightly less favorable (less than 5 $kJ.mol^{-1}$).

Figure 4 shows the most stable surface structure for the hydrated A $11\bar{2}$ surface (16.8 $OH.nm^{-2}$). In this case, the aluminum atoms are originally penta-coordinated (Al_{5c}), and thus have only one vacancy per aluminum atom that can be filled by an hydroxyl fragment in order to recover an octahedral geometry. However, similarly to the M surface, one hydroxyl fragment can bridge two aluminum atoms ($Al_{4c}(3)/Al_{4c}(4)$), and thus only 3 water molecules per elementary cell can be accommodated by this surface. For the most stable optimized surface structure, the following hydroxyl groups are obtained:

- μ_1-OH(1) and (2): formed by the adsorption of an OH^- moiety on $Al_{5c}(1)$ and $Al_{5c}(2)$;
- μ_2-OH(1): formed by the coordination of an OH^- on both $Al_{5c}(3)$ and $Al_{5c}(4)$;
- μ_2-OH(2): formed by adsorption of a proton on μ_2-O surface atoms;
- μ_3-OH(1) and (2): formed by adsorption of a proton on μ_3-O(1) and μ_3-O(2) surface oxygen atoms;

This optimized structure and hydroxyl types distribution are in good agreement with the recent proposal by Catalano et *al*.[26]

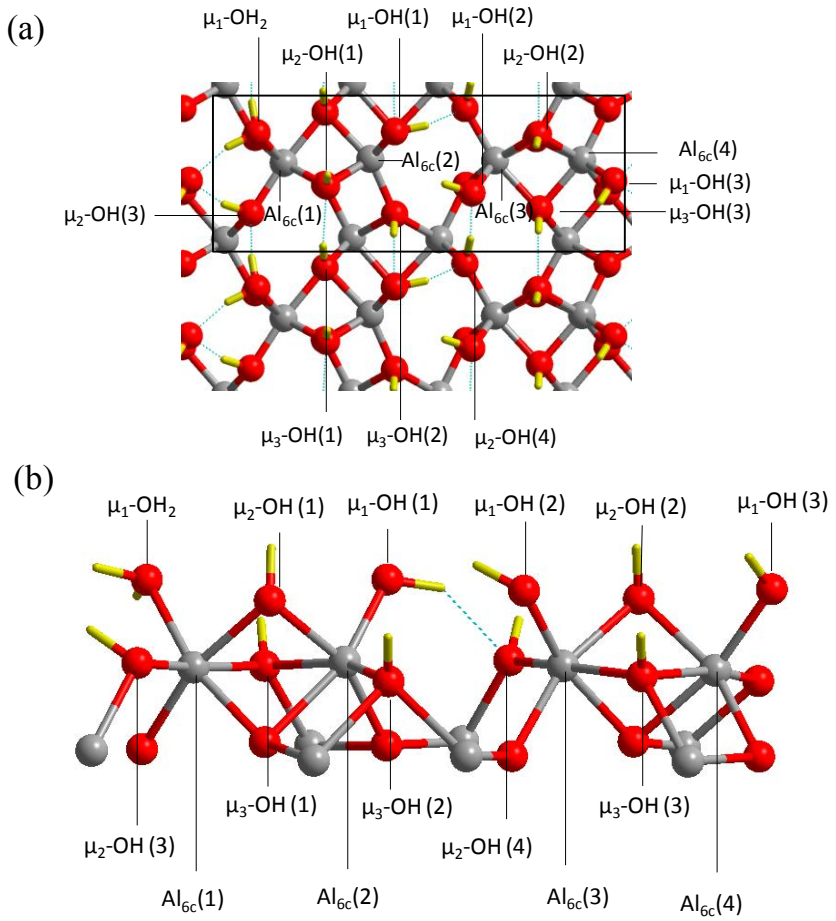


Figure 3. DFT-optimized surface structure of the fully hydrated M (¯) surface (19.4 OH.nm^{-2}) of α-alumina (a) top view (b) side view. The box delimits the simulation box. Grey : aluminum atom, red: oxygen atom, yellow: hydrogen atom.

DFT calculations of hydrated A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces reveal that both orientations have a similar speciation of surface OH groups which is in good agreement with their close reactivity toward Mo adsorption (Figure 1). Both surfaces contain indeed surface octahedral aluminum atoms only and exhibit a combination of μ_1-OH and bridging μ_2-OH and μ_3-OH surface groups. The relative amount of these different hydroxyls will be discussed below.

The detailed description of surface OH speciation on the various α-alumina orientations can then be used to analyze the surface charge of the different planes which can be seen as a decisive descriptor for explaining the Mo sorption dissimilarities observed on
Figure .

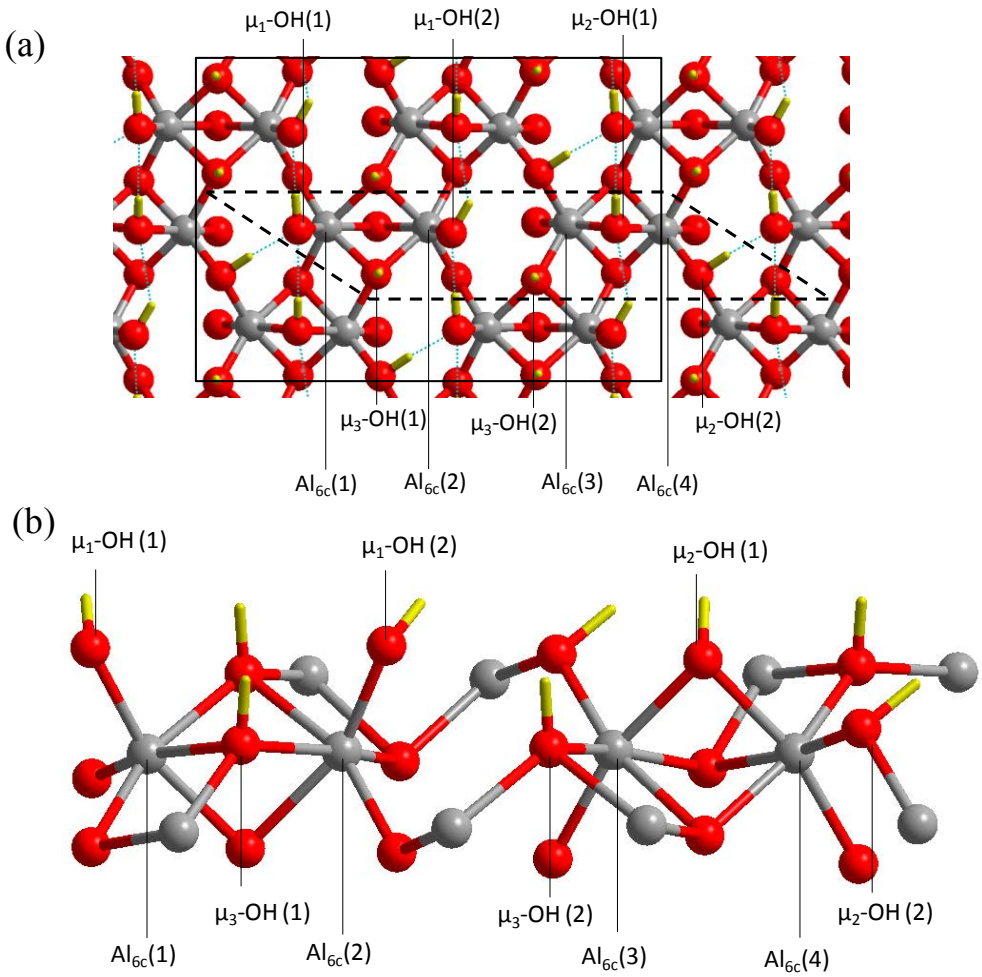


Figure 4. DFT-optimized surface structure of the fully hydrated A($\bar{2}$) surface (16.8 OH.nm^{-2}) of the α-alumina (a) top view (b) side view. The plain box delimits the simulation box and the dotted box the surface elementary cell. Grey: aluminum atom, red: oxygen atom, yellow: hydrogen atom. The coordination of aluminum atoms (Al_{5c}) refers to the coordination state before hydroxylation as shown in Fig. S2 (supplementary information).

3. Role of hydroxyl groups toward adsorption: PZC

The adsorption mode of Mo polyoxoanion at the oxide/water interface is usually considered to be mainly electrostatic.[34–36] Hence, starting from a polymeric anionic Mo precursor (heptamolybdate anion) metal adsorption will be favored on a positively charged surface, i.e. below the Point of Zero Charge (PZC). Therefore a rational understanding of Mo adsorption requires a comprehensive knowledge of the surface charge and PZC of the various surface planes investigated in the present work.

It is important to mention that the following discussion is restricted to the surface charge developed in the plane of the surface hydroxyl group (i.e. the surface potential) and consequently to the PZC which corresponds to a zero net surface charge (i.e. an equal number of positively and negatively charged surface OH sites).

Therefore, we leave aside all considerations on the zeta potential (and IsoElectric Point, IEP which is the pH where the zeta potential is zero) which is defined as the electrical potential at the shear plane (i.e. at some distance from the surface) determined, for example, by streaming potential. As a matter of fact, a long-lasting and unresolved debate exists on the discrepancy between PZC and IEP values for planar alumina wafers[37,38] but this discussion is beyond the scope of this work.

Determination of the surface charge and the associated PZC can derive from the MUSIC model[39] considering the pK_a of the various surface hydroxyl groups associated with the experimental and/or theoretical surface structure models for the various $\alpha\text{-}Al_2O_3$ orientations.[40] Validation of this approach can also be obtained with SFG spectroscopy[41] since this technique yields vibrational spectra in the OH region (surface hydroxyls and interfacial water) that will be highly dependent on the surface potential imposed by protonation/deprotonation of surface hydroxyls.[37] The surface charge of the C (0001) plane at the oxide/water interface will be first considered since this surface has been extensively studied in the literature. It has been demonstrated that the surface is terminated by doubly coordinated oxygen atoms bound to octahedral aluminum atoms only.[20,21,42] The MUSIC model predict that this type of surface group ($Al_{6c}\text{-}\mu_2\text{-}OH$) will have a low protonation and high deprotonation pK_a (0 and 11.9 respectively) meaning that doubly coordinated OH should be neutral over a large pH range[37,39,43] and a more or less zero electrostatic surface potential is predicted between pH 3 and 9.[38] This situation is schematically represented on Scheme 1. SFG data are in good agreement with the MUSIC model since the amplitude of the "ice-like" water band of the SFG spectra i.e. dependent on the surface potential is minimal and consequently parallel to the surface potential between pH 4 and 8.[38,41] A resulting PZC of 6.3 can be extracted from SFG data[41] which is also in good agreement with half the sum of the pK_a.

	OH surface density (at.nm^{-2})			
	R facet Catalano termination	**R facet Tougerti termination**	**A facet**	**M facet**
$Al_{4c}\text{-}\mu_1\text{-}OH$	0	8	0	0
$Al_{6c}\text{-}\mu_1\text{-}OH$	8	0	5.6	4.9 (6.5)
$Al_{6c}\text{-}\mu_2\text{-}OH$	0	0	5.6	6.5 (6.5)
$Al_{6c}\text{-}\mu_3\text{-}OH$	8	0	5.6	4.9 (6.5)

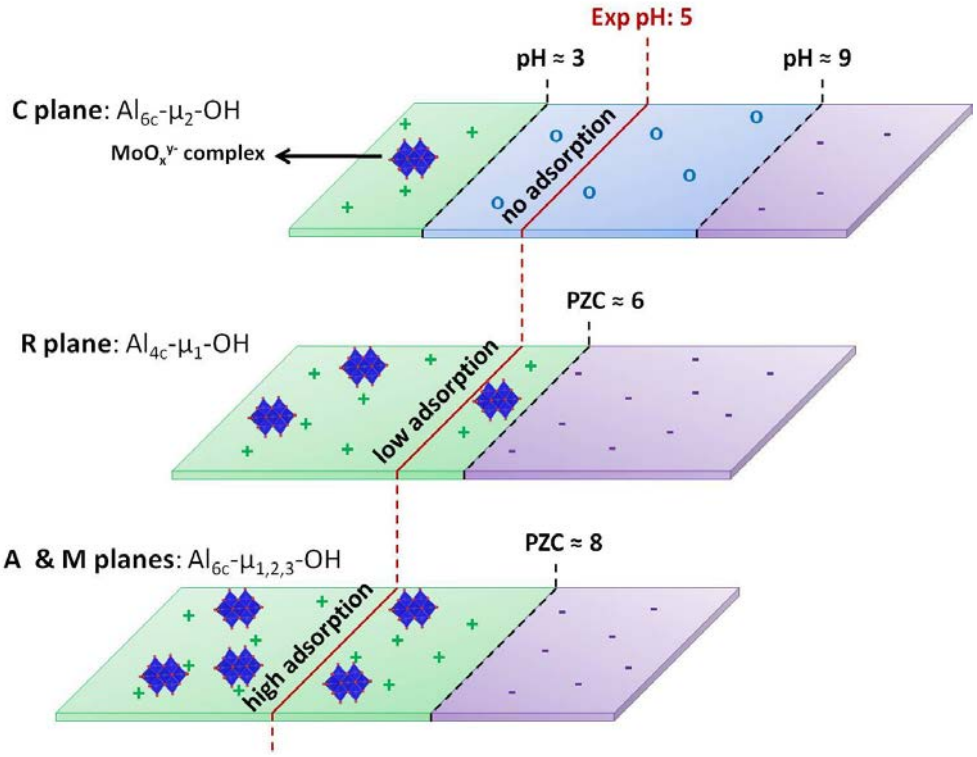
Table 3. Quantification of the different surface hydroxyl groups for the A($\bar{2}$) and M($\bar{}$) planes based on DFT calculations reported in this work and for the R($\bar{}$ 2) plane, based on Tougerti et al.[19] theoretical work and on Catalano et al.,*[25] experimental works. For the M ($\bar{}$) plane, the numbers in brackets are related to the nearly iso-energetic surface model in which the water molecule is dissociated into one μ_1-OH group and one μ_3-OH group.*

The situation for the R $1\bar{1}2$ plane is less straightforward since several surface models have been proposed in the literature. A detailed discussion is available in the work of Tougerti et *al.*[19] but the main points are summarized hereafter. The surface structure proposed by Trainor et *al.*[22] involves three types of hydroxyl groups: Al_{6c}-μ_1-OH, Al_{6c}-μ_2-OH and Al_{6c}-μ_3-OH while Catalano et *al.*[25] suggested an alternative surface termination with the absence of doubly coordinated OH. However, this second proposal should result in an identical surface charging behavior since it was shown above that Al_{6c}-μ_2-OH are neutral over a large pH range implying that only mono and tri-coordinated OH groups contribute to the surface charge. Based on surface acidity constants determined by the MUSIC model[39,43–45] (Al_{6c}-μ_1-OH^{2+}: pK_a = 9.9 and Al_{6c}-μ_3-OH: pK_a = 5.9) a PZC of about 8 can be predicted for the R $1\bar{1}2$ plane (half the sum of the two pK_as) considering that the surface is terminated by an equal number of both types of surface functional groups (Table 3).[38,40] However, a lower PZC of 6.7 was deduced from SFG data.[46] Moreover, Tougerti et *al.*[19] proposed an alternative R $1\bar{1}2$ surface structure based on ab initio calculations. In this latter case, only singly-coordinated surface OH on tetrahedral aluminum atoms (Al_{4c}-μ_1-OH, Table 3) are present on the surface with different surface acidity constants depending on the authors: the MUSIC model[43] predicts a pK_a of 5 while Contescu et *al.*[47] proposed a pKa of 6.7. Hence, a PZC of 5.5 or 7.2 respectively[19] can be deduced from these pK_as which is in the range of the experimental PZC obtained from SFG (i.e. 6.7)[46] and that deduced from the adsorption isotherm of ammonium heptamolybdate (i.e. about 5.5-6).[19] There is clearly a slight variation of PZC values among the different sources but all data extracted from SFG, the MUSIC model applied to Al_{4c}-μ_1-OH surface sites and Mo adsorption isotherm converge to an average PZC of about 6 for the R $1\bar{1}2$ plane (Scheme 1). This figure is significantly lower than that deduced from the surface structures of Trainor et *al.*[22] and Catalano et *al.*[25] for a R $1\bar{1}2$ plane terminated with six-fold coordinated aluminum atoms.

DFT calculations reported above for fully hydrated A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ orientations have shown that both planes expose singly, doubly and triply-coordinated OH groups bound to octahedral aluminum atoms. The surface density of each surface species is reported in Table 3 which shows that there is an identical number of singly and triply coordinated surface OH groups for both A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes.

As discussed above for the R $1\bar{1}2$ plane considering the termination favored by Catalano et al.[25], the MUSIC model predicts a PZC of about 8 for a surface terminated by an equal number of Al6c-μ1-OH and Al6c-μ3-OH surface groups.[38,40] SFG data on the A $11\bar{2}$ plane[48] suggests a lower PZC (i.e. 6.7) that is identical to that determined for the R $1\bar{1}2$ plane.

However, SFG data for the A $11\bar{2}$ plane are less conclusive since the evolution of the amplitude of the two bands assigned to interfacial water molecules (3180 and 3450 cm-1) are not parallel while an identical response toward the surface charge would be expected. Hence, the MUSIC-derived PZC for the A $11\bar{2}$ plane will be considered as a more reliable value in this case (Scheme 1). No spectroscopic data are available for the M $1\ \bar{1}$ plane to the best of our knowledge but taking into account the close structural similarity between the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ plane, an identical PZC will be considered for both orientations.



Scheme 1. Schematic view of the surface charge for the C (0001), R ($\bar{\ }$ 2), A ($\bar{2}$) and M ($\bar{\ }$) planes as a function of pH. See text for a discussion on the PZC for each surface orientation. Red line indicates the experimental pH used for equilibrium adsorption of Mo. Blue polyhedra are a schematic representation of the adsorption of Mo polyoxoanion.

The different PZC determined for each $\alpha\text{–}Al_2O_3$ surface orientations can explain the individual reactivity of each surface (Figure 1). At the natural pH of the Mo solution (i.e. pH 5), A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes are more positively charged (PZC ≈ 8) and thus adsorb more Mo oxoanions as compared to the R $1\bar{1}\,2$ plane (PZC around 6).

As for the C (0001) plane, bi-coordinated OH should be neutral and thus, unreactive toward metal adsorption in a large pH range. The inertness of the basal C(0001) plane is in line with several studies devoted to the adsorption of different cations in aqueous phase on this surface.

For example, Bargar et *al.*[49,50] have shown that $Al_{6c}\text{-}\mu_2\text{-}OH$ sites favor only a weak outer sphere adsorption of Pb^{II} via hydrogen bonding. Similarly, no Ni^{II} uptake on the C (0001) plane has been found after adsorption of nickel-ethylenediamine complex at neutral pH.[51] Thus, differences in the surface electrostatic behavior among different planes can well explain the higher reactivity toward Mo adsorption of A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ orientations as depicted in Scheme 1.

It also has to be emphasized that the surface OH density on each plane is in agreement with the individual surface reactivity toward Mo species adsorption. Taking into account the surface density of reactive surface OH (i.e. leaving aside neutral $Al_{6c}\text{-}\mu_2\text{-}OH$), A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes exhibit a higher surface OH density (11 and 10 $OH.nm^{-2}$ respectively) than for the R $1\bar{1}2$ plane (8 $OH.nm^{-2}$). Hence, the higher Mo adsorption on the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ surfaces is explained both by the higher density of anchoring sites (surface OH) and by their higher protonation degree due to a high PZC.

It has been shown above that the individual reactivity of specific surface OH groups involved during metal complex adsorption can be studied through the use of planar model catalysts. Next, the sulfidation of the same model catalysts has been performed in order to investigate the role of the oxide support toward the structure of the catalytically active sulfide phase.

4. Support influence on sulfidation

Sulfidation of the calcined model catalysts was performed in gas phase (15% H_2S/H_2) at different temperature from 100 to 450 °C for A $11\bar{2}$ M $1\bar{1}$ and R $1\bar{1}2$ orientations. Supported Mo catalysts on the C (0001) plane were not sulfided since the amount of adsorbed molybdenum was found to be negligible (Figure 1). As for the A $11\bar{2}$ M $1\bar{1}$ and R $1\bar{1}2$ planes, sulfidation was conducted on samples prepared with a 4.10^{-2} M Mo solution, corresponding to the adsorption saturation found in Figure 1: about 4 $at.nm^{-2}$ for the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes and 1 $at.nm^{-2}$ for the R $1\bar{1}2$ plane. Activated model systems were analyzed by XPS and decomposition of Mo_{3d}, S_{2s} and S_{2p} peaks was carried out following the comprehensive work of Gandubert et *al.*[52] considering that molybdenum can be present in the form of three different species: i) molybdenum oxide (MoO_x), ii) molybdenum oxysulfide species (MoO_xS_y) and iii) molybdenum disulfide (MoS_2).

As an example, Figure 5 shows the deconvolution of the XPS spectra for model catalysts sulfided at 450 °C (see Supporting Information for S2p decomposition – Figure S3).

The Binding Energies (BE) of $Mo3d_{5/2}$ and $S2p3_{/2}$ contributions as well as the relative intensities (%) of the different molybdenum and sulfur species are reported in Table 4 and Table 5.

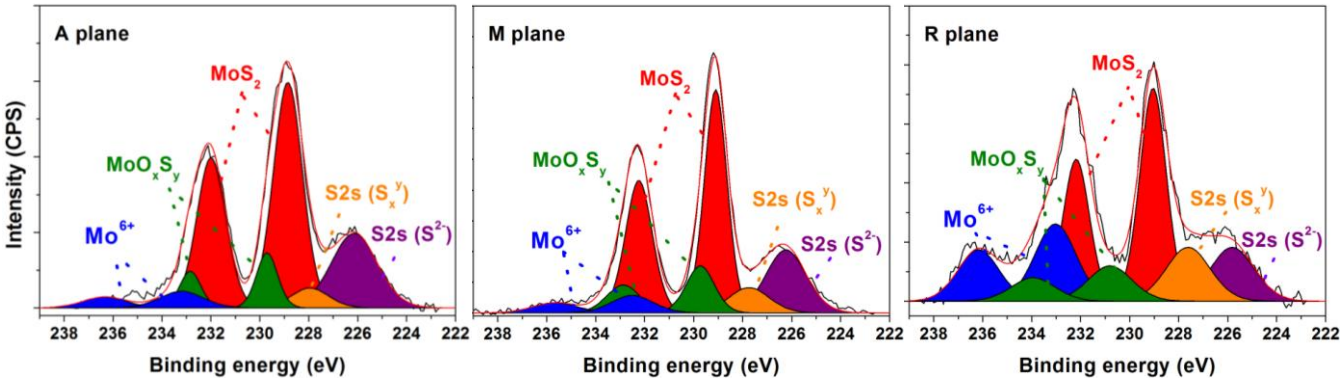


Figure 5. Decomposition of Mo_{3d} and S_{2s} XPS peaks for model catalysts sulfided at 450 °C for 2h, supported on A ($\bar{2}$), M ($\bar{\ }$) and R ($\bar{\ }2$) α-alumina single crystal substrates.

$Mo3d_{5/2}$ contributions at 229, 230 and 233 eV are assigned to molybdenum disulfide, molybdenum oxysulfide and molybdenum oxide respectively, in good agreement with literature data.[52] The S2p signal is made of two different contributions (that are also visible on the S2s photopeak). The low binding energy peak (162 ± 0.1 eV) is assigned to S^{2-} species involved in the MoS_2 sulfide phase.[53] The second peak at higher binding energy (163.7 ± 0.1 eV) has been assigned to various species in the literature: oxysulfide compounds,[53] S_2^{2-} bridging ligands[54,55] or SH species.[56–58] It is thus denoted as S_x^y in Table 5.The main difference among each surface orientation at 450 °C arises from the relative contribution of the molybdenum sulfide phase (i.e. sulfidation ratio from the Mo3d or S2p contributions) which is more than 1.5 times higher for the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations with respect to the R $1\bar{1}\ 2$ plane (Table 4). Conversely, the oxysulfide (MoO_xS_y) contribution is minimal and similar for all model catalysts.

	MoS_2		**MoO_xS_y**		**MoO_x**	
	B.E (eV)	**%**	**B.E (eV)**	**%**	**B.E (eV)**	**%**
MoS_2/(**A**) α-Al_2O_3	228.9	78	229.7	13	233.2	9
MoS_2/(**M**) α-Al_2O_3	229.1	87	230.1	8	233.2	5
MoS_2/(**R**) α-Al_2O_3	229.0	60	230.8	7	233.0	33

Table 4 : Binding energies (eV) and relative contribution (%) of the the $Mo3d_{5/2}$ *peak measured by XPS for model catalysts supported on A ($\bar{2}$), M ($\bar{\ }$) and R ($\bar{\ }2$) planes and sulfided at 450 °C.*

	S^{2-}		S_x^y	
	B.E (eV)	**%**	**B.E (eV)**	**%**
MoS_2/(**A**) $\alpha\text{-}Al_2O_3$	161.9	82	163.7	18
MoS_2/(**M**) $\alpha\text{-}Al_2O_3$	162.0	87	163.7	13
MoS_2/(**R**) $\alpha\text{-}Al_2O_3$	162.0	57	163.8	43

Table 5 : Binding energies (eV) and relative contribution (%) of the $S2p_{3/2}$ peak measured by XPS for model catalysts supported on A ($\bar{2}$), M ($\bar{\ }$) and R ($\bar{\ }$ 2) planes and sulfided at 450 °C.

XPS analysis was then conducted on the model systems after sulfidation at different temperatures in order to follow the evolution of the sulfidation ratio on each surface orientation (Figure 6). As expected, the MoS_2 ratio increases with an increase in the sulfidation temperature. The relative contribution of MoS_2 is distinctly higher for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations as compared to the R $1\bar{1}2$ plane which shows that there is a clear surface-dependence of this sulfidation degree.

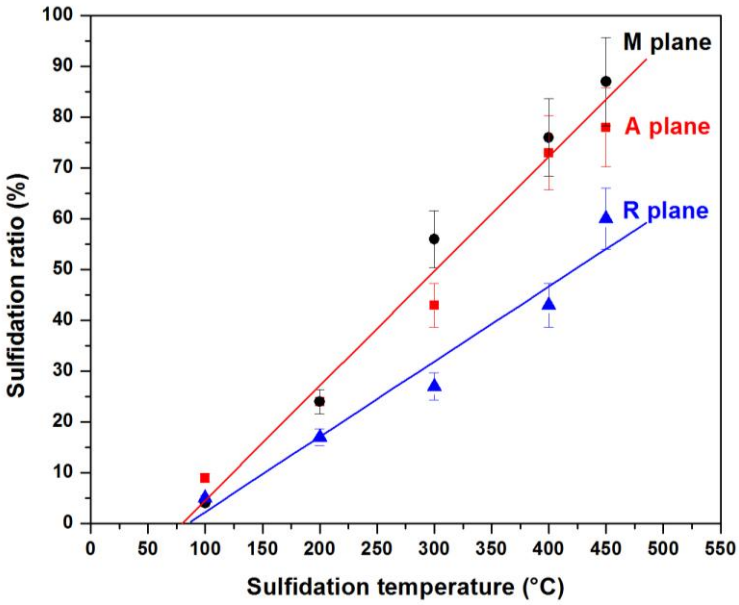


Figure 6 : Sulfidation ratio for model catalysts supported on A ($\bar{2}$) and M ($\bar{\ }$) and R ($\bar{\ }$ 2) α alumina single crystals as a function of sulfidation temperature. Samples were prepared by selective Mo adsorption with a 4.10^{-2} M Mo solution.

Dispersion of molybdenum species based on the Mo3d to Al2p ratio from XPS has also been followed with temperature in order to check for a potential aggregation of molybdenum particles (Figure 7). It is shown that the Mo dispersion remains constant over all the temperature range for the three different surfaces. A slight decrease is only observed at 450 °C for the A $11\bar{2}$ and R $1\bar{1}2$ planes but it does not indicate a significative change in molybdenum dispersion on the surface.

These results point out that no aggregation takes place during sulfidation whatever the surface and temperature considered. Hence, the differences observed in the evolution of the sulfidation ratio with temperature for the different surfaces (Figure 6) cannot be due to sintering of Mo particles.

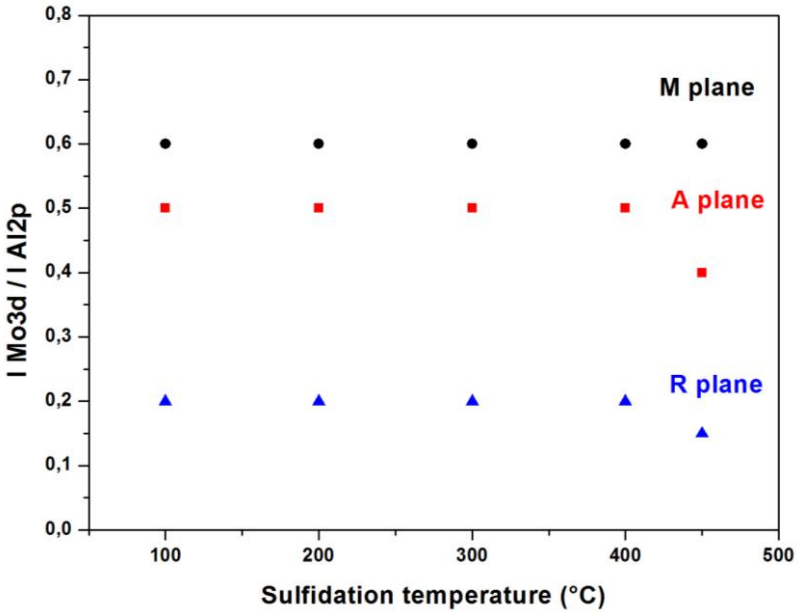


Figure 7. Dispersion (I(Mo3d)/I(Al2p) from XPS) of model catalysts supported on A ($\bar{2}$), M ($\bar{\ }$) and R ($\bar{\ }$ 2) α alumina single crystals as a function of sulfidation temperature. Samples were prepared by adsorption of a 4.10^{-2} M Mo solution, calcination at 450 °C and sulfidation.

AFM images obtained on the sulfided samples (Figure 8) are in full agreement with the evaluation of the particle density from XPS data (Figure 7) and with AFM images obtained on the model catalysts in the oxide state (see supporting information – Figure S1). The density of Mo particles is noticeably higher on A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations as compared to the R $1\bar{1}2$ plane. This conclusion is also confirmed by examining the cross section (white line in Figure 8) that shows a similar particle density on A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes. Surface roughness is also higher for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes (0.54 and 0.49 nm, respectively) as compared to the R $1\bar{1}2$ plane (0.33 nm). A slight difference is also observed for the height of the Mo particles with a higher average height for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces (1.5-2 nm) with respect to the R $1\bar{1}2$ plane (0.5-1 nm).

A higher stacking of MoS_2 slabs for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces can explain this difference and will be discussed later, with TEM analysis. An evaluation of MoS_2 slab size has also been performed using the Gwyddion software[59] considering a round shape for all particles.

An average diameter around 5.3 nm is found for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces while a lower diameter of 3.4 nm is obtained for the R $1\bar{1}\ 2$ plane. However, due to limited resolution, AFM images do not reveal significant dissimilarities in MoS_2 morphology, (*i.e.* triangular to hexagonal shape)[60] among the three oxide support facets.

In order to confirm a support effect on the slab size and stacking revealed by AFM, TEM was used for model catalysts activated at the highest sulfidation temperature (450 °C).

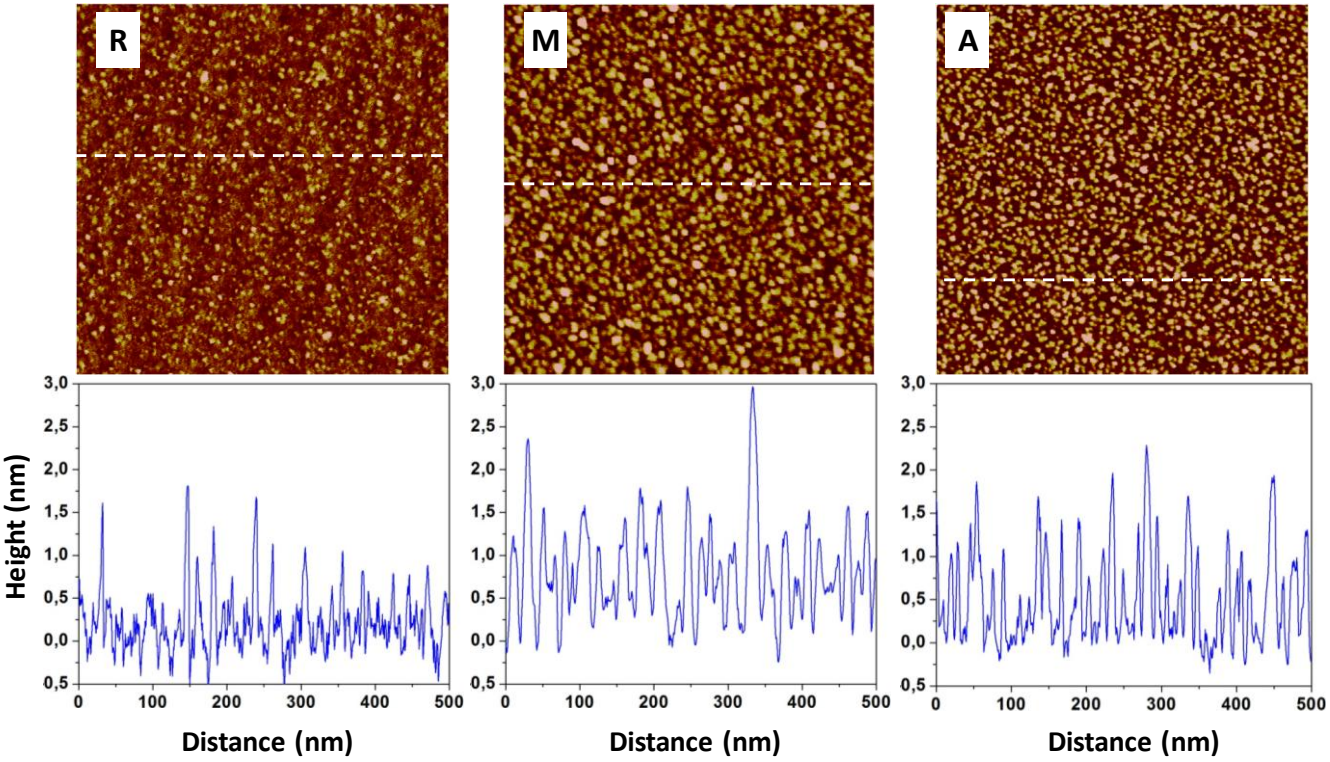


Figure 8. Representative AFM images (500 x 500 nm^2, peak force tapping mode in air, z-scale 3.5 nm) recorded on MoS_2 supported on on A ($\bar{2}$), M ($\bar{}$) and R ($\bar{}$ 2) α alumina single crystals. Samples were prepared by a selective adsorption of a 4.10^{-2} M Mo solution, calcination at 450 °C and sulfidation at 450 °C for 2h. Cross-sections were taken at the position indicated by the white dash lines on the images.

Typical TEM images of supported MoS_2 nanostructures[61] are shown on Figure 9 where MoS_2 slabs are visible in side projection (parallel to the electron beam). A higher density of MoS_2 particles is visible for the M $1\ \bar{1}$ plane with respect to the R $1\bar{1}\ 2$ plane in line with AFM results. Size distributions determined from the corresponding TEM images are presented in Figure 10. The distribution is distinctly shifted toward smaller particles (i.e. 2 nm) for the R $1\bar{1}\ 2$ plane.

The average size of MoS_2 slabs supported on the R $1\bar{1}\ 2$ plane is 2.8 ± 0.1 nm whereas the mean size on A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations is 4.0 ± 0.1 nm.

Moreover, the stacking distribution (Figure 11) displays a slightly higher stacking degree for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations (i.e. 1.3 compare to 1.1 for the R $1\bar{1}\ 2$ plane). These TEM observations are in good agreement with AFM data showing a larger slab size and height (i.e stacking if one considers a basal bonding for MoS_2 nanoclusters) for A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces.

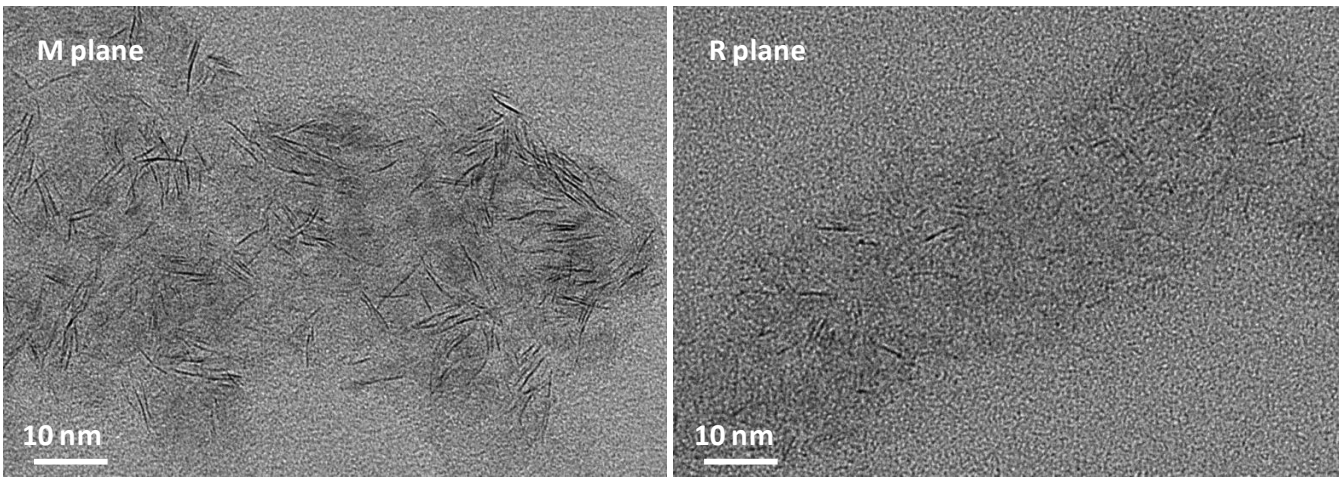


Figure 9. Typical TEM images of model catalysts supported on M ($\bar{}$) and R ($\bar{}$ 2) facets sulfided at 450 °C in H_2S/H_2 (after scratching of the substrates)

The different results (XPS, AFM, TEM) obtained on the sulfided model systems converge to show that two distinct behaviors are observed depending on the surface orientation. A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ surfaces show very similar characteristics with a high sulfidation degree of 78 and 87 %, respectively, at 450 °C (XPS), similar MoS_2 slab length (slightly above 4 nm) and stacking and identical molybdenum density (4 at.nm^{-2}). Conversely, the R $1\bar{1}\ 2$ plane shows a significantly lower sulfidation degree (60 % at 450 °C) and shorter MoS_2 slabs (below 3 nm) with a slightly lower stacking. These results demonstrate a clear surface-dependent effect for the speciation of the molybdenum sulfide nanostructure (size and sulfidation ratio).

The differences in sulfidation ratio may find two origins as shown in the seminal paper by Scheffer et *al.*[62]: the dispersion of the oxide Mo nanophase or its interaction with the support. Scheffer et *al.*[62] demonstrated that for poorly dispersed, large MoO_3 particles, sulfidation may be limited by mass-transfer of H_2S in the sulfidation layer formed around the oxide core. Conversely, for highly dispersed particles, no mass-transfer limitations are existing and the sulfidation rate is mainly governed by metal-support interactions. As a matter of fact, it is well known that Mo-O-Al bonds are broken during sulfidation leading to a substitution of oxygen with sulfur atoms.

Hence, the strength of interaction between the active phase and the support via covalent Mo-O-Al linkage plays a fundamental role in the transformation of the oxide phase toward the sulfide phase. The higher the interaction strength, the lower the sulfidation rate will be. Sakashita[63] confirmed this point by studying Mo catalysts supported on γ–alumina thin films with various surface orientations. The Mo sulfidation degree was decreasing in the following order (110) > (100) > (111).

This ranking was tentatively explained by a low oxygen density on the (110) plane and hence by a low number of Mo-O-Al bonds promoting a high degree of sulfidation while a larger number of Mo-O-Al bonds are formed on the (111) plane explaining a lower sulfidation ratio.

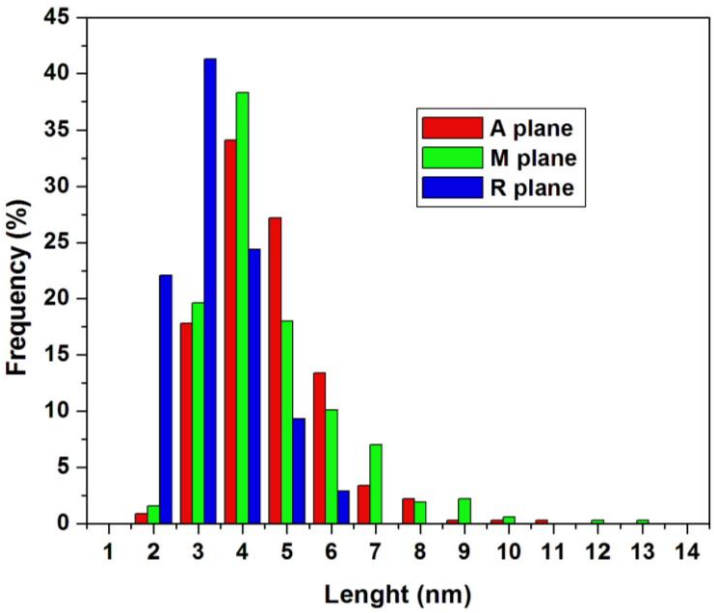


Figure 10. MoS_2 size distribution for model catalysts supported on A ($\bar{2}$), M ($\bar{}$) and R ($\bar{}$ 2) α alumina single crystal.

In the present case, both AFM and TEM show that the size of MoS_2 nanoslabs on A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ and R $1\bar{1}\,2$ planes are in the same range with an average height of about 0.5 to 1.5 nm (AFM) and a length of around 3-4 nm (TEM) with a slightly lower length for the R $1\bar{1}\,2$ plane. The different surfaces are actually differing by their Mo content (3 to 4 times higher on the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes) which definitely plays a role on the Mo surface density (AFM and TEM show a larger surface coverage on the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes) but with no significant impact on the particle size.

Hence, variations in the sulfidation degree cannot be explained by a different dispersion (i.e. size) of Mo nanoclusters at the oxide state. Different sulfidation degrees may then more probably arise from distinctive metal-support interactions on the various surfaces.

High sulfidation rate on the A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ facets suggest weaker Mo-O-Al bonds while stronger bonds would be involved on the R $1\bar{1}\ 2$ plane leading to a lower sulfidation ratio. This hypothesis would also be in agreement with the formation of slightly smaller MoS_2 slabs on the R $1\bar{1}\ 2$ surface since stronger bonds could limit the growth of MoS_2 slabs.[64]

The surface chemistry (i.e. hydroxyl groups) of the various surface orientations may explain these differences. The R $1\bar{1}\ 2$ plane exposes Al_{4c}-μ_1-OH surface sites as proposed by Tougerti et *al.*,[19]. Hence, low sulfidation rate on this surface might be explained by strong Mo-O-Al bonds with these surface sites as compared to Al_{6c}-μ_n-OH (with n = 1, 2 and 3) on the A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ orientations. As a matter of fact, it was demonstrated by Digne et *al.*[65] for chlorinated aluminas that singly coordinated surface OH are preferentially exchanged by chloride anions due to their higher basicity (and consequently lability) with respected to bridged (μ_2 and μ_3) OH. Since the A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ orientations are composed of a majority of bridged sites (Table 3), Mo-support interactions are believed to be lower than for the R $1\bar{1}\ 2$ surface with singly-coordinated OH only.

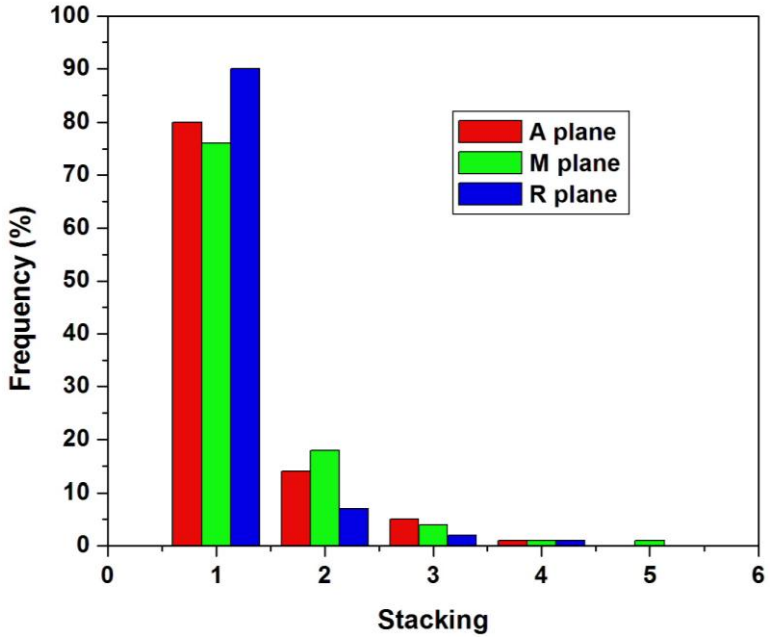


Figure 11. MoS_2 stacking distribution for model catalysts supported on A ($\bar{2}$), M ($\bar{}$) and R ($\bar{}$ 2) α alumina single crystals and sulfided at 450 °C for 2h.

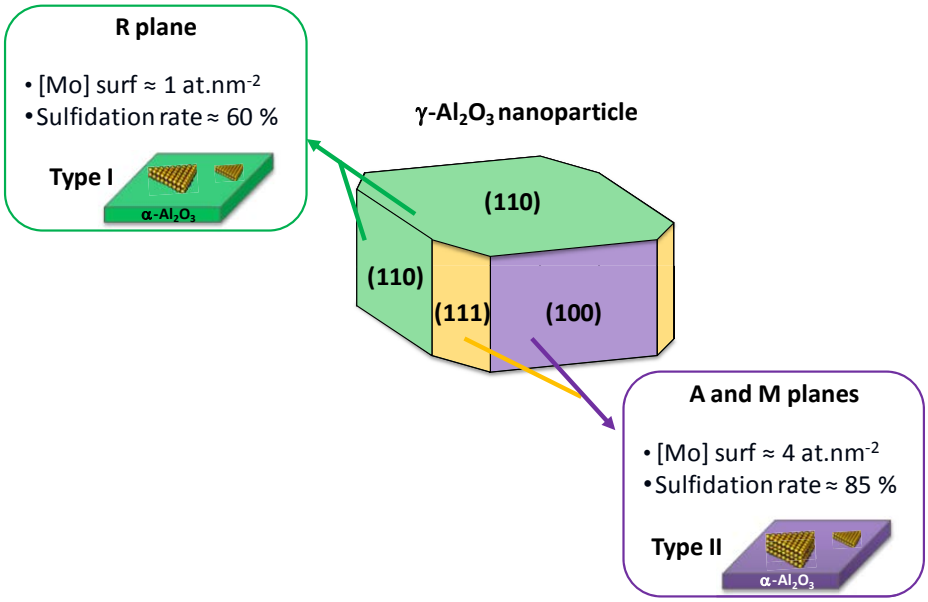
It has been shown previously (section 1, 2 and 3) that A $11\bar{2}$ and M $1\ \bar{1}$ planes present high and similar reactivity toward Mo adsorption explained by identical surface OH groups (Al_{6c}-$\mu_{1,2,3}$-OH) and comparable surface structures. The R $1\bar{1}\ 2$ plane is less reactive toward Mo adsorption due to a lower surface charge at the pH of adsorption.

Hence, combining the results of Mo adsorption at the oxide/water interface and sulfidation rate, it can be concluded that there are less adsorption sites on the R $1\bar{1}2$ plane but that these sites lead to stronger metal-support interaction.

As far as the orientation of the MoS_2 slabs is concerned, the results presented here unfortunately do not provide explicit information. TEM analyses show slabs in side projection but the preparation of the samples for TEM observation requires scratching the surface of the wafer which means that information on the orientation of the slabs with respect to the support is lost. AFM may be more conclusive since the 2D size of the MoS_2 particles is in good agreement with the length of a MoS_2 sheet in side projection as measured from TEM. This similarity could imply that MoS_2 slabs are lying flat on the surfaces investigated but more work needs to be done to confirm this assumption.

5. Bridging the gap with real catalysts

The conclusions drawn in the present work from model catalysts supported on □-Al_2O_3 wafers can be extended to real industrial Mo-based HDS catalysts supported on □-Al_2O_3 since some relationship can be recognized between the surface groups exposed for both alumina polymorphs. We showed recently[9] that the R $1\bar{1}2$ plane of $\alpha\text{-}Al_2O_3$ can be taken as a partial model for the fully hydrated and predominant (110) surface of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (Scheme 2) since they are both exposing $Al_{4c}\text{-}\mu_1\text{-}OH$ surface sites. It is however not a comprehensive model since the (110) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface is also displaying $Al_{5c}\text{-}\mu_1\text{-}OH$ sites that are not present for $\alpha\text{-}Al_2O_3$. A good agreement is further found between the A $11\bar{2}$ plane (and therefore also the structurally related M $1\bar{1}$ orientation) and the (100) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface with both surfaces exposing $Al_{6c}\text{-}\mu_1\text{-}OH$ and $Al_{6c}\text{-}\mu_3\text{-}OH$ sites. A one-to-one relationship is less direct for the minor (111) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface since it exposes several surface OH groups, but the closest match is found with the A $11\bar{2}$ (and M $1\bar{1}$) planes.[9] These considerations lead to a schematic description of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ particles as modeled by the R $1\bar{1}2$ plane of $\alpha\text{-}Al_2O_3$ for the (110) surface and by the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes on the other hand for the (100) and (111) surfaces of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (Scheme 2).



Scheme 2. Analogy between α-alumina and γ-alumina surfaces based on experimental data presented in this work.

Therefore, results obtained in this work suggest that Mo deposition on $\gamma\text{-}Al_2O_3$ will not result in an homogeneous spreading of Mo on all $\gamma\text{-}Al_2O_3$ facets. Limited Mo adsorption occurs on the R $1\bar{1}2$ plane (about 1 $Mo.nm^{-2}$) while extensive Mo adsorption occurs on the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes (about 3 to 4 $Mo.nm^{-2}$). Taking into account the $\alpha\text{-}Al_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ relationship, (100) and (111) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surfaces should contain a higher density of Mo with respect to (110). If one considers that the predominant (110) surface of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface contributes to about 70% of the total surface area and only 30% for the (100) and (111) planes,[17] a rough estimates of the Mo saturation at the pH of impregnation (i.e. pH = 5) leads to a maximum surface density of about 2 $Mo.nm^{-2}$ from the surface saturation of $\alpha\text{-}Al_2O_3$ surfaces (Figure 1). This number is actually in good agreement with the Mo saturation coverage determined from an adsorption isotherm on powder $\gamma\text{-}Al_2O_3$ reported by Vissenberg et *al.*[66] (about 1.8 $Mo.nm^{-2}$).

The sulfidation rate is also found to depend significantly on the $\alpha\text{-}Al_2O_3$ surface. A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ surfaces show high sulfidation ratio of 80 to 90% respectively at 450°C. Hence, the $\alpha\text{-}Al_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ analogy suggests a similar behavior for the (100) and (111) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ planes that should concentrate most of the Mo fraction. In fact, these sulfidation ratio are in good agreement with those found on alumina powder in the same temperature range (sulfidation rate of about 85% at 400°C according to Laurenti et *al.*[11]).

A lower sulfidation ratio (60 % at 450 °C) is found on the R $1\bar{1}2$ plane (i.e. the (110) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface) but the Mo sulfidation rate on this orientation should be a minor contribution to the overall sulfidation rate for $\gamma\text{-}Al_2O_3$ since the Mo density on this surface is relatively low.

Lower sulfidation rate on the R $1\bar{1}2$ plane was assigned to the existence of stronger Mo-O-Al bonds which is also confirmed by slightly shorter MoS_2 slabs (below 3 nm) with respect to the other planes. The same behavior can thus be expected on the (110) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface: shorter slabs with stronger metal-support interactions with respect to (100) and (111) orientations. These conclusions can be associated to the concept of Type I/Type II CoMoS structures first introduced by Candia et *al*.[67] and refined later on.[68] Type I molybdenum sulfide nanostructures present specific Mo-O-Al bonds with the support while Type II structures are more weakly interacting with the support and leads to more active catalysts.

The formation of Mo-O-Al bonds with the support increases the activation energy for the formation of sulfur vacancies, which can explain the lower HDS activity of type I catalysts.[68] Our results suggest that Type I and Type II nanostructures may well exist on the same catalysts but be distributed among the various $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surfaces. The sulfidation ratio of the R $1\bar{1}2$ plane (i.e. (110) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surface) can be associated with a Type I structure while for the other A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ orientations (i.e. (100) and (111) $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surfaces), the sulfidation ratio is more consistent with Type II structures (Scheme 2). These results could indicate that a proper control of Type I/Type II structures may also involve a careful control of the morphology of the oxide carrier.

Conclusions

Various surface orientations of planar $\alpha\text{-}Al_2O_3$ single crystal wafers, C (0001), A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ and R $1\bar{1}2$ were used for investigating the surface-dependent deposition and sulfidation of Mo in order to gain a deeper insight into support effects in hydrotreating catalysts.

First it has been shown that the Mo adsorption capacity of each surface orientation is governed by their surface structure and surface OH speciation that dictate the surface charge at the oxide/water interface.: i) the C (0001) surface is almost inert with negligible Mo adsorption, ii) the R $1\bar{1}2$ surface is an intermediate case with limited Mo adsorption (1 $Mo.nm^{-2}$) and iii) the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ surfaces are highly reactive with a Mo surface density of 3 to 4 $at.nm^{-2}$. XANES suggests that adsorbed Mo nanoclusters at the oxide state are made of AHM-like edge-shared octahedra.

Sulfidation of the model catalysts reveal also salient differences among the various $\alpha\text{-}Al_2O_3$ surfaces. High sulfidation rates are obtained for the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes (78 and 87% respectively) as opposed to the R $1\bar{1}2$ facet (60%).

Moreover, slightly shorter MoS_2 slabs (about 3 nm) are obtained on the latter surface with respect to A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ surfaces. These results suggest stronger Mo-O-Al bonds for the R $1\bar{1}2$ plane that make sulfidation more difficult, but also reduce the MoS_2 slab size.

These results as well as analogies between $\alpha\text{-}Al_2O_3$ and $\gamma\text{-}Al_2O_3$ surfaces allow us to extend our conclusions to real $\gamma\text{-}Al_2O_3$-supported catalysts. It is proposed that Mo distribution as well as sulfidation degree are highly heterogeneous among various surface terminations of a single $\gamma\text{-}Al_2O_3$ particle in HDS catalysts.

Experimental Section

Preparation of model oxide catalysts ($MoOx/\alpha\text{-}Al_2O_3$)

Prior to Mo deposition, 1 cm^2 α-alumina single crystals purchased from Mateck for the A $(11\bar{2}0)$, C (0001) and R $1\bar{1}2$ planes and from Surface Net for the M $1\bar{1}$ orientation were washed with distilled water (30 min, 25 mL), HNO_3 (pH = 2, 30 min, 25 mL), NH_3 (pH = 9, 30 min, 25 mL) and again distilled water (30 min, 25 mL) before calcination in air in a muffle furnace overnight at 700 °C. Mo adsorption was performed by equilibrating the $\alpha\text{-}Al_2O_3$ wafers 5 h in an heptamolybdate solution (10^{-9} < [Mo] < 10^{-2} M) obtained by dissolving $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, Merck, >99% purity) in distilled water. The pH was not adjusted and was constant at 5.2.
The wafers were then rinsed twice (2 x 1 h) in distilled water (25 mL) and dried at room temperature in nitrogen flow. After drying, samples were calcined 2h at 450 °C in air in a muffle furnace.

Preparation of model sulfide catalyst ($MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$)

Sulfidation of the calcined $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$ model catalysts was carried out on samples with Mo loadings corresponding to the saturation coverage shown in Figure 1 (i.e. 4.5 at.nm^{-2} for A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes and 1 at.nm^{-2} for the R $1\bar{1}2$ plane). Sulfidation was performed in a homemade glass reactor under a flow of 2 L/h of 15 mol% H_2S/H_2 at atmospheric pressure. Model catalysts were heated at 5 °C/min and kept at a constant temperature (100, 200, 300, 400 or 450 °C) for 2 h. The reactor was then cooled down to 80 or 150 °C (depending on sulfidation temperature) for 1 h under argon (2 L/h) to remove any excess of sulfur. Catalysts were then kept under argon at room-temperature before analysis.

Characterization

XPS : For all model catalysts (oxide and sulfide) XPS spectra were recorded with an Omicron (ESCA+) instrument using a monochromatic Al X-ray source (hν = 1486.6 eV) with an accelerating voltage of 14 kV and a current intensity of 20 mA (overall energy resolution was about 0.8 eV). Spectra were collected at a takeoff angle of 90° under a pressure lower than10^{-9} mbar at ambient temperature. For high-resolution spectra, the hemi-spherical analyzer operated at a pass energy of 20 eV and at 100 eV for the surveys. High resolution scans with 0.1 eV steps were conducted over the following regions of interest: C1s, O1s, Al2p, Mo3d and S2p.

Binding energies (BE) of the various elements were referenced to the Al2p level of the alumina support at 74 eV. The collected spectra were analyzed by using the Casa XPS software package.[69] The spectral decomposition was performed by using Gaussian Lorentzian functions after Shirley background subtraction.

For all oxide samples (i.e. $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$), the amount of deposited Mo was determined after calcination by integration of the Mo3d XPS peak (sum of the $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ contributions) and the Al2p peak and with the following equation[70] :

$$[Mo(ads)]=\frac{I_{Mo3d}.\sigma_{Al2p}.2\rho_{Al2O3}}{I_{Al2p}.\sigma_{Mo3d}.MW_{Al2O3}}\ \lambda_{Al2O3}$$

With [Mo(ads)] the molybdenum surface concentration ($at.nm^{-2}$), I_{Mo3d} and I_{Al2p} the intensity of the corresponding XPS peak, σ_{Al2p} and σ_{Mo3d} the photoionisation cross-sections (0.537 and 9.5 respectively), ρ_{Al2O3} (3.95 $g.cm^{-3}$), MW_{Al2O3} (102 $g.moL^{-1}$) the density and molecular weight of α-alumina and λ_{Al2O3} (2.1 Å) the inelastic mean free path of Al2p photoelectrons.

Sulfided samples were kept in the glass reactor under inert atmosphere before being rapidly transferred in air (less than 1 min.) to the XPS analysis chamber. It was checked on selected samples transferred via a glove box connected to the XPS instrument (without air exposure) that similar sulfidation ratio are obtained with or without air exposure providing a fast transfer (on the order of a minute). XPS spectra analysis were based on the methodology developed by Gandubert et *al.*[71] which takes into account the contributions of three different molybdenum oxidation states (i.e. Mo^{IV} : MoS_2, Mo^{V} : MoO_xS_y and Mo^{VI} : MoO_3). The sulfidation rate (% MoS_2) was calculated by the following equation, using the peak area of each molybdenum species (A_{Mo} : sum of the $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ contributions) :

$$\%\ (MoS_2)=\frac{AMo^{IV}}{AMo^{IV}\ \ AMo^{V}\ \ AMo^{VI}}$$

TEM: Transmission electron microscopy (TEM) was used to determine the average length and stacking of the particles. Sampling of the $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ model catalysts, was based on a previous method developed for planar systems.[72] First a drop of ethanol was deposited onto the model catalyst, then the surface was scratched with a razor blade to concentrate the clusters of active phase into the solvent drop. The drop was then spread on a carbon-coated copper grid. TEM images were collected with a JEOL 2010 microscope operating at 200 kV. The average MoS_2 slabs size and stacking were obtained by measuring at least 200-300 particles for each sample using *ImageJ 1.45* software.[73]

DFT calculations: All calculations were performed using the *ab initio* plane-wave pseudopotential method as implemented in VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package).[74,75] The generalized gradient approximation exchange-correlation functional of Perdew, Burke and Ernzerhof PBE[76] was chosen to perform the periodic DFT calculations. In this approach, core electrons are not explicitly computed. Their interaction with the valence electrons is described by pseudo-potentials from the projector augmented wave (PAW) approach,[77] while the valence electrons wave functions are projected on a set of plane waves with a cutoff energy of 400 eV. The convergence criterion for the electronic self-consistent field relaxation was fixed to 10^{-5} eV. Geometry optimizations are performed using a conjugate-gradient algorithm, with a convergence criterion on forces of 0.02 eV.Å^{-1}. Detailed construction of the A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ surfaces is included in the supporting information section. The surface energies have then been evaluated following the procedure described in reference[78] and explained in the supporting information section.

AFM: AFM images on model catalysts were recorded in air at room temperature on a commercial AFM (Nanoscope VIII Multimode AFM, Bruker Nano Inc., Nano Surfaces Division, Santa Barbara, CA) equipped with a 150 x 150 x 5 µm scanner (J-scanner). The wafers substrates were fixed on a steel sample puck with adhesive. AFM analyses were performed using the peak force tapping (PFT) mode, recently developed.[79] In this mode, the z-piezo is modulated far below the cantilever resonance frequency (2 kHz), with an amplitude around 110-120 nm, to obtain very fast approaching-retracting curves at each pixel of the image. Silicon tip on Si_3N_4 cantilevers were used (Bruker Nano Inc., Nano Surfaces Division, Santa Barbara, CA) with a spring constant of 0.4 N.m^{-1}. Topographic images presented in this paper were flattened by a third order polynomial to correct surface tilt and eliminate bow effects (Nanoscope analysis software).

AFM images were recorded in air, after sulfidation at 450 °C for each model catalysts. To check for a potential oxidation of the sulfide phase, all samples were analyzed by XPS after AFM acquisition. Sulfidation ratio obtained are consistent with those before AFM analysis showing that no significant oxidation occurs during analysis.

X-ray absorption: Characterization of planar model samples have been performed with GI-XAS (Grazing-Incidence X-ray Absorption Spectroscopy) in fluorescence mode with a Canberra 35 elements solid-state Ge detector at the Mo K edge (20 keV) on the SAMBA beamline at SOLEIL (Saint-Aubin, France).[80] Planar catalysts were fixed with carbon tape on a goniometer head. Characterization of reference compounds for Mo in octahedral coordination (ammonium heptamolybdate (AHM) and MoO_3) and tetrahedral coordination (Na_2MoO_4) was performed in transmission mode by diluting the sample in cellulose. Processing of the XAS data was carried out with the Demeter package.[81]

Acknowledgements

We gratefully acknowledge C. Méthivier and C. Calers for assistance in XPS analysis, C. Domingos for technical support in adsorption experiment and S. Casale for help in TEM experiments. We are also grateful to the SAMBA beamline staff at SOLEIL and more especially to E. Fonda for his valuable assistance and expertise.

Keywords: Hydrotreatment • Alumina • Surface-science • Oxide surface • Catalyst preparation • Sulfided catalysts

[1] H. Toulhoat, P. Raybaud, *Catalysis by Transition Metal Sulphides from Molecular Theory to Industrial Application*, Technip, **2013**.
[2] E. Furimsky, *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *199*, 147–190.
[3] C. Song, *Catal. Today* **2003**, *86*, 211–263.
[4] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. . Massoth, in *Catal. Sci. Technol.* (Eds.: J.R. Anderson, M. Boudart), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.
[5] R. Prins, in *Handb. Heterog. Catal.* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1997**.
[6] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* **1981**, *68*, 433–452.
[7] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* **2003**, *86*, 5–16.
[8] D. Laurenti, E. Devers, in *Catal. Transit. Met. Sulphides Mol. Theory Ind. Appl.*, Technip, **2013**, pp. 208–219.
[9] C. Bara, E. Devers, M. Digne, A.-F. Lamic-Humblot, G. Pirngrubre, X. Carrier, *ChemCatChem* **n.d.**, DOI 10.1002/cctc.201500436.
[10] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2007**, *246*, 325–343.
[11] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, *J. Catal.* **2013**, *297*, 165–175.
[12] J. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2001**, *197*, 1–5.
[13] J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, P. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe, E. Lagsgaard, et al., *J. Catal.* **2007**, *249*, 220–233.
[14] J. Kibsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2009**, *263*, 98–103.
[15] Y. Sakashita, T. Yoneda, *J. Catal.* **1999**, *185*, 487–495.
[16] M. Sterrer, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 375–385.
[17] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
[18] A. Marmier, S. C. Parker, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115409/1–115409/9.

[19] A. Tougerti, C. Méthivier, S. Cristol, F. Tielens, M. Che, X. Carrier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6531–6543.
[20] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *Science* **1998**, *282*, 265–268.
[21] P. J. Eng, T. P. Trainor, G. E. Brown Jr, G. A. Waychunas, M. Newville, S. R. Sutton, M. L. Rivers, *Science* **2000**, *288*, 1029–1033.
[22] T. P. Trainor, P. J. Eng, G. E. Brown Jr, I. K. Robinson, M. D. Santis, *Surf. Sci.* **2002**, *496*, 238–250.
[23] J. G. Catalano, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 2062–2071.
[24] J. G. Catalano, P. Fenter, C. Park, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 2242–2251.
[25] J. G. Catalano, C. Park, Z. Zhang, P. Fenter, *Langmuir* **2006**, *22*, 4668–4673.
[26] J. G. Catalano, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6624–6630.
[27] J.-F. Lambert, M. Che, *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *162*, 5–18.
[28] J. Moreau, O. Delpoux, E. Devers, M. Digne, S. Loridant, *Langmuir* **2013**, *29*, 207–215.
[29] M. Kitayama, A. M. Glaeser, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 611–622.
[30] S. M. Heald, E. Keller, E. A. Stern, *Phys. Lett. A* **1984**, *103A*, 155–8.
[31] A. Tougerti, E. Berrier, A.-S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J.-F. Paul, S. Cristol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6440–6444.
[32] X.-L. Wang, C. R. Hubbard, K. B. Alexander, P. F. Becher, J. A. Fernandez-Baca, S. Spooner, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 1569–75.
[33] P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2001**, *201*, 236–246.
[34] N. Spanos, L. Vordonis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Catal.* **1990**, *124*, 301–314.
[35] N. Spanos, L. Vordonis, C. Kordulis, P. G. Koutsoukos, A. Lycourghiotis, *J. Catal.* **1990**, *124*, 315–323.
[36] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2006**, *48*, 363–444.
[37] J. Lützenkirchen, R. Zimmermann, T. Preočanin, A. Filby, T. Kupcik, D. Küttner, A. Abdelmonem, D. Schild, T. Rabung, M. Plaschke, et al., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *157*, 61–74.
[38] J. Lützenkirchen, *Langmuir* **2013**, *29*, 7726–7734.
[39] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 680–692.
[40] J. P. Fitts, X. Shang, G. W. Flynn, T. F. Heinz, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7981–7986.
[41] L. Zhang, C. Tian, G. A. Waychunas, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7686–7694.
[42] M. Fl r sheimer, K. Kruse, R. Polly, A. Abdelmonem, B. Schimmelpfennig, R. Klenze, T. Fangh ne l, *Langmuir* **2008**, *24*, 13434–13439.
[43] H. Yong, W. H. Van Riemsdijk, *Langmuir* **1999**, *15*, 5942–5955.
[44] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *133*, 91–104.
[45] T. Hiemstra, J. C. M. De Wit, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *133*, 105–17.
[46] J. Sung, L. Zhang, C. Tian, Y. R. Shen, G. A. Waychunas, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13887–13893.
[47] C. Contescu, J. Jagiello, J. A. Schwarz, *Langmuir* **1993**, *9*, 1754–65.
[48] J. Sung, Y. R. Shen, G. A. Waychunas, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 124101/1–124101/9.
[49] J. R. Bargar, S. N. Towle, G. E. Brown Jr., G. A. Parks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 3541–3547.
[50] J. R. Bargar, S. N. Towle, G. E. Brown, G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 473–492.
[51] A. Tougerti, I. Llorens, F. D'Acapito, E. Fonda, J.-L. Hazemann, Y. Joly, D. Thiaudière, M. Che, X. Carrier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7697–7701.
[52] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **2007**, *62*, 79–89.
[53] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.
[54] L. Coulier, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 99–108.
[55] T. Weber, J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9194–200.
[56] A. Galtayries, S. Wisniewski, J. Grimblot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *87*, 31–44.
[57] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *173*, 140–150.
[58] A. M. Venezia, *Catal. Today* **2003**, *77*, 359–370.
[59] D. Nečas, P. Klapetek, *Open Phys.* **2012**, *10*, 181–188.
[60] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *207*, 76–87.
[61] M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 25–35.
[62] B. Scheffer, P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **1988**, *112*, 516–27.
[63] Y. Sakashita, *Surf. Sci.* **2001**, *489*, 45–58.
[64] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* **1989**, *52*, 211–224.

[65] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, D. Guillaume, H. Toulhoat, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11030–11039.
[66] M. J. Vissenberg, L. J. M. Joosten, M. M. E. H. Heffels, A. J. van Welsenes, V. H. J. de Beer, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8456–8461.
[67] R. Candia, O. Soerensen, J. Villadsen, N. Y. Topsøe, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 763–773.
[68] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2245–2253.
[69] N. Fairley, *CasaXPS Version 2.3.12, Casa Software Ltd.*, **2006**.
[70] S. N. Towle, J. R. Bargar, G. E. Brown, G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *217*, 312–321.
[71] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, E. Payen, *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 206–209.
[72] A.-F. Lamic-Humblot, P. Barthe, G. Guzman, L. Delannoy, C. Louis, *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 96–101.
[73] *Image J 1.45 Software*
[74] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
[75] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
[76] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
[77] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
[78] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
[79] J. Adamcik, A. Berquand, R. Mezzenga, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 193701/1–193701/3.
[80] F. Baudelet, R. Belkhou, V. Briois, A. Coati, P. Dumas, V. . Etgens, A. M. Flank, P. Fontaine, Y. Garreau, I. Quinkal, et al., *Oil Gas Sci. Technol. - Rev IFP* **2005**, *60*, 849–874.
[81] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.

Supporting Information

AFM images of the oxide phase

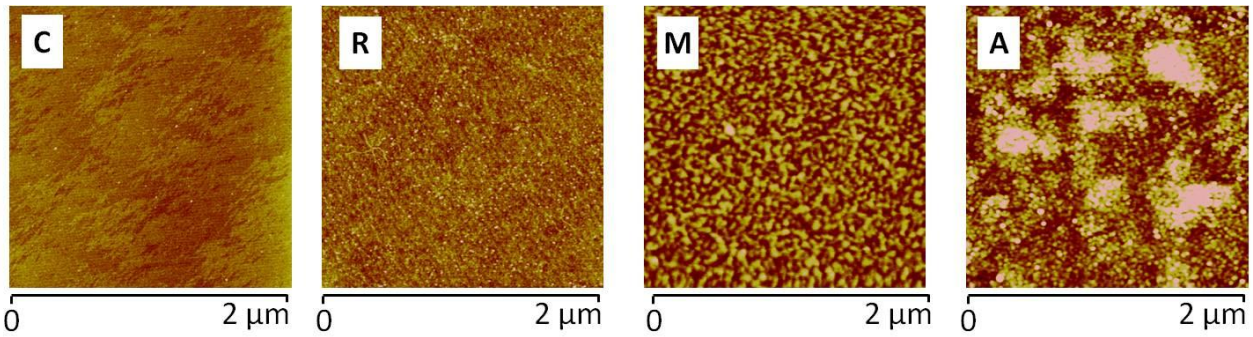


Figure S1. Representative AFM images (2 x 2 μm^2, Peak Force Tapping mode in air, z-scale 4 nm) of planar $Mo/\alpha\text{-}Al_2O_3$ model catalysts obtained for a selective adsorption of a 4.10^{-2} M Mo solution and calcined at 450 °C for 2h with various alumina orientations: C (0001), R $1\bar{1}2$, M $1\bar{1}$ and A $11\bar{2}$ planes.

DFT Calculations

1) Surface Models

The M $1\ 1\ \bar{1}$ surface was modeled using a tri-periodic cell with a size of 4.76 x 12.99 x 32.97 $Å^3$, leading to a 15 Å-thick alumina slab (normal to the O*z* axis) covered by 18 Å-wide vacuum slab. The alumina slab contains 12 atomic layers. All atoms are allowed to relax during geometry optimizations, so that the simulation cell contains two surfaces (one on the top and one on the bottom of the slab). The Brillouin zone integration is performed on a 5 x 2 x 1 *k*-points grid mesh. The model of the dehydrated surface is shown on Figure S1-(a). The elementary cell (which is also the simulation cell) contains 4 non-equivalent tetra-coordinated surface aluminum atoms in tetrahedral geometry, noted Al_{4c}(n) with n from 1 to 4 on Figure S1. Several surface oxygen atoms bi-coordinated (noted μ_2-O(n) with n from 1 to 3) and tri-coordinated (noted μ_3-O(n) with n from 1 to 2) can be found on this model.

The A $1\ 1\ \bar{2}$ surface was modeled using a tri-periodic cell with a size of 8.24 x 12.99 x 26.0 $Å^3$, leading to a 11 Å-thick alumina slab (normal to the O*z* axis) covered by a 15 Å-wide vacuum slab. The alumina slab contains 10 atomic layers. All atoms are allowed to relax during geometry optimizations, so that the simulation cell contains two surfaces (one on the top and one on the bottom of the slab). The Brillouin zone integration is performed on a 2 x 2 x 1 *k*-points grid mesh. The model of the dehydrated surface is shown on Figure S1-(b). Likewise the M surface, the elementary cell – shown in the dotted box on the figure – contains 4 non-equivalent penta-coordinated surface aluminum atoms, noted Al_{5c}(n) with n from 1 to 4 on Figure S1. 3 non-equivalent surface oxygen atoms can be found (noted μ_2-O and μ_3-O(n) with n from 1 to 2), the other oxygen atoms being in the sub-surface region. We used a quadrangular simulation box containing three times the elementary cell for the calculations (plain box on Figure S1-(b)).

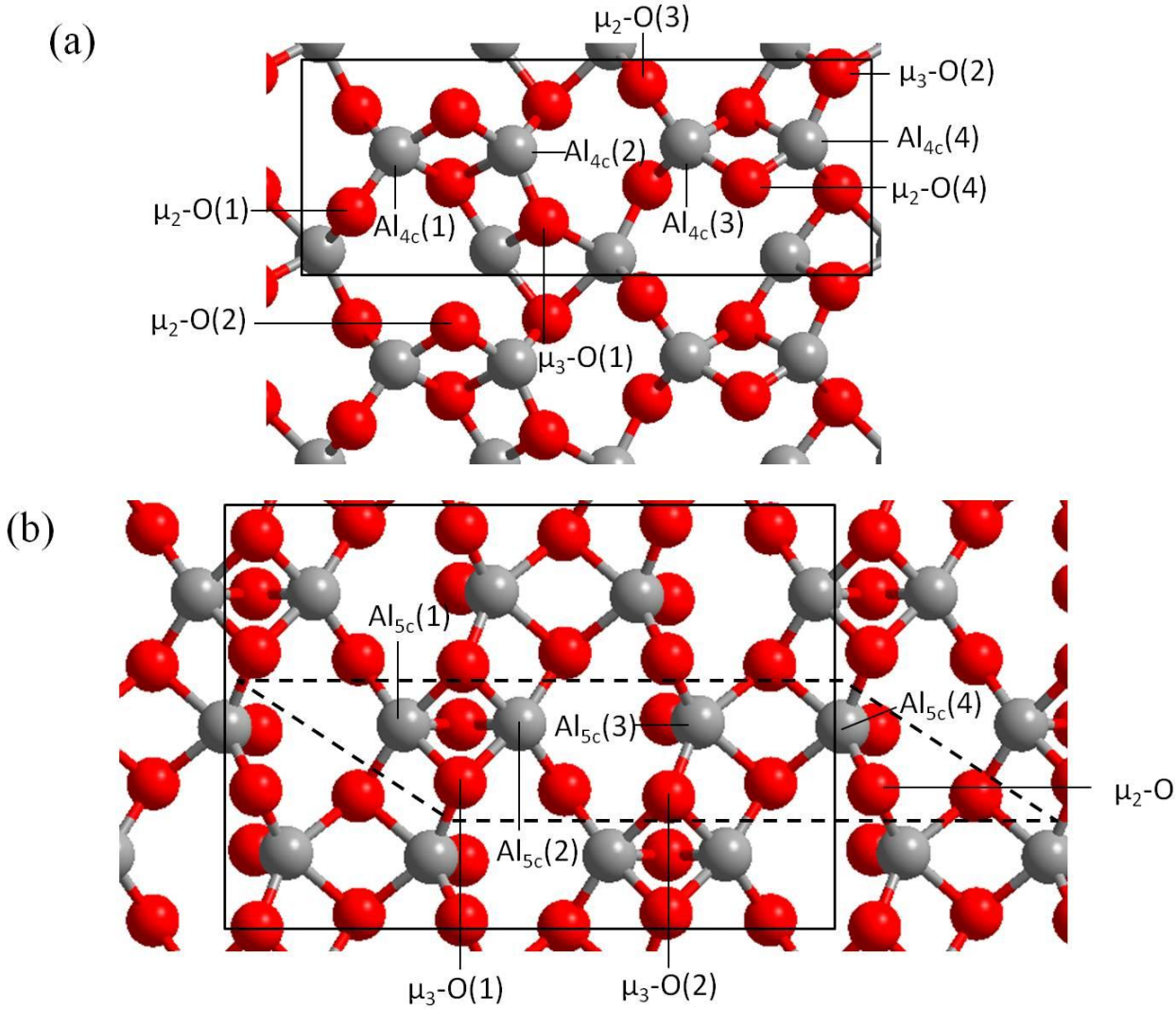


Figure S2. Optimized α-alumina surface models (a) M $1\ \bar{1}$ surface; the box delimits the simulation box which is also the elementary cell (b) A $11\bar{2}$ surface; the plain box delimits the simulation box while the dotted box shows the surface elementary cell. Atoms that are not labelled in the elementary cells are sub-surface atoms. Grey: aluminum atom, red: oxygen atom.

2) Thermodynamics

The surface energies have been evaluated following the procedure described in reference.[1] For the two terminations studied X (M $1\ \bar{1}$ or A $11\bar{2}$), we considered the adsorption of n_{ads} water molecules:

$$\text{Surface}_X + n_{ads}\ H_2O_{(g)} = [\text{Surface}_X,\ n_{ads}\ H_2O] \qquad \textbf{(N1)}$$

The change of the Gibbs free energy associated to this reaction at a given temperature T and water partial pressure P_{H2O} is

$$\Delta_r G_X\,(T,P_{H2O}) = G([\text{Surface}_X,\ n_{ads}\ H_2O])(T,P_{H2O}) - G(\text{Surface}_X)(T,P_{H2O}) - n_{ads}\mu_{H2O}(T,P_{H2O}) \qquad \textbf{(N2)}$$

where G(*Surface*)(T,P_{H2O}) is the molar free energy of the considered surface species, and $\mu_{H2O}(T,P_{H2O})$ the chemical potential of water in the gas-phase. For the surface species, we neglected the pV terms contributions to the molar enthalpy and we assumed that the temperature dependence of the internal energies is due to the desorbed water molecules only ($U_{H2O}(T)$). Moreover, the entropy difference of the surface with or without adsorbed water is considered to be zero, so that entropic terms are hold by water only ($TS_{H2O}(T)$), and equation **(N2)** becomes

$$\Delta_r G_X(T,P_{H2O}) = E([\text{Surface}_X, n_{ads}\ H_2O])(0K) - E(\text{Surface}_X)(0K) - n_{ads} \times [\ E_{H2O}(0K) + U_{trans,H2O}(T,P_{H2O}) + U_{rot,H2O}(T) + (U_{vib,H2O}(T) - ZPVE_{H2O}) + RT - TS_{H2O}(T,P_{H2O})] \quad \textbf{(N3)}$$

where E is the nuclear and electronic energy at 0 K of the considered species, $U_{trans,H2O}$, $U_{rot,H2O}$ and $U_{vib,H2O}$ are the translational, rotational and vibrational contributions to the internal energy of water in the gas-phase. For the latter, the zero point vibrational energy had to be withdrawn to ensure the consistency of the calculation, as the vibrational contributions were not evaluated for the surface species. The term RT is the pV contribution to the enthalpy provided that water is considered as an ideal gas.

We define $\Delta_r g_X$ such as

$$\Delta_r G(T,P_{H2O}) = n_{ads}\ \Delta_r g_X \quad \textbf{(N4)}$$

and finally the surface energy Γ_X of the hydrated surface is given by

$$\Gamma_X = \Gamma_X^0 + \theta_X \frac{\Delta_r g_X}{2} \quad \textbf{(N4)}$$

where θ_X is the hydroxyl surface coverage and is equal to $2n_{ads}/A_X$ (A_X is the area of the X surface model , and Γ^0 is the surface energy of the fully dehydrated surface, referenced to the bulk free energy.

The thermodynamic calculations of water in the gas-phase were performed using the Dmol software[2] (although its electronic and nuclear energy at 0 K was calculated by VASP).

References

[1] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
[2] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.

Decomposition of S2p peak

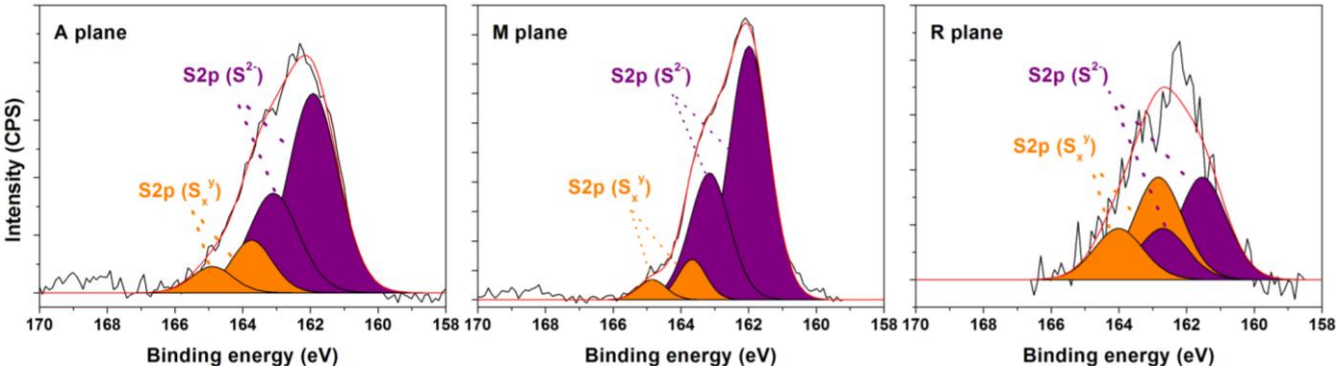


Figure S3. S2p peak decomposition for model catalysts obtained for a Mo concentration of 4.10^{-2} M, calcined at 450 °C for 2h and sulfided at 450 °C for 2h supported on A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ and R $1\bar{1}2$ α alumina single crystal substrate.

Chapitre IV : Catalyseurs modèles de type $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ préparés par imprégnation

Chapitre IV. Catalyseurs modèles de type $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ préparés par imprégnation

I. Introduction 125

II. Etude de la phase oxyde des systèmes modèles $MoO_x/\alpha Al_2O_3$ 126

II.1. Répartition du Mo : échelle macroscopique 126
II.1.1.Analyse XPS 126
II.1.2.Cartographie par fluorescence X 127

II.2. Dispersion du molybdène : échelle nanométrique 129
II.2.1.Densité surfacique déterminée par microscopie AFM 129
II.2.2.Topographie de surface : AFM 131

II.3. Nature des espèces molybdiques 138
II.3.1.Degré de condensation : ToF-SIMS 138
II.3.2.Approche moléculaire de la phase oxyde par GI-EXAFS 142

II.4. Conclusion sur la phase oxyde des systèmes modèles $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$ ... 152

III. Etude de la phase sulfure des catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ 154

III.1. Effet du support sur la sulfuration : aspects quantitatifs 154
III.1.1.Suivi de la sulfuration par spectrométrie XPS 154
III.1.2.Taille et dispersion des feuillets 158

III.2. XAS : taille et orientation de la phase sulfure 162
III.2.1.Etude XANES des catalyseurs modèles 162
III.2.2.Etude EXAFS des catalyseurs modèles 164
III.2.3.Conclusion 169

III.3. Conclusion sur la phase sulfure 170

IV. Influence de la voie de synthèse : adsorption vs imprégnation ... 172

IV.1. Influence de la voie de synthèse sur la sulfuration 172
IV.1.1.Système modèle supporté sur la face A $11\bar{2}$ 172
IV.1.2.Système modèle supporté sur la face M $1\ \bar{1}$ 173
IV.1.3.Système modèle supporté sur la face R $1\bar{1}\ 2$ 175

IV.2. Complémentarité des deux voies de synthèse 176

V. Conclusion sur les catalyseurs modèles imprégnés 179

Références 181

I. Introduction

La synthèse des catalyseurs modèles par adsorption à l'équilibre dite aussi adsorption sélective présentée dans le Chapitre III est adaptée pour discriminer la réactivité de surface des différentes orientations cristallines du support oxyde puisqu'elle permet de ne conserver sur la surface que le Mo en interaction spécifique avec cette surface. Néanmoins, cette voie de préparation n'est pas utilisée pour la préparation des catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement. En effet, au niveau industriel, les précurseurs métalliques sont déposés sur le support oxyde par imprégnation à sec, ce qui permet de mieux contrôler la quantité de Mo Co déposée. Pour s'approcher de ces conditions de synthèse, une seconde voie de préparation, par imprégnation du précurseur métallique (cf Chap. II), proche de l'imprégnation à sec a donc été mise en place. Il est ainsi possible de contrôler la quantité de molybdène déposée sur les différents monocristaux d'alumine α (A $11\bar{2}$, C (0001), M $1\ \bar{1}$ et R $1\bar{1}2$). Pour chaque orientation, deux teneurs surfaciques en Mo ont été étudiées qui correspondent aux teneurs à saturation obtenues pour les différentes faces par adsorption à l'équilibre cf Figure 1, Chap. III : une basse teneur (0,9 at.nm^{-2}) et une haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) qui correspondent respectivement à des teneurs en MoO_3 de 4 et 14% sur une alumine γ conventionnelle (200 m^2.g^{-1}). Le choix de ces teneurs permettra par la suite une comparaison avec les échantillons synthétisés par adsorption à l'équilibre.

Au cours de ce chapitre, l'effet du support sur les propriétés de la phase oxyde dispersion, taille des particules, homogénéité déposée par imprégnation sur les wafers d'alumine α sera décrit. Premièrement, à une échelle macroscopique (XPS et fluorescence X), puis nanométrique (AFM) avant d'arriver à une description moléculaire grâce à l'utilisation de techniques d'analyse de surface ToF-SIMS, GI-EXAFS . Dans une seconde partie, l'effet de l'orientation cristalline du support alumine sur la formation et les caractéristiques structurales (taux de sulfuration, orientation) de la phase sulfure sera détaillé. Enfin, dans une troisième partie, une comparaison avec les résultats présentés au chapitre III permettra de discuter l'influence de la voie de synthèse sur les propriétés de la phase active.

Pour mémoire, la procédure de préparation des échantillons est détaillée dans le paragraphe II.4 du chapitre II.

II. Etude de la phase oxyde des systèmes modèles $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$

II.1. Répartition du Mo : échelle macroscopique

II.1.1. Analyse XPS

Il a été montré au Chapitre II (paragraphe III.2.2) que la quantification XPS de la teneur en Mo déposée sur les monocristaux par imprégnation conduisait à des valeurs relativement proches des teneurs théoriques attendues. La relation utilisée pour la quantification du dépôt par XPS est donc valide et permet de distinguer aisément un catalyseur modèle basse teneur d'un catalyseur haute teneur. Néanmoins, la répartition du molybdène sur la surface reste un point à étudier. Il a été montré dans le Chapitre III que le Mo déposé par adsorption à l'équilibre était réparti de façon homogène à la surface des catalyseurs modèles. Cependant, lors d'une imprégnation, l'adsorption du Mo sur la surface est forcée et ce ne sont donc plus uniquement les interactions spécifiques avec le support qui entrent en jeu. Pour étudier la dispersion du Mo en surface, des analyses par spectrométrie XPS ont été réalisées sur deux zones (au centre et sur un bord du monocristal) pour chacun des catalyseurs après imprégnation et calcination. Il est néanmoins nécessaire de préciser ici que la zone sondée en XPS est de l'ordre de 1 mm^2 ; la zone d'analyse est donc macroscopique et beaucoup plus grande que le seul point d'analyse.

Les densités surfaciques obtenues pour les différentes faces cristallographiques (Figure 1) sont globalement en accord avec les valeurs théoriques attendues (3,5 $at.nm^{-2}$ pour les hautes teneurs (notées HT) et 0,9 $at.nm^{-2}$ pour les basses teneurs (notées BT) comme montré lors du Chapitre II - § III. Néanmoins, il apparaît de manière générale que la concentration en molybdène sur les bords du monocristal est légèrement plus importante que celle mesurée au centre du monocristal. Cette variation de densité surfacique en Mo peut s'expliquer par un effet de séchage après imprégnation. Le film d'eau formé après imprégnation sèche de façon non homogène ce qui conduit à un léger gradient de concentration vers les bords. Cependant, les écarts de concentration sont faibles, ce qui atteste d'une répartition du molybdène sur toute la surface des monocristaux.

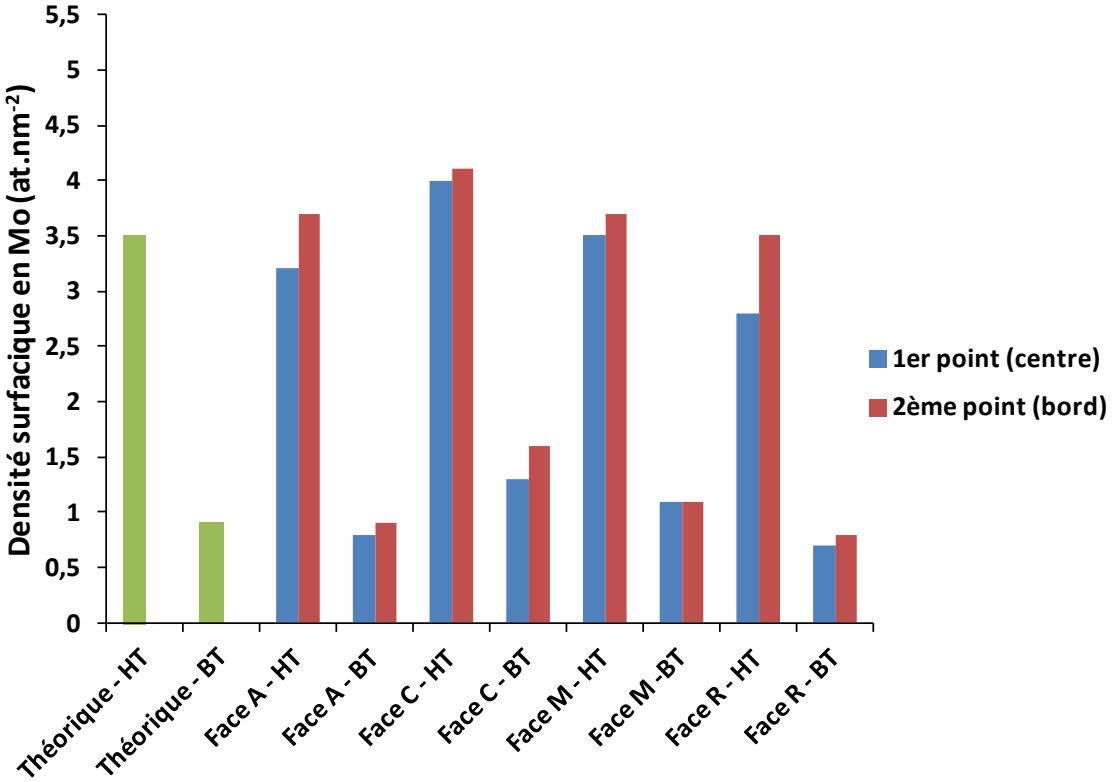


Figure 1 : Comparaison de la densité surfacique en Mo déterminée par XPS après imprégnation et calcination, en deux points d'analyse différents (centre et bord du monocristal) sur les différentes faces de l'alumine α (A ($\bar{2}$), C (0001), M ($\bar{}$) et R ($\bar{}$ 2) Les valeurs théoriques attendues sont rappelées en vert.

La dispersion du molybdène a également pu être contrôlée par fluorescence X lors des analyses EXAFS (cartographie) comme présenté au Chapitre II - § IV.

II.1.2. Cartographie par fluorescence X

Comme montré au Chapitre II - § IV, le dispositif expérimental mis en place sur la ligne SAMBA du Synchrotron SOLEIL, a permis de mesurer le signal de fluorescence au-delà du seuil du Mo en déplaçant les wafers sur une platine motorisée (Schéma 1) autour de deux axes de rotation noté Φ et Θ sur le Schéma 1, pour observer qualitativement la répartition du molybdène à la surface des monocristaux selon deux axes x et y (Schéma 1). Il faut préciser ici que la largeur du faisceau X est de 50 µm ce qui correspond à une zone sondée globalement de 2,9 cm pour un angle d'incidence de ,1 °.

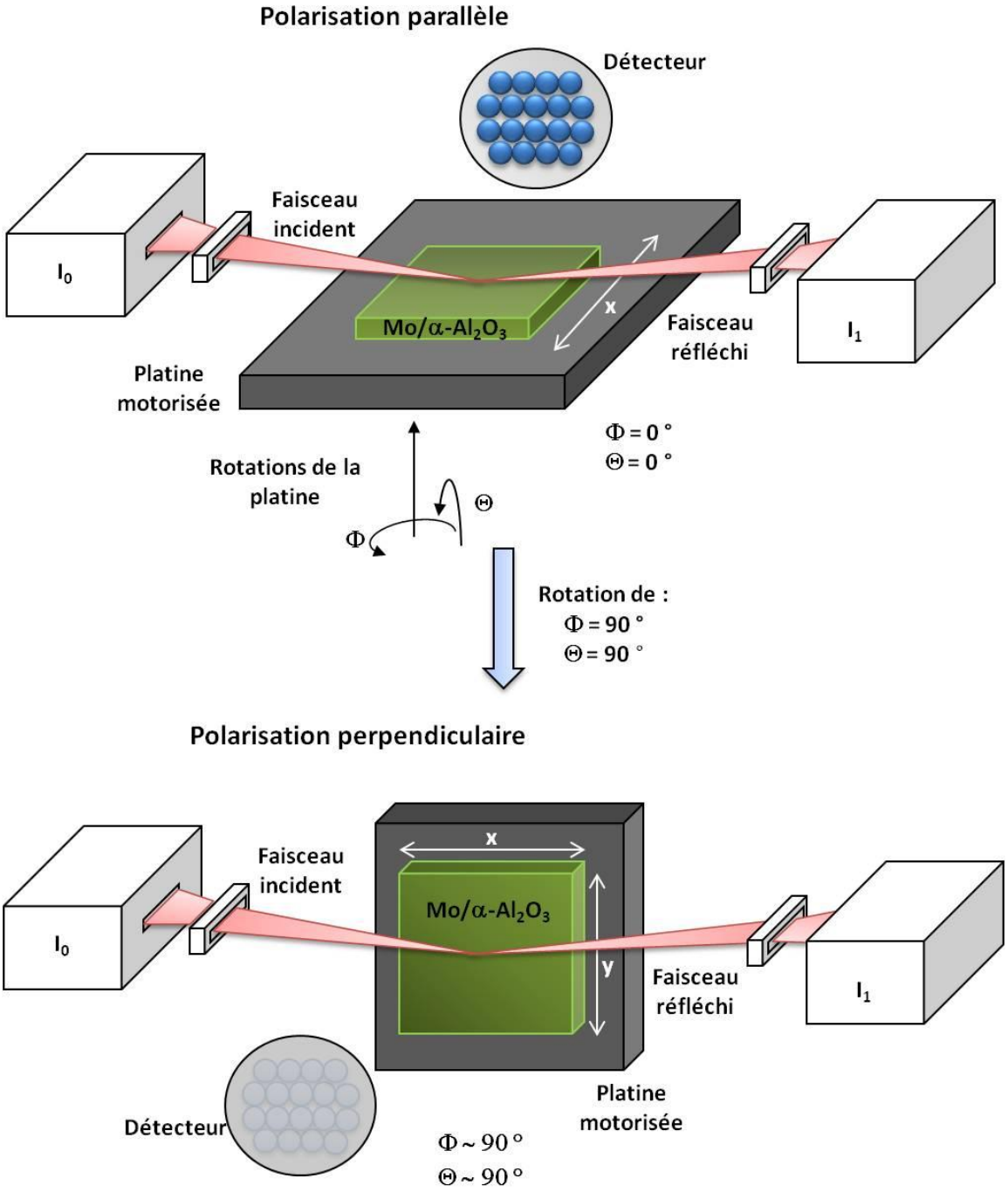


Schéma 1 : Dispositif expérimental mis en place sur la ligne SAMBA permettant de réaliser une cartographie par fluorescence X de l'échantillon en x et y selon la position de la platine motorisée (Φ et Θ).

Pour la face R $(1\bar{1}2)$ il a été montré que la répartition du molybdène à l'échelle macroscopique millimétrique n'était pas parfaitement homogène sur la surface (cf Chapitre II - § IV.4) avec un appauvrissement ou un enrichissement sur certains bords du monocristal. Une répartition hétérogène du molybdène est également observée pour la face C (0001) imprégnée à haute teneur (Figure 2). Des résultats similaires sont obtenus dans le cas des faces A $(11\bar{2})$, M $(1\bar{1})$.

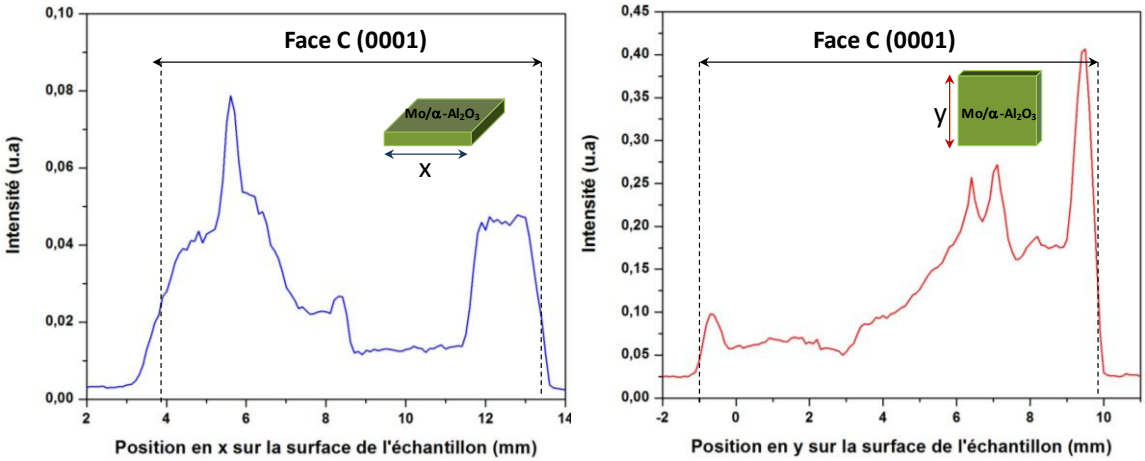


Figure 2 : Cartographie en x et en y de la concentration en Mo pour un catalyseur modèle imprégné à haute teneur, supporté sur la face C (0001) de l'alumine α.

Les faibles écarts de densités surfaciques déterminés par XPS par rapport aux valeurs théoriques (Figure 1) peuvent donc en partie s'expliquer par ces variations de répartition du Mo en surface. En effet, lors de la quantification par XPS, la répartition du molybdène en surface est considérée comme homogène, tandis que la taille des particules, leur morphologie ou encore leur état d'agrégation ne sont pas pris en compte alors que ces paramètres ont un effet sur la valeur de densité surfacique obtenue.

Les analyses macroscopiques présentées ici démontrent clairement que la méthode d'imprégnation conduit à une répartition bien moins homogène du Mo que pour l'adsorption à l'équilibre. Cette répartition du Mo semble être contrôlée en partie par l'étape de séchage puisque l'évaporation du film d'eau présent à la surface des wafers ne se fait pas de manière homogène au cours du temps et conduit donc à l'existence d'un gradient de concentration en Mo.[1–3]

Pour étudier la répartition et la dispersion du Mo à l'échelle nanométrique ainsi que la morphologie des particules de molybdène à l'état oxyde, des analyses par microscopie AFM ont été réalisées. La concentration surfacique des particules a alors pu être estimée dans certains cas et comparée aux valeurs obtenues par spectroscopie XPS.

II.2. Dispersion du molybdène : échelle nanométrique

II.2.1. Densité surfacique déterminée par microscopie AFM

La densité surfacique en molybdène a été évaluée par spectrométrie XPS comme rappelé au début de ce chapitre et la méthode utilisée est décrite au Chapitre II - § III.2.

Afin de confronter ces résultats XPS aux images obtenues par microscopie AFM et de pouvoir vérifier que les particules visibles en surface sont représentatives de l'ensemble de la phase de surface, une quantification de la teneur en molybdène a été réalisée à partir des images AFM.

Le logiciel Gwyddion[4] a été utilisé pour estimer le volume global de toutes les particules présentes sur l'image AFM en considérant une morphologie sphérique. A partir de cette estimation globale, la densité surfacique en molybdène peut être facilement évaluée en tenant compte de la masse volumique de l'oxyde de molybdène 4,7 g.cm^{-3}) et de sa masse molaire (143,96 g.mol^{-1} . Le nombre d'atome déterminé est ensuite rapporté à la taille de l'image AFM. Néanmoins, pour que l'estimation soit fiable, les particules de molybdène doivent être bien dispersées en surface et facilement discernables. De plus, la présence d'agrégats peut fausser la quantification, dans la mesure où leur morphologie est très irrégulière et donc leur taille difficilement mesurable. Cette quantification a donc été réalisée pour les systèmes modèles montrant une dispersion relativement homogène des particules en surface (A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ (non présenté) et R $1\bar{1}2$).

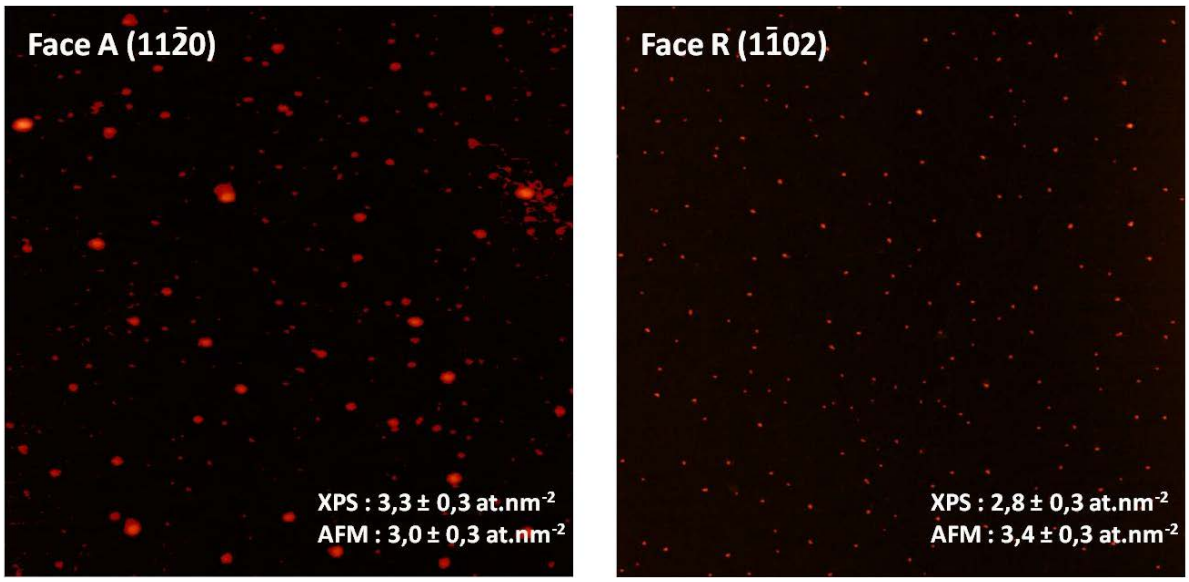


Figure 3 : Images AFM 2D à l'air de la face A ($\bar{2}$) (2 x 2 µm^2, mode peak force tapping) et de la face R ($\bar{}$ 2) (5 x 5 µm^2, mode peak force tapping) de l'alumine α après imprégnation d'une solution d'heptamolybdate haute teneur ([Mo]= 5,8.10^{-6} M) et calcination à 450 °C pendant 2h. Les points rouges correspondent aux particules d'oxyde de molybdène détectées par le logiciel et utilisées pour la quantification. Pour la face A ($\bar{2}$), l'image AFM a été choisie de manière à limiter l'hétérogénéité de l'échantillon.

Sur la face A $11\bar{2}$ après une imprégnation haute teneur et une calcination, la densité surfacique en molybdène déterminée par spectrométrie XPS est de 3,3 ± 0,3 at.nm^{-2}. Le même échantillon analysé par AFM (Figure 3) conduit à une densité surfacique de 3,0 ± 0,3 at.nm^{-2} l'image AFM a été choisie de façon à limiter l'hétérogénéité des particules de molybdène . La même analyse a été réalisée pour la face R $1\bar{1}2$. La densité surfacique estimée par spectrométrie XPS est de 2,8 ± 0,3 at.nm^{-2}, alors qu'elle est de 3,4 ± 0,3 at.nm^{-2} d'après les images AFM (Figure 3).

Les résultats de quantification obtenus par XPS et AFM sont en bon accord et montrent bien que les particules observées par AFM sont représentatives de l'ensemble de la phase de surface. La microscopie AFM a donc été utilisée pour caractériser le dépôt d'oxyde de molybdène sur les différentes facettes de l'alumine α.

II.2.2. Topographie de surface : AFM

La répartition des particules d'oxyde de molybdène en surface a été suivie par microscopie AFM lors des différentes étapes de synthèse : imprégnation puis calcination. Les images AFM présentées correspondent principalement aux catalyseurs haute teneur car pour les catalyseurs basse teneur, la faible densité surfacique en molybdène ne permet pas toujours de bien visualiser le dépôt de molybdène en surface. Les résultats obtenus seront présentés sous forme d'un tableau au paragraphe II.2.2.e (Tableau 1). Il est important de préciser que la largeur moyenne des particules observées est surestimée à cause des effets de pointe.

II.2.2.a. Dispersion du Mo sur la face C (0001)

Avant calcination, l'imprégnation de Mo sur la face C 1 conduit à une répartition très homogène de particules de molybdène sur la surface qui présentent une hauteur moyenne comprise entre 1 et 3 nm pour une largeur moyenne comprise entre 3 et 20 nm (Figure 4– b). Une rugosité de 0,38 nm est obtenue contre 0,10 nm avant imprégnation (Figure 4– a).

Après calcination, les images AFM révèlent une agrégation des particules de molybdène dont les clusters sont aisément discernables (Figure 4– c). Le profil de section de la Figure 4– c montre clairement la présence de ces agrégats (hauteur comprise entre 2 et 8 nm pour une largeur comprise entre 600 et 900 nm) composés de particules individuelles. Néanmoins, la taille des particules individuelles, qu'elles soient présentes au sein des agrégats ou seules sur la surface, est très similaire à celle déterminée après imprégnation (hauteur moyenne comprise entre 1 et 4 nm et largeur moyenne comprise entre 7 et 22 nm), la rugosité également (0,40 nm) car il y a en moyenne peu de gros agrégats.

En revanche, le traitement thermique engendre une agrégation très importante des particules sur la face C (0001) et peu de particules individuelles restent visibles après calcination entraînant une répartition hétérogène des particules de molybdène. Ce comportement suggère que les interactions entre la face C (0001) et la phase oxyde de molybdène sont faibles et favorisent le frittage.

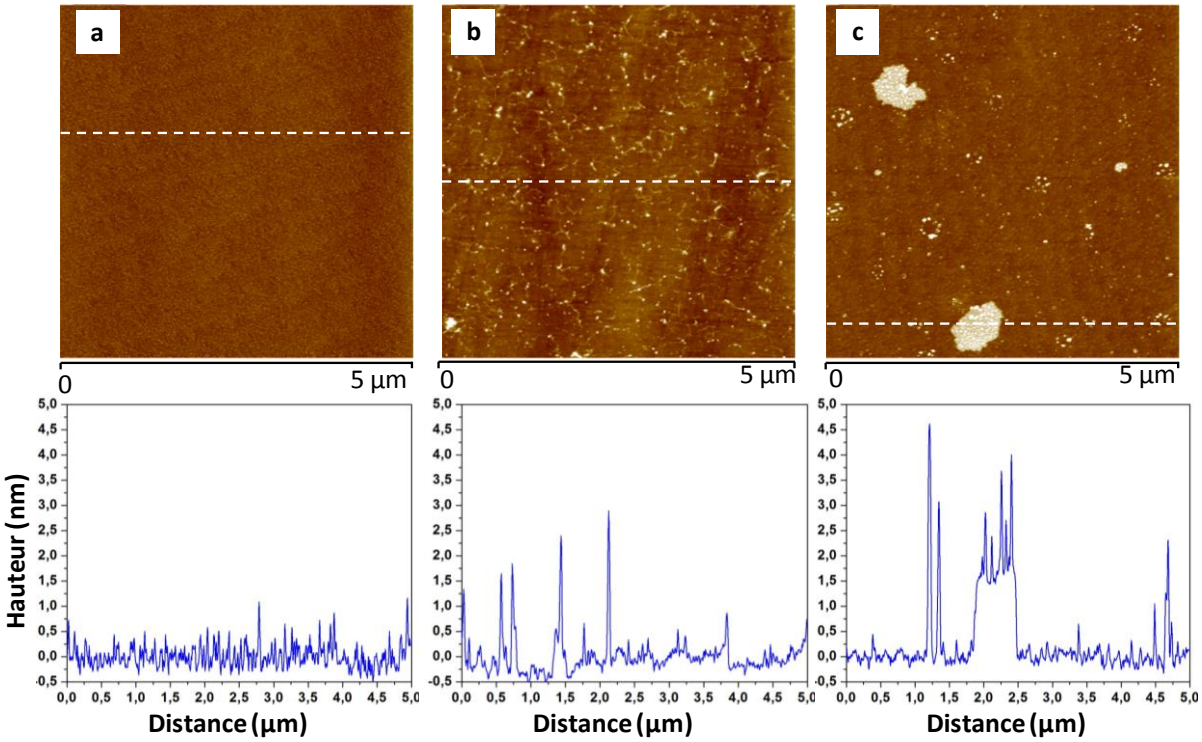


Figure 4 : Images AFM 2D à l'air (5 x 5 µm², mode peak force tapping) et profil de section associé (ligne blanche pointillée) de la face C (0001) de l'alumine α après a) nettoyage chimique et calcination, b) imprégnation d'une solution d'heptamolybdate haute teneur ([Mo]= 5,8. $^{-6}$ M) et c) calcination à 450 °C pendant 2h.

II.2.2.b. Dispersion du Mo sur la face R $\bar{1}\bar{1}2$

Après nettoyage et calcination, l'observation par AFM de la face R $1\bar{1}2$ ne montre pas de défauts de surface et a une rugosité de 0,15 nm (Figure 5 – a). Après imprégnation, des particules de molybdène d'une hauteur moyenne comprise entre 2 et 6 nm pour une largeur moyenne comprise entre 2 et 20 nm sont visibles sur la surface (Figure 5– b) et sont réparties de façon assez homogène. Une rugosité de 0,53 nm est obtenue. Après traitement thermique les particules restent dispersées de façon très homogène sur la surface et sont de plus petites tailles (Figure 5 – c) ce qui tend à diminuer la rugosité (0,32 nm). Ainsi, la hauteur moyenne de ces particules est comprise entre 1 et 4 nm pour une largeur moyenne comprise entre 2 et 11 nm.

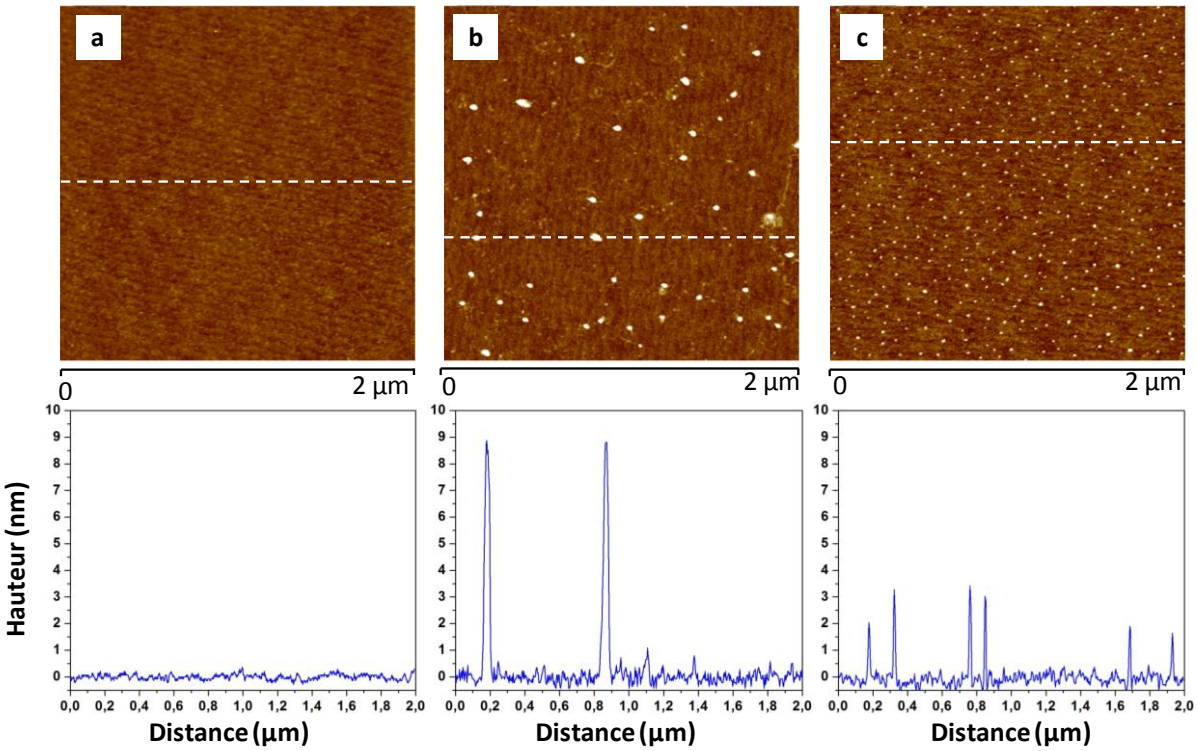


Figure 5 : Images AFM 2D à l'air (2 x 2 µm², mode peak force tapping) et profil de section associé (ligne blanche pointillée) de la face R(¯ 2) de l'alumine α après a) nettoyage chimique et calcination, b) imprégnation d'une solution d'heptamolybdate haute teneur ([Mo]= 5,8. -6 M) et c) calcination à 450 °C pendant 2h.

Contrairement à la face C 1 , aucune agrégation des clusters d'oxyde de molybdène n'est observée après calcination sur la face R 1$\bar{1}$ 2 . Ces observations suggèrent que les clusters de molybdène sont en plus forte interaction avec la surface R 1$\bar{1}$ 2 et donc mieux stabilisés par celle-ci.

II.2.2.c. Dispersion du Mo sur les faces A ¯ et M ¯

Après nettoyage chimique et calcination à 700 °C de la face A 11$\bar{2}$ la surface est plane (rugosité de 0,12 nm et aucun défaut de structure n'apparaît par AFM Figure 6 - a). Lors du dépôt du molybdène par imprégnation, la rugosité augmente jusqu'à ,66 nm et de nombreuses particules d'oxyde de molybdène de morphologie sphérique sont visibles et réparties de façon homogène sur la surface (Figure 6 – b). Ces particules ont une hauteur moyenne comprise entre 1 et 9 nm pour une largeur moyenne comprise entre 5 et 30 nm. (Figure 6 – b). Après calcination (Figure 6 - c), la rugosité augmente drastiquement atteignant 4 nm.

Cette augmentation s'explique par la présence de deux populations de particules de molybdène de tailles différentes. En effet, une partie des particules de molybdène conserve des dimensions semblables à celles observées après imprégnation (h = 1-9 nm pour une largeur moyenne comprise entre 5 et 30 nm tandis que l'autre partie des particules d'oxyde de molybdène forment des agrégats ce qui montre qu'un léger frittage des particules de molybdène a lieu lors du traitement thermique. Ces agrégats de taille conséquente (h = 20-70 nm pour une largeur comprise entre 100 et 500 nm) sont constitués de l'assemblage de nombreuses particules. Ce frittage partiel des particules après calcination peut s'expliquer par une proximité des particules de molybdène (forte densité surfacique) et par une faible interaction entre les clusters et le support. Les profils 3D associés à ces images témoignent de cette agrégation et de l'hétérogénéité de l'échantillon Annexe V).

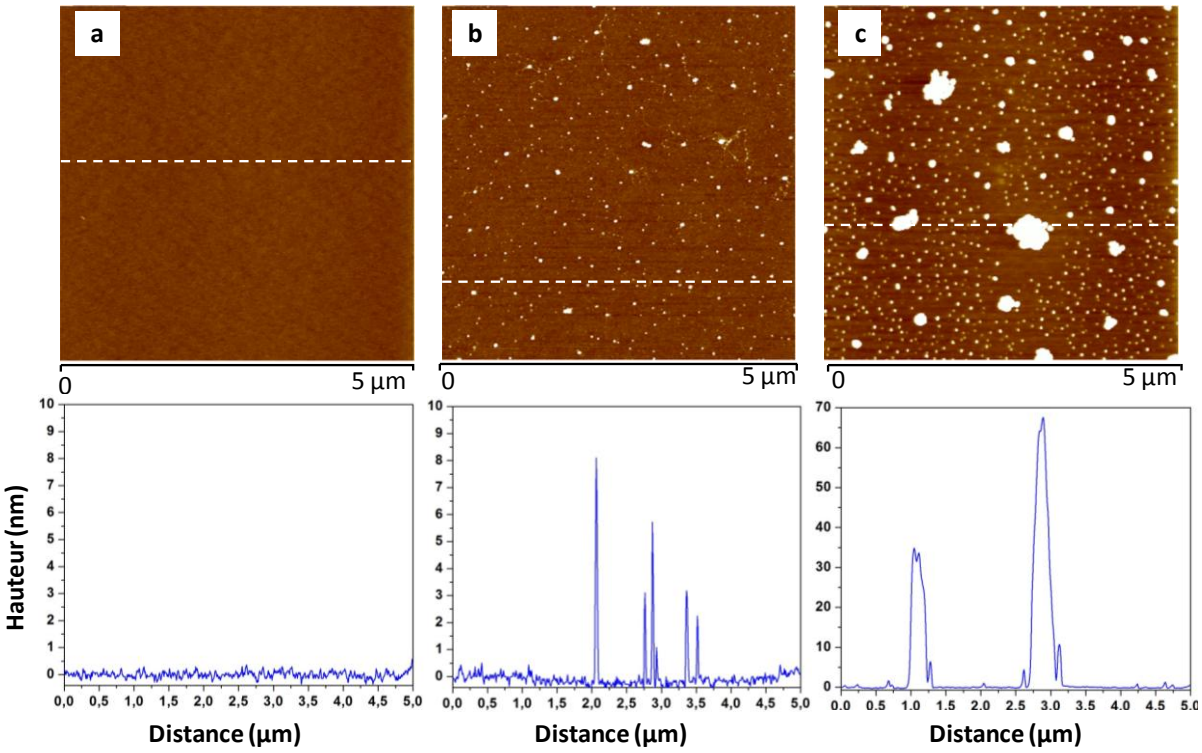


Figure 6 : Images AFM 2D à l'air (5 x 5 µm², mode peak force tapping) et profil de section associé (ligne blanche pointillée) de la face A ($\bar{2}$) de l'alumine α après a) nettoyage chimique et calcination, b) imprégnation d'une solution d'heptamolybdate haute teneur ([Mo]= 5,8. $^{-6}$ M) et c) calcination à 450 °C pendant 2h.

Avant imprégnation, la face M 1 $\bar{1}$ se différencie de la face A 11$\bar{2}$ par la présence de marches d'une hauteur comprise entre ,2 et ,3 nm réparties très régulièrement (Figure 7 - a). Ce facettage a été observé auparavant dans la littérature pour des températures de calcination de l'ordre de 1 °C mais non en deçà.[5]

Après imprégnation, les particules de molybdène sont réparties de façon relativement homogène sur la surface (Figure 7– b). La hauteur moyenne de ces particules est comprise entre 1 et 5 nm pour une largeur moyenne comprise entre 3 et 60 nm. Une rugosité de 0,69 nm est obtenue contre 0,13 nm avant imprégnation. La calcination du système modèle entraîne une répartition homogène des particules en surface mais également un frittage de certaines particules ce qui entraîne une forte augmentation de la rugosité qui atteint 4,1 nm, comme dans le cas de la face A $11\bar{2}$. La taille des particules non agrégées diminue également avec le traitement thermique, ainsi la hauteur moyenne est comprise entre 0,5 et 1,5 nm pour une largeur moyenne comprise entre 3 et 40 nm. La hauteur des agrégats est comprise entre 40 et 55 nm pour une largeur variant de 100 à 200 nm en moyenne. La formation d'agrégats en plus de la présence de particules de plus petite taille est similaire au comportement observé sur la face la face A $11\bar{2}$.

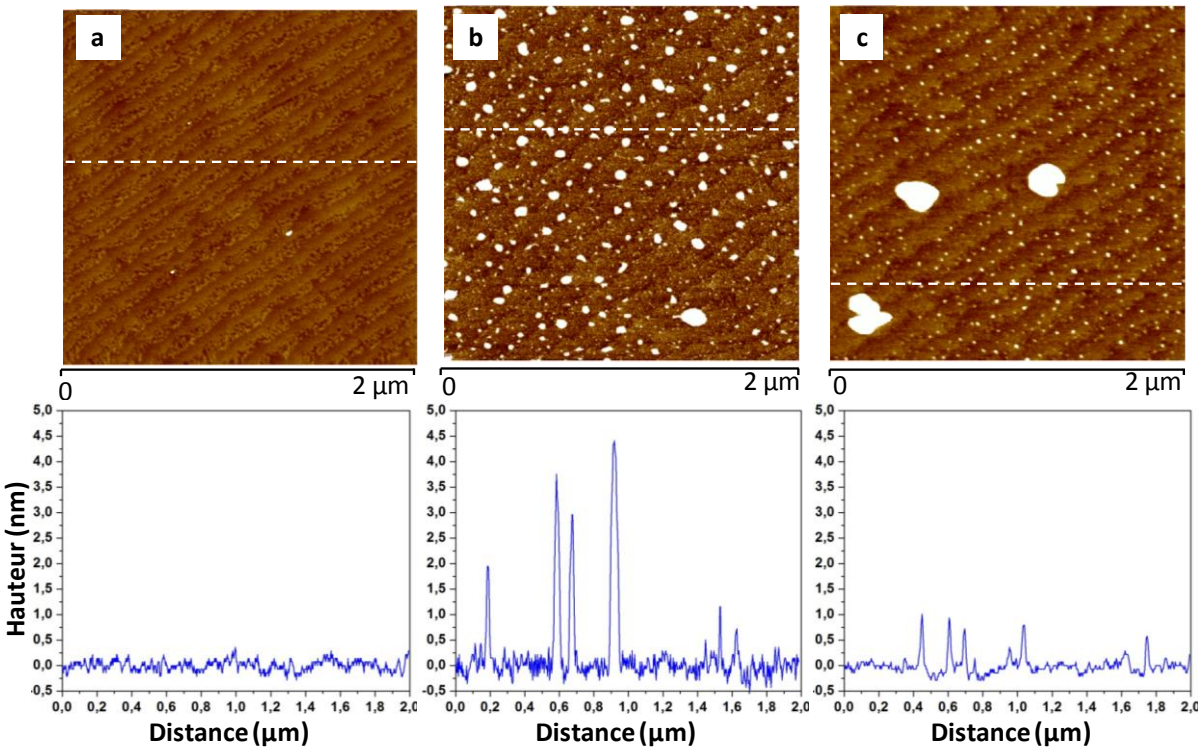


Figure 7 : Images AFM 2D à l'air (2 x 2 µm², mode peak force tapping) et profil de section associé (ligne blanche pointillée) de la face M ($\bar{}$) de l'alumine α après a) nettoyage chimique et calcination, b) imprégnation d'une solution d'heptamolybdate haute teneur ([Mo]= 5,8. $^{-6}$ M) et c) calcination à 450 °C pendant 2h.

On peut noter aussi qu'il n'existe pas de répartition privilégiée des particules de Mo sur les marches ou les terrasses puisque la distribution des particules sur la surface est relativement homogène.

Les marches ne constituent donc pas des sites de nucléation privilégiés. Enfin, on peut observer que le frittage des particules sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ engendre la formation d'agrégats obtenus à partir de plus petits clusters voisins car on peut noter un appauvrissement en clusters de petite taille dans les zones situées autour de ces agrégats.

II.2.2.d. Dispersion du Mo pour les systèmes modèles basse teneur

Le comportement des systèmes modèles basse teneur supportés sur les différentes surfaces d'alumine α étant très similaire, seules les images AFM de la face A $11\bar{2}$ seront présentées ici (Figure 8). Lors de l'imprégnation, les images AFM Figure 8- b) montrent la présence de structures fibreuses orientées réparties de façon hétérogène dans lesquelles des clusters de molybdène de taille relativement homogène sont visibles (hauteur : 1-3 nm et largeur : 15-20 nm). Après calcination (Figure 8 – c), les structures fibreuses disparaissent tandis que les clusters de molybdène se dispersent sur la surface tout en conservant des dimensions similaires à celles mesurées avant calcination. Dans le cas de catalyseurs basse teneur, le traitement thermique favorise donc la dispersion des particules de molybdène et aucun frittage n'est observé.

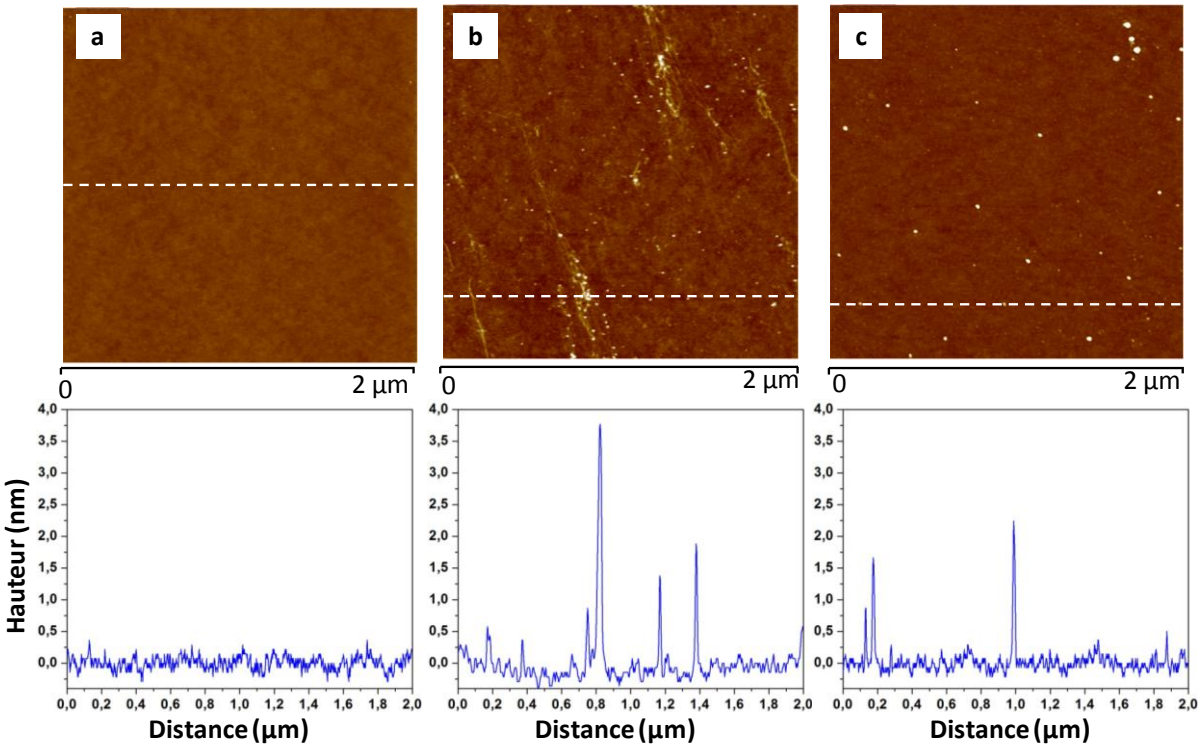


Figure 8 : Images AFM 2D à l'air (2 x 2 µm², mode peak force tapping) et profil de section associé (ligne blanche pointillée) de la face A ($\bar{2}$) de l'alumine α après a) nettoyage chimique et calcination, b) imprégnation d'une solution d'heptamolybdate basse teneur ([Mo]= , 4.10⁻⁶ M) et c) calcination à 450 °C pendant 2h.

II.2.2.e. Résumé des observations par AFM

Le Tableau résume l'ensemble des observations décrites ci-dessus. Les images AFM obtenues sur les systèmes modèles haute teneur après imprégnation de Mo montrent ainsi une dispersion homogène des particules de molybdène et seule la taille des particules varie entre les différentes orientations cristallines de 3 à 60 nm de largeur pour une hauteur de 0,5 à 9 nm. En revanche, après calcination, trois comportements différents ont pu être identifiés qui suggèrent des différences de force de liaison entre la phase oxyde et les différentes faces d'alumine α. Ainsi, sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$, des particules de molybdène de taille modérée (0,5 à 9 nm de haut et 5 à 40 nm de large) sont dispersées de façon homogène tandis qu'une agrégation d'une partie des particules est mise en évidence pour conduire à des agrégats de 100 à 500 nm de large pour une hauteur de 40 à 70 nm. Sur la face C (0001), les particules sont majoritairement agrégées, engendrant la formation de clusters de 2 à 8 nm de haut pour 600 à 900 nm de large.

		Face C (0001)		**Face R** $\bar{}$		**Face A** $\bar{}$		**Face M** $\bar{}$	
		Imprégnée	Calcinée	Imprégnée	Calcinée	Imprégnée	Calcinée	Imprégnée	Calcinée
Hauteur (nm)	P1 P2	1-3 -	1-4 2-8	2-6 -	1-4 -	1-9 -	1-9 50-70	1-5 -	0,5-2 40-55
Largeur (nm)	P1 P2	3-20 -	7-22 600-900	2-20 -	2-11 -	5-30	5-30 100-500	3-60	3-40 100-200
Type d'objets		Particules	Agrégats formés de particules	Particules	Particules	Particules	Particules + Agrégats	Particules	Particules + Agrégats
Répartition		Homogène	Hétérogène	Homogène	Homogène	Homogène	Hétérogène	Homogène	Hétérogène
Interaction Métal/support		**Faible**		**Forte**		**Moyenne**		**Moyenne**	

Tableau 1 : Résumé des observations par microscopie AFM des systèmes modèles après imprégnation haute teneur et calcination sur les faces C (0001), R ($\bar{}$ 2), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{}$) de l'alumine α. Pour différencier deux populations d'objets sur les surfaces, celles-ci sont notées P1 et P2.

La largeur des agrégats obtenus i.e. de l'ordre de la centaine de nanomètre sur les faces A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$) et C (0001) correspond à la taille des particules observées par de Jong et *al.*[6] après dépôt de molybdène sur un film de SiO_2 par spin-coating. Enfin, sur la face R $1\bar{1}2$, aucune agrégation ne semble avoir lieu et une dispersion très homogène de petites particules (1 à 4 nm de haut pour 2 à 11 nm de large) est observée.

L'état d'agrégation des particules de molybdène sur la surface renseigne sur la force des interactions impliquées avec le support.[7–9] L'absence d'agrégation observée sur la face R $1\bar{1}2$ après calcination plaide en faveur d'interactions métal-support relativement fortes. Au contraire, les faibles interactions avec la face C(0001) ne permettent pas une stabilisation des particules en surface ce qui entraîne ce fort état d'agrégation.[10]

Les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ ont un comportement intermédiaire avec majoritairement une stabilisation de particules individuelles mais aussi un léger frittage pour d'autres. Ce comportement coïncide bien avec les conclusions tirées au Chapitre III pour l'ensemble de ces faces.

Afin d'étudier la nature des espèces molybdiques déposées en surface à une échelle plus moléculaire des analyses complémentaires par ToF-SIMS et spectroscopie d'absorption X ont été réalisées sur ces systèmes modèles.

II.3. Nature des espèces molybdiques

II.3.1. Degré de condensation : ToF-SIMS

La présence de particules d'oxyde de molybdène de tailles plus ou moins conséquentes mises en évidence par microscopie AFM, pose la question de la nucléarité des espèces molybdiques. Afin de déterminer la nature de ces espèces, la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) a été utilisée. Cette technique permet de caractériser la composition élémentaire et moléculaire de l'extrême surface d'un matériau $<$,5 nm) en analysant les ions secondaires éjectés lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires (Annexe VI).[11–15] Ce type de caractérisation a été souvent utilisé pour étudier la composition de surface de supports oxydes de catalyseurs hétérogènes (zéolite,[16] alumine,[17] oxyde de titane[18]) ou encore la spéciation des espèces adsorbées sur ces supports.[6,19–24]

Ce type d'analyse a notamment été mis à profit sur poudres[25–27] pour des catalyseurs à base de Mo déposé sur silice-alumine et a permis de montrer que l'augmentation de la concentration de la solution d'imprégnation en molybdène entraînait la condensation des espèces monomériques vers des espèces polymériques d'oxyde de molybdène.

Dans le cas présent, des catalyseurs modèles synthétisés par imprégnation haute teneur sur les différentes faces de l'alumine α (C(0001), A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$) puis calcinés ont été analysés par spectrométrie ToF-SIMS en mode négatif (observations uniquement des anions).

Auparavant, un catalyseur classique préparé par imprégnation d'une alumine γ (200 $m^2.g^{-1}$) avec un taux de chargement de 21,4% en MoO_3 (equivalent à 5,3 $at.nm^{-2}$) a également été analysé pour servir de référence. Ce catalyseur a été imprégné par une solution très concentrée en Mo afin d'obtenir exclusivement des espèces polymériques (polymolybdates) en surface.[28] Cette référence permet d'évaluer les mécanismes de fragmentation qui ont lieu pour des espèces molybdiques supportées sur alumine lors du bombardement de l'échantillon par les ions secondaires. En effet, sous l'effet de ces ions secondaires les structures polymériques présentes sur l'échantillon peuvent être partiellement fragmentées en monomères ce qui engendre une perte d'information concernant la nucléarité des espèces.[15,29]

Les spectres obtenus lors de l'analyse du catalyseur conventionnel sur poudre (Figure 9) indiquent la présence d'espèces monomériques en majorité MoO_3^- et MoO_4^- mais révèlent également l'existence d'espèces polymériques en quantité significative et qui peuvent inclure un élément du support ($Mo_2O_6^-$, $Mo_2O_7^-$, $Mo_2O_8Al^-$, $Mo_3O_9^-$ et $Mo_3O_{11}Al^-$). Des espèces de taille plus conséquente ont pu également être détectées en très faible proportion ($Mo_4O_{12}^-$ et $Mo_5O_{15}^-$) mais ne sont pas présentées sur la Figure 9 pour des raisons de lisibilité. Ces premiers résultats montrent que, lors de l'analyse, les espèces de haut degré de condensation comme l'heptamolybdate sont fragmentées et seules des espèces de plus faible masse molaire sont détectées. D'autre part, ce catalyseur devant contenir très majoritairement des espèces polymolybdiques en surface,[30–33] il est fort probable que les espèces monomériques visibles sur les spectres proviennent de la fragmentation d'espèces plus condensées. Les espèces de plus faible masse molaire à 2 ou 3 atomes de molybdène peuvent être considérées comme les témoins de l'existence d'espèces de plus haut degré de condensation.

Il est possible d'estimer un degré de condensation à titre indicatif, celui-ci correspondant au rapport entre l'aire des signaux attribués aux espèces polymériques sur l'aire des signaux de toutes les espèces molybdiques.[25] Dans le cas de ce catalyseur conventionnel, ce degré de condensation devrait être élevé (plus de 70% approximativement[28]) car il ne contient à priori que des espèces polymériques.

En tenant compte de l'intensité des pics des spectres de masse le degré de condensation est en fait seulement de 13% (Figure 11 , ce qui est faible et indique qu'une forte fragmentation des espèces de haut degré de condensation se produit lors de l'analyse.

Les résultats obtenus sur ce composé de référence montrent que la technique de TOF-SIMS ne peut donner qu'une image partielle du degré de condensation des espèces molybdiques mais qu'elle doit néanmoins permettre de comparer des échantillons entre eux sur une base relative.

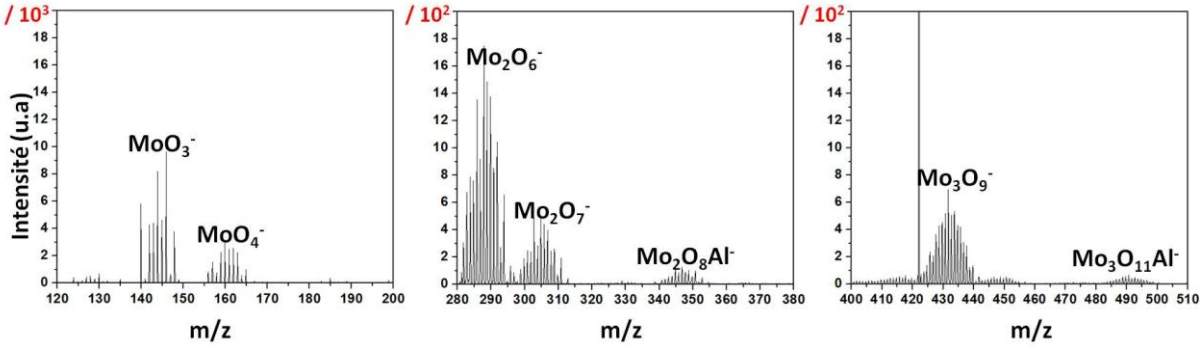


Figure 9 : Spectres de masse obtenus par ToF-SIMS négatif partiel d'un catalyseur supporté sur $\gamma\text{-}Al_2O_3$ chargée à 21,4 % en MoO_3.

Des analyses Tof-SIMS sur les systèmes modèles calcinés ont été réalisées sur les orientations A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ et R $1\bar{1}\,2$ qui présentent des particules isolées et agrégées (Figure 10). Pour ces trois systèmes, en plus des espèces monomériques (MoO_3^- et MoO_4^-), des espèces polymériques comportant deux ou trois atomes de molybdène ont été détectées. De plus, la présence d'atomes d'aluminium dans certaines des espèces suggère la formation de liaisons entre les particules d'oxyde de molybdène et la surface des wafers.

Le calcul du degré de condensation (rapport : Poly-Mo / (Poly-Mo+Mono-Mo)) pour ces systèmes modèles montre un très léger écart entre les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ et la face R $1\bar{1}\,2$. Ainsi, le degré de condensation s'élève à 6% pour les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ tandis qu'il est de 4% pour la face R $1\bar{1}\,2$ (Figure 11). D'autre part, le rapport d'intensité entre les espèces majoritaires polymériques ($Mo_2O_6^-$) et monomériques (MoO_3^-) est également légèrement plus faible pour la face R $1\bar{1}\,2$ (0,05) comparé aux faces A $11\bar{2}$ (0,07) et M $1\ \bar{1}$ (0,06) (Figure 11).

Ces résultats suggèrent donc la présence d'une proportion légèrement plus importante d'espèces polymériques pour les systèmes modèles supportés sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ de $\alpha\text{-}Al_2O_3$ par rapport au système supporté sur la face R $1\bar{1}\,2$.

Néanmoins, l'étude du catalyseur de référence a montré qu'on ne pouvait relier simplement le degré de condensation réel avec celui déduit du spectre de masse. Ces résultats sont en accord avec les images AFM (cf § II.2 puisqu'il a été montré que l'étape de calcination entrainait une agrégation partielle des particules de Mo sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ contrairement à la face R $1\bar{1}\,2$.

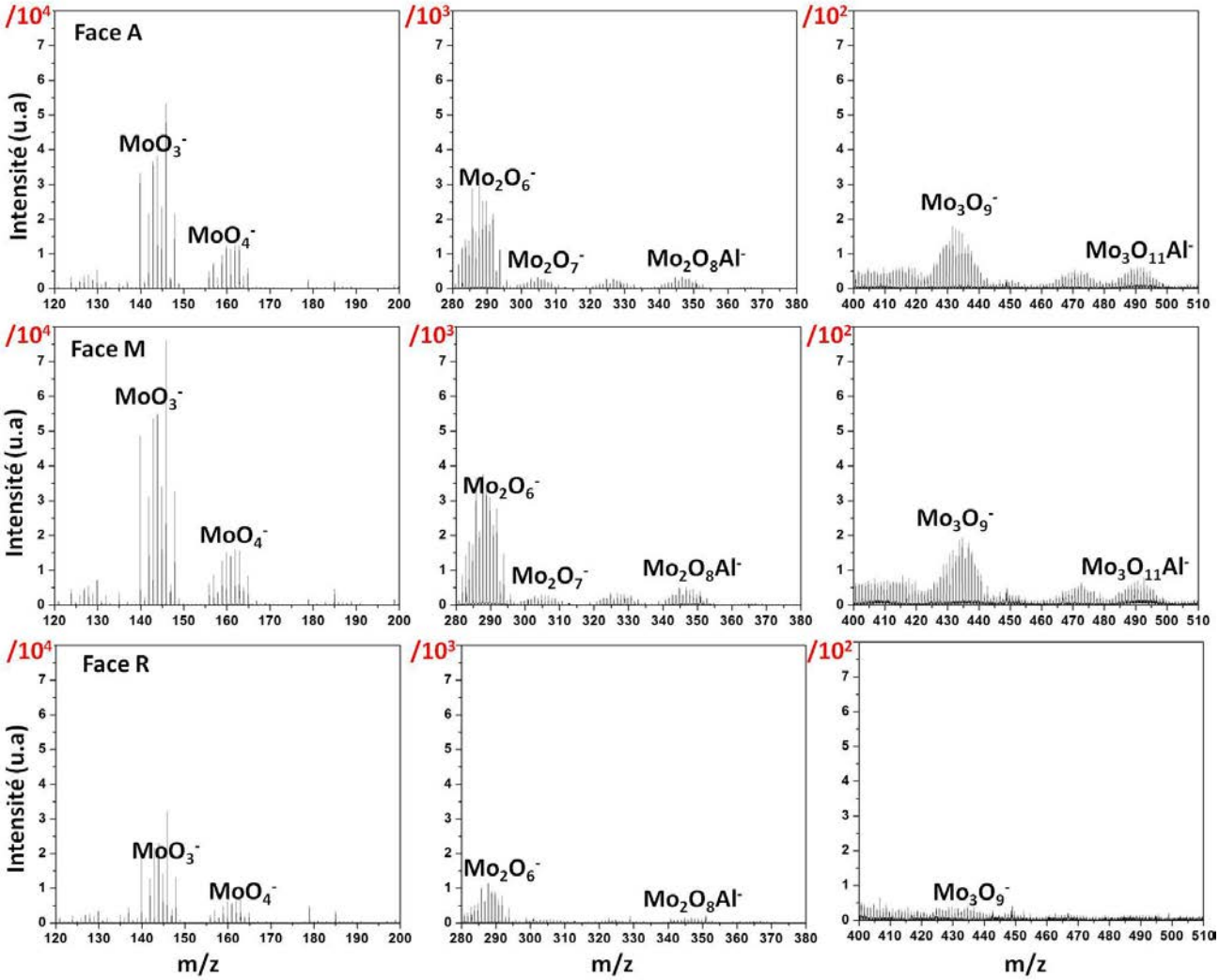


Figure 10 : Spectres de masse obtenus par ToF-SIMS négatif partiel des systèmes modèles après imprégnation haute teneur et calcination supportés sur les faces A ($\bar{2}$), M ($\bar{\ }$) et R ($\bar{\ }$ 2) de $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

Afin de préciser la nature moléculaire des espèces molybdiques présentes en surface, les systèmes modèles ont été analysés par spectroscopie d'absorption X GI-EXAFS). Cette technique permet en effet d'apporter des informations sur l'environnement chimique du molybdène (coordinence, distance atomique mais aussi sur l'orientation spécifique ou non des espèces en surface grâce à une analyse selon différentes orientations du wafer par rapport au faisceau synchrotron (cf Chapitre II - § IV).

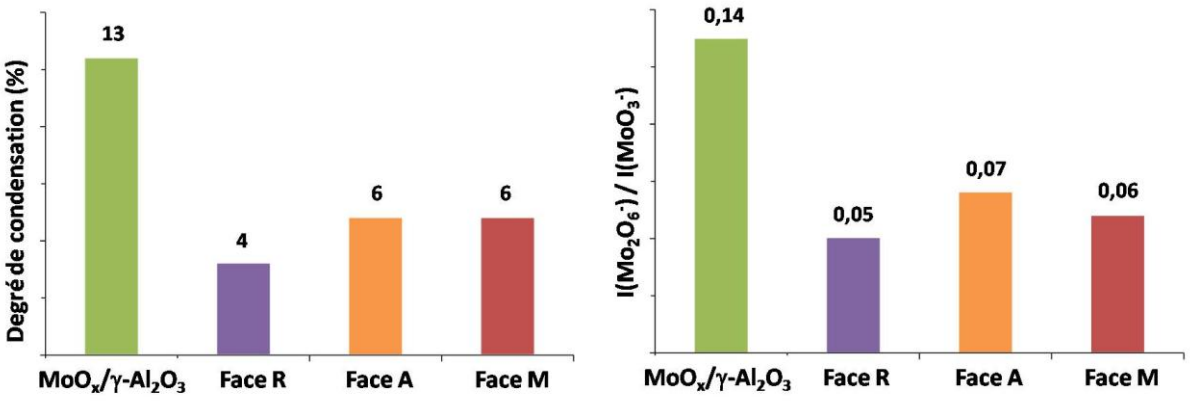


Figure 11 : Degré de condensation (Poly-Mo / (Poly-Mo + Mono-Mo)) et rapports d'intensité des espèces majoritaires polymériques ($Mo_2O_6^-$) et monomérique (MoO_3^-) pour un catalyseur de référence supporté sur $\gamma\text{-}Al_2O_3$ chargé à 20,4 % en MoO_3 et pour les systèmes modèles imprégnés haute teneur et calcinés supportés sur les faces A ($\bar{2}$), M ($\bar{\ }$) et R ($\bar{\ }$2) de $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

II.3.2. Approche moléculaire de la phase oxyde par GI-EXAFS

Les études menées par GI-EXAFS sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL sur les systèmes modèles à l'état oxyde ont été réalisées uniquement sur les catalyseurs imprégnés haute teneur calcinés pour des raisons de temps. Les principaux résultats obtenus seront présentés dans ce paragraphe en considérant d'abord la région du XANES puis celle de l'EXAFS. Tous les spectres d'absorption X ont été acquis selon deux directions du wafer d'alumine parallèle et perpendiculaire au vecteur champ électrique du faisceau synchrotron afin de mettre en évidence d'éventuels effets de polarisation cf Chapitre II - § IV).

II.3.2.a. Etude XANES des systèmes modèles : $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$

La symétrie du molybdène au sein des espèces molybdiques déposées sur la surface des wafers d'alumine a été déterminée par comparaison avec les spectres d'absorption des rayons X au seuil K du Mo (XANES) de composés de références (cf Chapitre III). Pour mémoire, les spectres d'absorption dans la région du XANES des composés de références (AHM (heptamolybdate), MoO_3 et Na_2MoO_4) sont présentés Figure 12.

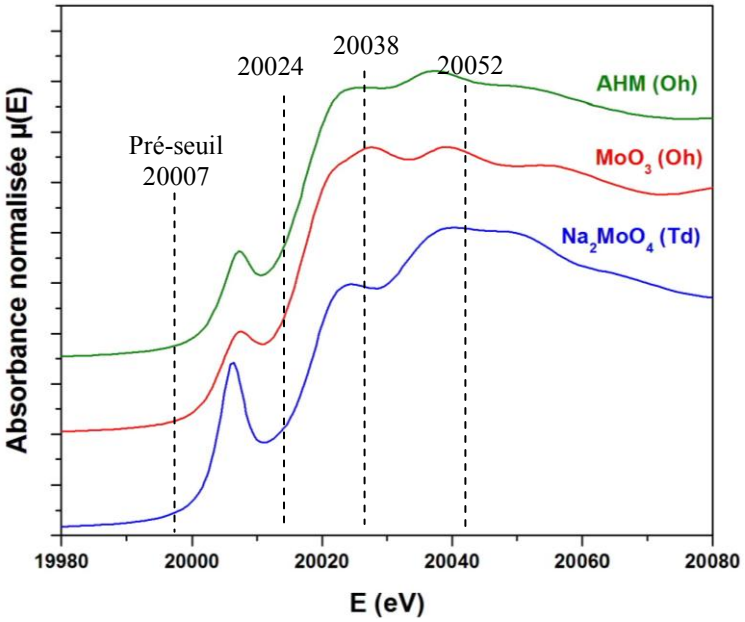


Figure 12 : Seuils d'absorption des rayons X au seuil K du Mo (XANES) de composés de référence où le molybdène est soit en symétrie tétraédrique (Na_2MoO_4 (Td)) soit en symétrie octaédrique (noté Oh, pour MoO_3 et l'heptamolybdate(AHM)).

D'une manière générale, les spectres XANES obtenus pour les catalyseurs modèles supportés sur les faces C (0001), R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ montrent un pré-seuil de faible intensité à 20006 eV ainsi que trois épaulements à 20023 eV, 200037 eV et 20056 eV (Figure 13). La structure du seuil de ces catalyseurs modèles indique donc par comparaison avec les spectres de référence que le molybdène adopte une symétrie octaédrique légèrement distordue proche de celle présente dans un polymolybdate tel que l'heptamolybdate d'ammonium.[34,35]

Lors du changement de polarisation (cf. Chapitre II - § IV), l'allure générale des spectres XANES obtenus pour les faces C (0001) et M $1\bar{1}$ reste identique (Figure 13) montrant ainsi que les espèces molybdiques ne sont pas orientées de façon spécifique sur ces deux facettes de l'alumine α. Pour la face M $1\bar{1}$ un pic semble apparaître à 20023 eV en polarisation parallèle. Cependant, le spectre de cet échantillon dans cette polarisation est altéré par la présence de nombreux pics de diffraction du faisceau X sur la surface. Le maximum observé à 20023 eV fait partie des pics de diffraction et ne peut être attribué à un effet de polarisation tout comme le décalage au pré-seuil.

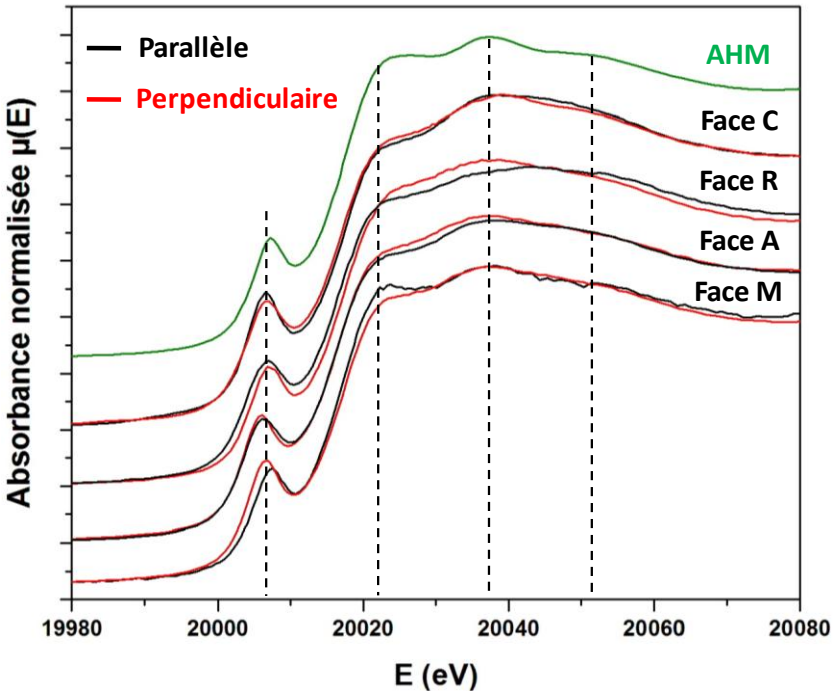


Figure 13 : Seuils d'absorption des rayons X au seuil K du Mo (XANES) selon deux polarisations (parallèle et perpendiculaire) de catalyseurs modèles obtenus par imprégnation haute teneur et calcination, supportés sur les faces C (0001), R ($\bar{}$ 2), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{}$) de $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Le seuil d'absorption de l'heptamolybdate (noté AHM) est également présenté comme référence.

En revanche, le changement de polarisation a un réel effet sur la structure du spectre XANES du catalyseur supporté sur la face R $1\bar{1}2$ (Figure 13). Ainsi, le pré-seuil est très légèrement plus intense en polarisation parallèle, tandis que le deuxième épaulement (vers 20037 eV) perd en intensité. Ces différences mettent en évidence un effet de polarisation en accord avec les travaux de Tougerti et *al*.[36] Les espèces molybdiques semblent donc, au moins pour partie, orientées de façon spécifique sur la surface soulignant ainsi le rôle du support dans l'interaction avec la phase oxyde.

Enfin, pour le catalyseur modèle supporté sur la face A $11\bar{2}$, le changement de polarisation influence de manière faible (mais notable) la structure du seuil entre 20020 eV et 20040 eV (Figure 13). Ce faible effet de polarisation permet de suggérer qu'il existe une orientation spécifique des complexes de molybdène sur la face A $11\bar{2}$ du support.

II.3.2.b. Bilan de l'apport du XANES pour la structure des espèces supportées

L'étude des spectres XANES a apporté des informations relatives à la symétrie du molybdène et à l'orientation des espèces molybdiques sur les différentes surfaces d'alumine. Le Tableau 2 résume les principales caractéristiques des spectres et les informations obtenues.

Ainsi, pour l'ensemble des systèmes modèles le XANES indique que le molybdène se trouve en symétrie octaédrique au sein d'espèces polymolybdiques de structure proche de celle de l'heptamolybdate. Aucun effet de polarisation n'est visible pour les faces M $1\ \bar{1}$ et C (0001). Au contraire, le système modèle préparé sur la face R $1\bar{1}\ 2$ montre un effet de polarisation marqué et plus faible sur la face A $11\bar{2}$, impliquant un effet structurant de ces surfaces vis-à-vis des particules d'oxyde de molybdène.

	Energie du pré-seuil (eV)	Energie des épaulements (eV)	Symétrie du Mo	Effet de polarisation
C (0001)	20007	20023, 20037, 20056	Octaédrique	Non
R $\bar{}$	20007	20024, 20037, 20056	Octaédrique	Modéré
A $\bar{}$	20006	20022, 20036, 20056	Octaédrique	Faible
M $\bar{}$	20007	20023, 20037, 20056	Octaédrique	Non

Tableau 2 : Bilan des analyses dans la région du XANES pour les systèmes modèles après imprégnation haute teneur et calcination sur les faces C (0001), R ($\bar{}$ 2), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{}$) de l'alumine α.

L'analyse des spectres EXAFS a donc été réalisée pour préciser l'environnement chimique du molybdène en termes de nombre de voisins et de distances interatomiques avec ceux-ci.

II.3.2.c. Etude EXAFS des systèmes modèles : $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$

Le signal EXAFS a principalement été analysé pour identifier la présence ou non de seconds voisins molybdène afin d'étudier la nucléarité des espèces molybdiques présentes sur la surface des monocristaux. Le pic des premiers voisins oxygène n'a pas été analysé en détail car il est établi que les espèces polymolybdiques présentent des polyèdres de coordination fortement distordus avec des groupes de liaisons Mo-O courtes, moyennes et longues.[37] Cette distribution de distances conduit à des interférences constructives et destructives du signal EXAFS provenant de la 1ère couche Mo-O ce qui rend l'analyse quantitative du nombre de voisins oxygènes extrêmement délicate et souvent peu informative.[38]

Pour le catalyseur modèle supporté sur la face M $1\ \bar{1}$, la présence de pics de diffraction déjà notée lors de l'analyse de la région XANES conduit à une déformation importante du signal EXAFS ce qui le rend inexploitable. En revanche, les spectres EXAFS des matériaux modèles supportés sur les faces A $11\bar{2}$, C (0001) et R $1\bar{1}\ 2$ seront présentés ici.

i. Système modèle supporté sur la face C (0001)

Aucun effet de polarisation n'a été mis en évidence sur les spectres XANES (cf. § II.3.2.a). Les spectres EXAFS du système modèle selon les deux polarisations (Figure 14) sont également très similaires ce qui confirme une orientation aléatoire des clusters de Mo à l'état oxyde sur la surface.

Les transformées de Fourier correspondantes ne montrent pas la présence de seconds voisins molybdène (Figure 14). Il pourrait en être déduit que les espèces molybdiques sont donc isolées sur la surface du monocristal ce qui contraste avec i la conclusion tirée du XANES présence d'espèces polymolybdiques et ii les observations AFM où des agrégats d'oxyde de molybdène formés de particules de 600 à 900 nm de large étaient visibles.

On peut, en revanche, émettre l'hypothèse que les clusters ou particules de Mo formés sur la face C (0001) sont peu organisés (amorphes) ce qui conduit à un désordre structural important et donc un facteur de Debye-Waller élevé qui pourrait expliquer la disparition du signal attribué à la couche Mo-O-Mo du signal EXAFS.

On peut noter à ce propos que Chiu et *al.*[39] avait observé une situation similaire sur poudre et en avait conclu sans rationalisation qu'une quantité importante de polymolybdates à deux dimensions n'étaient pas détectés par la spectroscopie EXAFS.

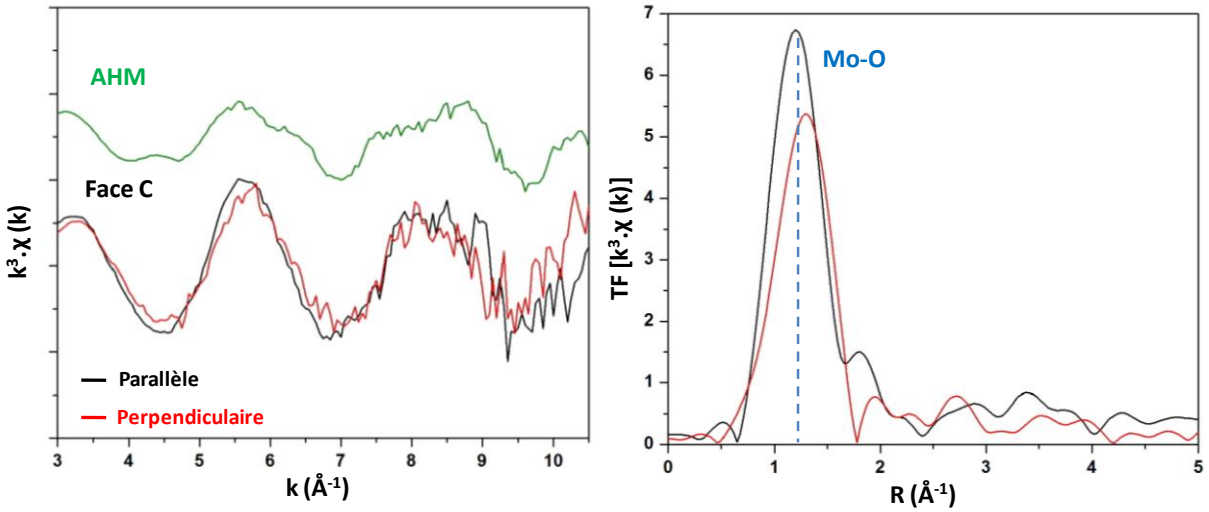


Figure 14 : Spectres EXAFS au seuil K du Mo (pondérés en k^3) de l'heptamolybdate d'ammonium (noté AHM) et du catalyseur modèle supporté sur la face C (0001) en polarisations parallèle et perpendiculaire et transformées de Fourier correspondantes (Δk = 4-10 $Å^{-1}$) du système modèle.

ii. Système modèle supporté sur la face A ($\bar{2}$)

Les spectres XANES ont permis de montrer précédemment (cf. § II.3.2.a la présence d'un léger effet de polarisation pour le catalyseur modèle supporté sur la face A $11\bar{2}$. L'analyse du signal EXAFS rend également compte de cet effet avec la présence d'un épaulement autour de 6,3 $Å^{-1}$ pour la polarisation parallèle uniquement (Figure 15 . On peut aussi noter la présence d'un épaulement à 7,9 $Å^{-1}$ pour les deux polarisations. Ces deux épaulements sont également présents sur le signal EXAFS de l'heptamolybdate d'ammonium. Ces résultats convergent donc vers la présence d'espèces polymériques sur cette face de l'alumine α en accord avec le XANES. De plus, l'effet de polarisation observé suggère que ces espèces sont, au moins en partie, orientées sur la surface de l'alumine.

Les transformées de Fourier des signaux EXAFS ci-dessus (Figure 15) sont représentées sur la Figure 16. Pour quantifier les différences en termes de seconds voisins molybdène, l'affinement du signal EXAFS a été réalisé pour les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire sur le pic correspondant à la seconde sphère de coordination (2,7 Å < R < 3,5 Å, Figure 16 - a).

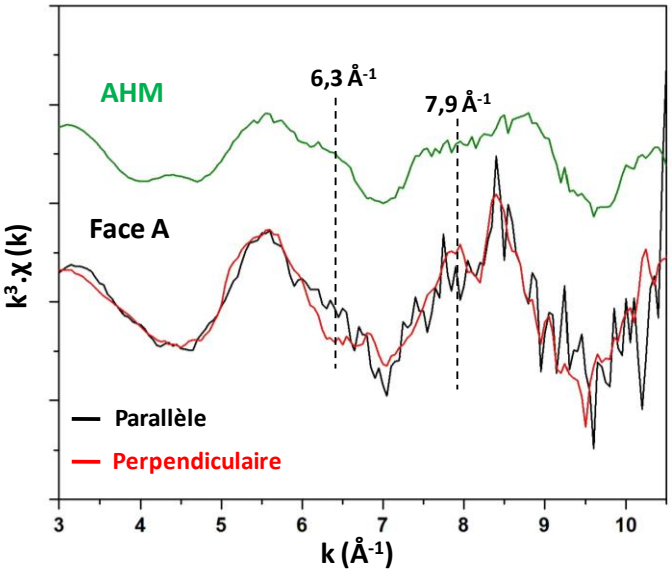


Figure 15 : Spectres EXAFS au seuil K du Mo (pondérés en k^3) pour l'heptamolybdate d'ammonium (AHM) et pour le catalyseur modèle supporté sur la face A ($\bar{2}$) en polarisations parallèle et perpendiculaire. Les pointillés noirs indiquent les épaulements caractéristiques de l'heptamolybdate.

L'affinement de ce pic situé autour de 3 Å montre un bon accord avec les spectres expérimentaux (Figure 16 – b et c). Il est ainsi possible de modéliser ce pic avec une seule contribution Mo-Mo située à 3,37 Å de l'atome absorbeur Mo attribuée à 2,3 et 1,9 voisins molybdène pour les polarisations parallèle et perpendiculaire respectivement (Tableau 3).

Les paramètres de l'affinement distance et nombre de coordination sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement sur des catalyseurs à base de Mo supportés sur alumine en poudre[40] et confirment donc la présence d'espèces polymolybdates en surface du catalyseur modèle en accord avec les analyses ToF-SIMS mais aussi avec les observations AFM où des clusters d'oxyde de molybdène avaient été identifiés. La présence d'un nombre de coordination $N_{Mo\text{-}Mo}$ différent pour les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire) indique une orientation spécifique des espèces molybdiques sur la surface. Ainsi pour expliquer un nombre de seconds voisins Mo à 3,37 Å plus élevé en polarisation parallèle, les liaisons Mo-O-Mo concernées doivent être orientées parallèlement au vecteur champ électrique. Or, si on considère un complexe d'heptamolybdate, une distance Mo-Mo de 3,37 Å existe pour deux types de liaisons Mo-Mo (notées 1 et 2 sur la Figure 17).

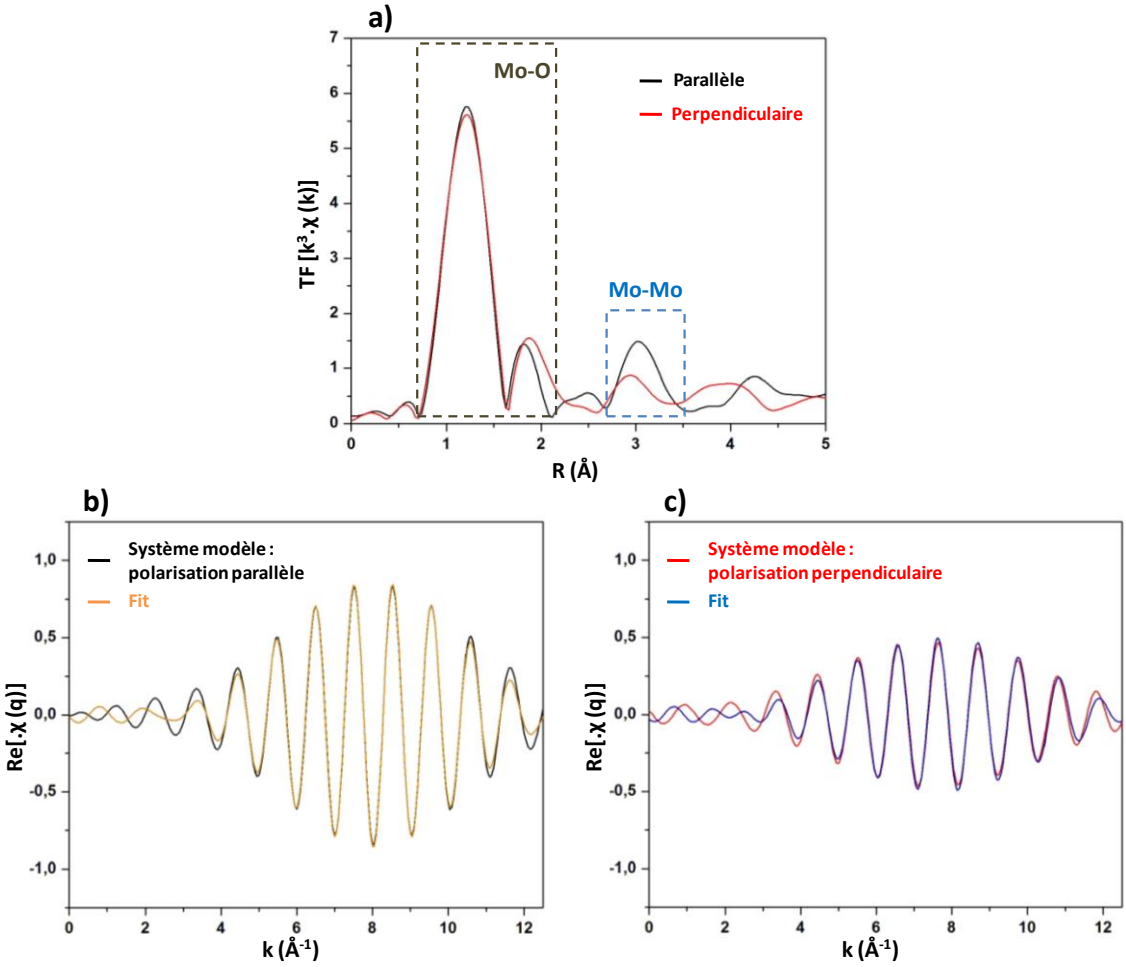


Figure 16 : a) Transformée de Fourier (Δk = 4-10 $Å^{-1}$) des spectres EXAFS de la Figure 15 des systèmes modèles supportés sur la face A ($\overline{2}$) en polarisations parallèle et perpendiculaire. La fenêtre bleue indique le pic pour lequel l'affinement a été réalisé. b) Affinement du pic à 3 Å pour le catalyseur modèle en polarisation parallèle (en noir le spectre expérimental, en orange l'affinement). c) Affinement du pic à 3 Å pour le catalyseur modèle en polarisation perpendiculaire (en rouge le spectre expérimental, en bleu l'affinement)

Polarisation	Sphère	N	σ^2 (Å^2)	R ± ΔR Å	ΔE_0 (eV)	R-factor
Parallèle	Mo-Mo	2,3	0,008	3,37 ± 0,01	3,1	3.10^{-2}
Perpendiculaire	Mo-Mo	1,9	0,011	3,37 ± 0,06	-0,5	7.10^{-2}

Tableau 3 : Résultats de l'affinement des spectres EXAFS du système modèle supporté sur la face A ($\bar{2}$) en polarisations parallèle et perpendiculaire pour la seconde sphère de coordination.

On peut alors émettre une hypothèse sur l'orientation des espèces polymolybdates en surface en considérant que les liaisons notées (1) sur la Figure 17 sont exaltées et donc parallèles au vecteur champ électrique quand le wafer est horizontal (polarisation parallèle). Si le wafer est en position perpendiculaire, aucune liaison à la bonne distance n'est strictement parallèle au vecteur champ électrique (Figure 17 - droite) expliquant la diminution du nombre de voisins molybdène. Sur cette surface il existe donc une proportion majoritaire d'espèces polymolybdiques (du type heptamolybdate) qui sont liées de manière plane sur la surface.

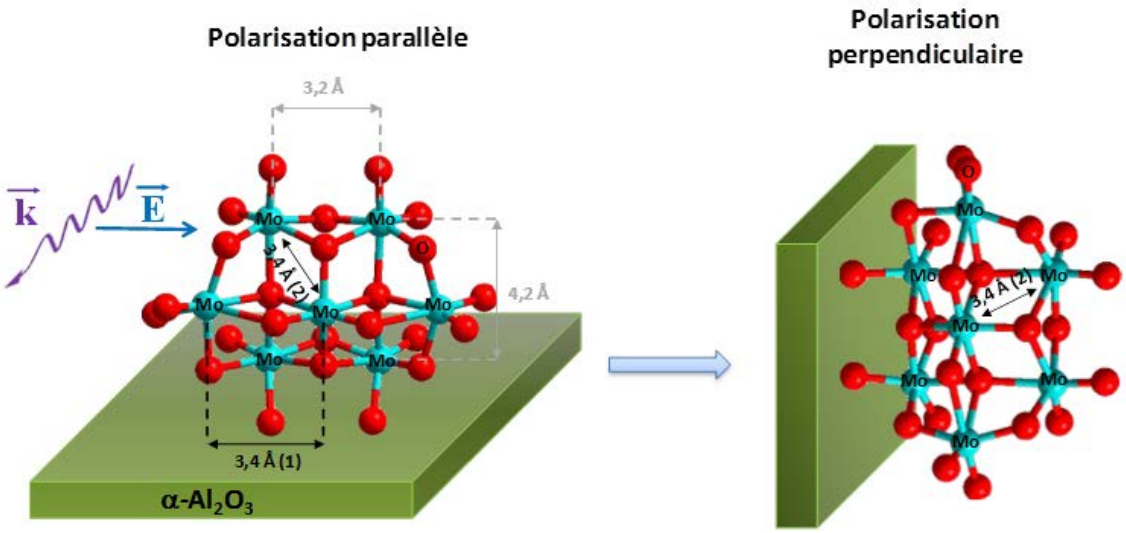


Figure 17 : Hypothèse sur l'orientation des polymolybdates sur la face A ($\bar{2}$) de l'alumine α en polarisation parallèle et perpendiculaire.

iii. Système modèle supporté sur la face R ($\bar{2}$)

Les spectres XANES du catalyseur modèle supporté sur la face R $1\bar{1}2$ ont mis en évidence un effet de polarisation modéré. Cet effet est également visible sur les spectres EXAFS et sur les transformées de Fourier qui montrent des différences pour les couches Mo-O et Mo-O-Mo selon les deux polarisations (Figure 18).

Un épaulement plus marqué sur les oscillations EXAFS est visible pour la polarisation parallèle à 4,5 $Å^{-1}$, ainsi qu'une diminution de l'intensité du signal à 5,9 $Å^{-1}$ (Figure 18 - a). Lorsque l'on effectue la transformée de Fourier Δk = 4-10 $Å^{-1}$) des spectres EXAFS (Figure 18 - b), on observe une différence d'intensité pour le pic Mo-O à 1,2 Å qui est beaucoup plus intense pour la polarisation perpendiculaire.

Concernant la 2nde sphère de coordination (couche Mo-O-Mo), deux pics sont présents à 2,8 et 3,4 Å (sans correction de décalage de phase pour la polarisation perpendiculaire alors qu'aucun pic n'est visible pour la polarisation parallèle. Ces deux pics sont aussi présents pour l'heptamolybdate avec une distance Mo-Mo légèrement plus faible de 2,7 et 3,2 Å (Figure 18 - b). L'affinement de la 2nde sphère de coordination (voisins Mo-Mo, Δk = 2,5-3,6 $Å^{-1}$ pour la polarisation perpendiculaire montre qu'il est possible de modéliser les deux pics avec deux contributions Mo-Mo situées à 3,21 et 3,41 Å de l'atome absorbeur (Mo), attribuée chacune à 2,2 et 1,4 voisins molybdène (Tableau 4). Par comparaison avec la littérature, il apparait que le nombre de voisins molybdène déterminé pour ce système modèle est de l'ordre de grandeur de celui déterminé sur des catalyseurs à base de Mo supportés sur alumine en poudre (1,7 pour les deux contributions Mo-Mo).[40] Cet affinement montre donc la présence d'un polymolybdate de type heptamolybdate en surface du catalyseur modèle en accord avec les travaux de thèse de A. Tougerti.[36]

Comme pour la face A $11\bar{2}$, l'effet de polarisation observé sur cette surface peut s'expliquer par une orientation spécifique des espèces de type polymolybdate en surface. En effet, les liaisons Mo-O-Mo à 3,21 et 3,41 Å sont exaltées en polarisation perpendiculaire et doivent donc être parallèles au vecteur champ électrique dans ce cas. On peut donc envisager une liaison de l'heptamolybdate avec sa plus grande longueur perpendiculaire à la surface sur la face R $1\bar{1}2$ de l'alumine α (Figure 19) pour expliquer l'observation de ces liaisons Mo-O-Mo à 3,2 et 3,4 Å. L'observation de deux contributions Mo-O-Mo pour la face R $1\bar{1}2$ contre une seule pour la face A $11\bar{2}$ plaide en faveur d'une structure plus ordonnée pour le polymolybdate déposé sur la première.

L'orientation des espèces polymériques serait donc globalement perpendiculaire à la surface sur la face R $1\bar{1}2$ et majoritairement parallèle sur la face A $11\bar{2}$ même s'il existe une part importante d'espèces polymolybdiques orientées de manière aléatoire car l'effet de polarisation observé (notamment sur la face A $11\bar{2}$) est modéré.

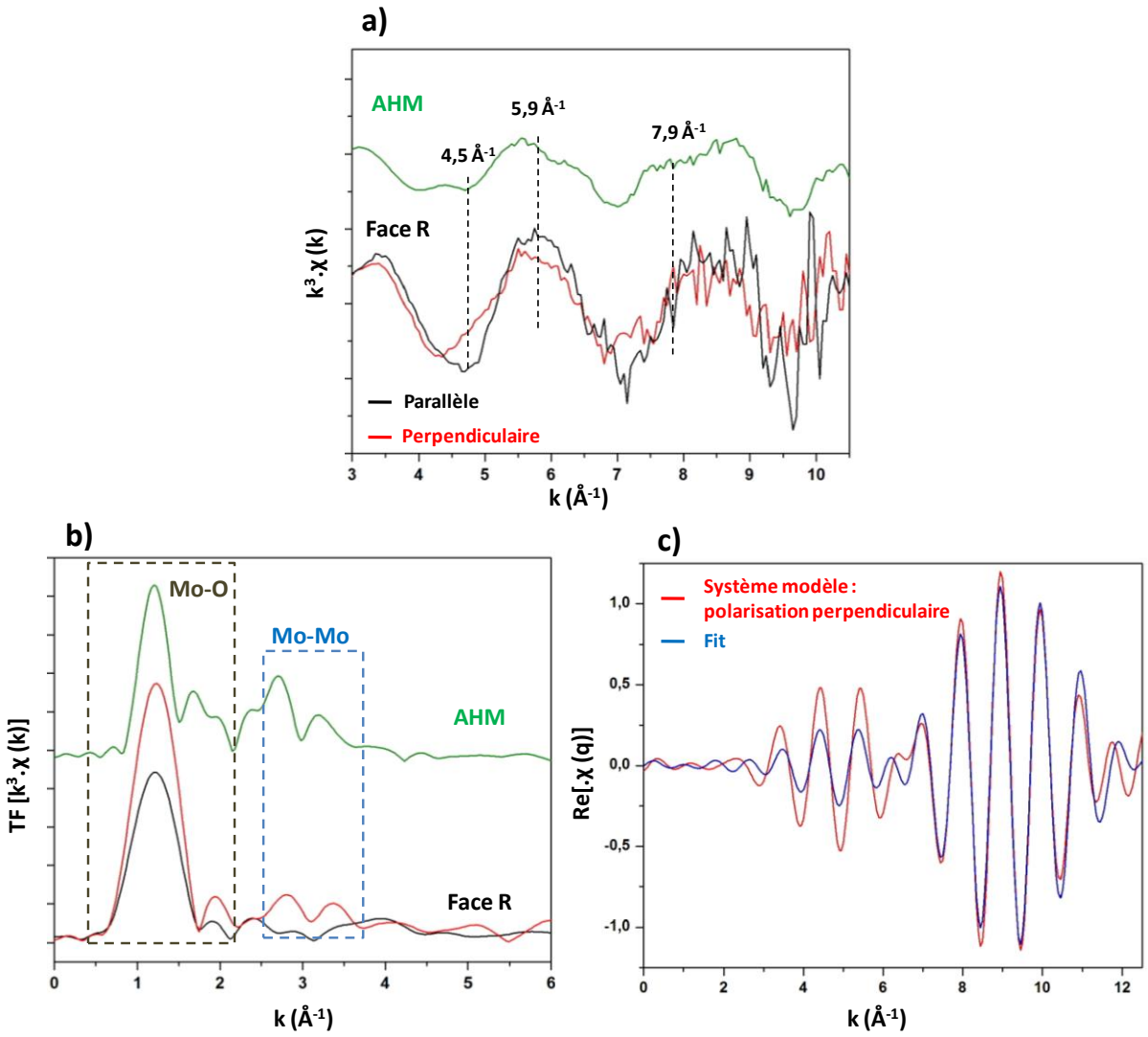


Figure 18 : a) Spectres EXAFS au seuil K du Mo (pondérés en k^3), b) transformées de Fourier correspondantes (Δk = 4-10 $Å^{-1}$) de l'heptamolybdate d'ammonium (AHM) et du catalyseur modèle supporté sur la face R (¯ 2) en polarisations parallèle et perpendiculaire et c) affinement de la 2nde sphère de coordination (Mo-Mo) pour le catalyseur modèle en polarisation perpendiculaire (en rouge le spectre expérimental, en bleu l'affinement).

Polarisation	Sphère	N	σ^2 ($Å^2$)	R ± ΔR Å	ΔE_0 (eV)	R-factor
Perpendiculaire	Mo-Mo1	2,2	0,012	3,21 ± 0,12	-2,1	9.10^{-2}
	Mo-Mo2	1,4	0,003	3,41 ± 0,17		

Tableau 4 : Résultats de l'affinement du spectre EXAFS du système modèle supporté sur la face R ($\overline{2}$) en polarisation perpendiculaire pour la seconde sphère de coordination (voisins Mo-Mo).

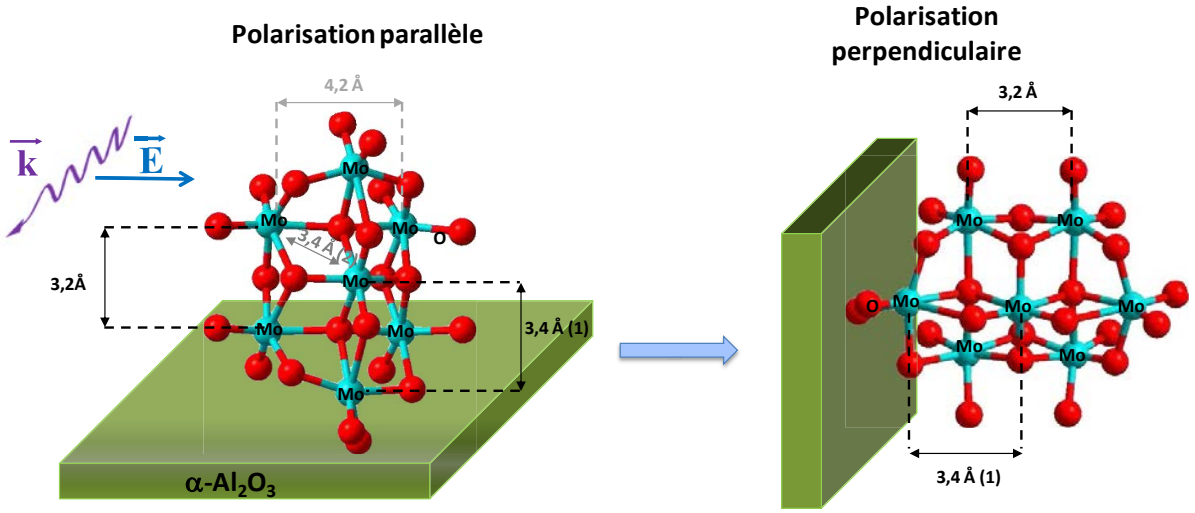


Figure 19 : Hypothèse sur le mode d'adsorption d'un polymolybdate de type heptamolybdate sur la face R (¯ 2) de l'alumine α.

Les facettes R $1\bar{1}2$ et A $11\bar{2}$ de l'alumine α auraient donc un effet structurant sur les particules d'oxyde de molybdène contrairement aux faces C 1 et M $1\bar{1}$.

II.4. Conclusion sur la phase oxyde des systèmes modèles $MoO_x/\alpha\text{-}Al_2O_3$

Les catalyseurs modèles sous leur forme oxyde ont principalement été étudiés après imprégnation haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) et calcination, par différentes techniques (AFM, XPS, GI-EXAFS et ToF-SIMS). Ces différentes analyses ont mis en évidence un effet du support sur les caractéristiques de la phase oxyde (Tableau 5).

	Etat d'agrégation des particules (AFM)	Espèces polymériques (ToF-SIMS)	Présence de 2nd voisins Mo (SAX)	Orientation privilégiée des clusters de Mo (SAX)	Interaction M/S (qualitatif)
C (0001)	Fort	Non analysé	Non	Non	Faible
R ¯	Aucun	Oui	Oui	perpendiculaire	Forte
A ¯	Faible	Oui	Oui	parallèle	Moyenne
M ¯	Faible	Oui	Non analysé	Non analysé	Moyenne

Tableau 5 : Bilan des résultats obtenus sur les systèmes modèles supportés sur les faces C (0001), R (¯ 2), A (2̄) et M (¯) de l'alumine α après imprégnation haute teneur et calcination.

Ainsi, sur la face C (0001), les particules d'oxyde de molybdène forment des agrégats après calcination (AFM). La spectroscopie d'absorption X montre quant à elle que le molybdène se trouve en coordinence octaédrique au sein d'agrégats fortement désorganisés amorphes . Les interactions de la phase oxyde avec le support peuvent donc être qualifiées de faibles.

La face R $1\bar{1}2$ présente un comportement différent des autres orientations puisque les particules d'oxyde de molybdène (de taille très homogène) ne s'agrègent pas après calcination mais ont plutôt tendance à rester dispersées de façon homogène sur la surface. Les spectres XANES et EXAFS montrent un effet de polarisation marqué. En effet, en polarisation perpendiculaire deux pics à 3,2 et 3,4 Å attribués à des 2nd voisins molybdène sont visibles en EXAFS alors qu'ils sont inexistants en polarisation parallèle. Ces pics concordent avec ceux d'un polymolybdate de type heptamolybdate, montrant ainsi que des espèces polymériques sont présentes sur la surface et semblent orientées de manière perpendiculaire par rapport au support. La face R $1\bar{1}2$ joue donc un rôle structurant sur les clusters de phase oxyde et la bonne dispersion des particules après calcination pointe vers l'existence d'interactions fortes avec la phase oxyde.

Les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ conduisent à des résultats similaires comme dans le cas de l'adsorption à l'équilibre cf. Chap. III . Les images AFM montrent une agrégation des particules d'oxyde de molybdène après calcination mais aussi la présence de plus petites particules dispersées de façon très homogène sur la surface. Ces deux faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ présentent donc un comportement intermédiaire à celui des faces C (0001) et R $1\bar{1}2$ en termes d'interaction métal/support. Ces particules sont constituées d'espèces polymériques du molybdène d'après les résultats ToF-SIMS, XANES et EXAFS. Les spectres XANES et EXAFS mettent en évidence un léger effet de polarisation pour la face A $11\bar{2}$ uniquement. Ainsi, les spectres EXAFS montrent un pic unique à 3,36 Å, attribué à des 2nd voisins molybdène dans les deux polarisations mais de plus faible intensité pour la polarisation perpendiculaire. Ces résultats convergent donc vers la présence d'espèces polymériques de molybdène orientées de manière parallèle au support.

Les résultats obtenus sur les catalyseurs à l'état oxyde ont démontré que le support joue un rôle majeur sur l'orientation, la polymérisation et la dispersion des particules d'oxyde de molybdène par l'intermédiaire d'interactions métal-support plus ou moins fortes.L'étude de la genèse de la phase active sous forme sulfure sur les différents monocristaux d'alumine α constituera l'objet du paragraphe suivant afin de déterminer si les différences observées en terme d'interactions oxyde métallique/support ont également une influence sur les caractéristiques de la phase sulfure (MoS_2).

III. Etude de la phase sulfure des catalyseurs modèles $MoS_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$

Les catalyseurs modèles oxydes haute et basse teneur ont été sulfurés à différentes températures avec un mélange gazeux H_2S(15% en volume)/H_2 puis caractérisés par plusieurs techniques analytiques. La spectrométrie XPS a été utilisée pour suivre le taux de sulfuration de ces catalyseurs modèles en fonction de la température de sulfuration pour chaque orientation cristallographique du support. La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour étudier la taille des feuillets des catalyseurs haute teneur. Enfin, la spectroscopie d'absorption X (GI-EXAFS) et la microscopie à force atomique (AFM) ont servi à caractériser la structure des feuillets de phase active en termes de taille et d'orientation par rapport au support.

III.1. Effet du support sur la sulfuration : aspects quantitatifs

III.1.1. Suivi de la sulfuration par spectrométrie XPS

III.1.1.a. Catalyseurs modèles haute teneur (3,5 at.nm^{-2})

Les catalyseurs modèles ont été sulfurés à des températures allant de 100 à 450 °C. Les spectres XPS acquis dans les régions Mo3d et S2p ont ensuite été décomposés selon la méthode décrite dans le Chapitre II. § III.2,[41] permettant ainsi de calculer la part d'oxyde de molybdène qui s'est transformée en sulfure de molybdène (taux de sulfuration).

La Figure 20 montre l'évolution des spectres Mo3d et S2p en fonction de la température de sulfuration pour un catalyseur modèle supporté sur la face M $1\bar{1}$. Les deux pics à 232,8 et 235,9 eV, caractéristiques de l'oxyde de molybdène, disparaissent lorsque la température de sulfuration augmente, tandis que deux pics à 228,9 et 232 eV, caractéristiques du sulfure de molybdène, apparaissent en parallèle. L'évolution des spectres XPS concorde donc bien avec la sulfuration de l'oxyde de molybdène. La diminution de l'intensité des pics entre 4 et 45 °C peut s'expliquer par un léger frittage des particules à cette température, atténuant le signal de la phase sulfure de molybdène.[42]

La formation du sulfure de molybdène se voit également dans l'évolution des spectres de la région S2p (Figure 20) avec la diminution du pic à 163,1 eV, caractéristique d'une phase oxysulfure,[43] ou bien de ligands S_2^{2-} pontants[44,45] ou SH,[46–48] au profit de la formation des pics $S2p_{3/2}$ et $S2p_{1/2}$ à 161,8 et 162,9 eV caractéristiques des espèces S^{2-} de la phase MoS_2.

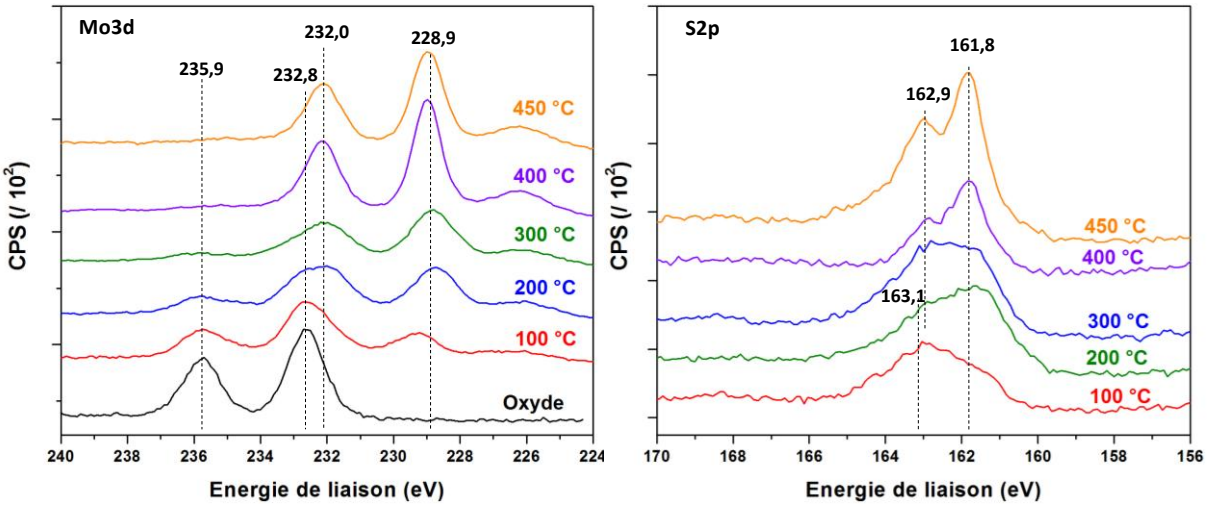


Figure 20 : Spectres XPS dans les régions Mo3d et S2p d'un catalyseur modèle imprégné à haute teneur supporté sur la face M ($\bar{\ }$) de l'alumine α pour différentes températures de sulfuration.

La décomposition des spectres Mo3d a été effectuée pour l'ensemble des catalyseurs modèles haute teneur, et les résultats obtenus sur le taux de sulfuration (contribution du signal de MoS_2 rapportée à l'ensemble du signal du molybdène) sont reportés sur la Figure 21.

Pour l'ensemble des catalyseurs, la sulfuration commence autour de 100 °C et atteint un taux de sulfuration maximum d'environ 90 % à 450 °C. Ce comportement est proche de celui observé sur des catalyseurs conventionnels $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ où la sulfuration commence pour des températures inférieures à 100°C (15 % et atteint un maximum d'environ 85 % entre 400 et 500 °C.[41] Néanmoins, le taux de sulfuration diverge pour des températures intermédiaires d'une orientation à une autre. En effet, à 100 °C le taux de sulfuration sur la face C (0001) est de 53 % (ce qui est très supérieur à un catalyseur conventionnel) [41] alors qu'il est compris entre 15 et 30 % pour les autres orientations.

Par ailleurs, sur cette même face C (0001), le taux de sulfuration atteint sa valeur maximale de 90 % pour une température de sulfuration de 300 °C alors que ce maximum est atteint à plus haute température (450 °C) pour les autres faces cristallographiques.

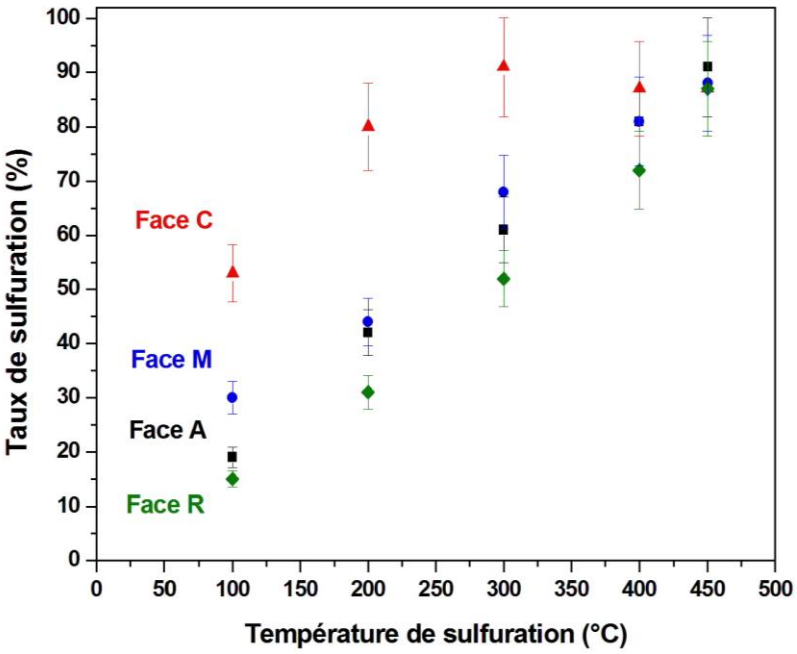


Figure 21 : Taux de sulfuration déterminés par spectrométrie XPS des catalyseurs modèles haute teneur supportés sur les faces C (0001), R ($\bar{2}$), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{}$) de l'alumine α après sulfuration avec un mélange H_2S(15%vol)/H_2 à différentes températures de sulfuration.

Ces résultats peuvent être reliés à l'existence d'interactions métal/support différentes puisqu'il a été montré dans la littérature[49] que les liaisons oxygénées entre la phase oxyde et le support sont rompues lors de la sulfuration permettant ainsi une substitution des atomes d'oxygène par des atomes de soufre. Les résultats présentés ici suggèrent donc que les liaisons entre la phase oxyde du molybdène et la face C (0001) sont plus faibles que pour les autres orientations car elles sont rompues à une température plus basse. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment sur la phase oxyde (Chapitre IV, § II) et pour l'adsorption à l'équilibre (cf Chapitre III) où il a été montré que la face C (0001) était très peu réactive vis à vis de l'adsorption de molybdène. On peut donc supposer que les seuls sites de surface Al_{6c}-μ_2-OH présents sur cette face C(0001) forment des liaisons faibles ou inexistantes avec la phase oxyde, expliquant une sulfuration complète à plus basse température que pour les autres monocristaux.

Les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ présentent des taux de sulfuration très proches, excepté à 100 °C où la différence est de 10 % entre les deux orientations. Leur comportement similaire peut s'expliquer par la similitude des hydroxyles de surface exposés comme discuté au Chapitre III (les deux orientations exposent le même type de groupements Al_{6c}-μ_1-OH, Al_{6c}-μ_2-OH et Al_{6c}-μ_3-OH). La force des liaisons formées avec la phase oxyde doit donc être similaire sur les deux faces expliquant cette proximité dans les taux de sulfuration.

La sulfuration plus difficile sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ par rapport à la face C(0001) peut donc s'expliquer par la présence d'hydroxyles mono et tri-coordinés qui forment des liaisons plus fortes avec la phase oxyde ce qui entraine la présence de petites particules bien dispersées plus difficilement sulfurables que les agrégats sur la face C (0001) car en plus forte interaction avec le support.

La face R $1\bar{1}2$ présente des taux de sulfuration légèrement plus faibles par rapport aux trois autres orientations A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ et C (0001) pour des températures allant de 100 à 400 °C, mais atteint également un maximum d'environ 90 % à 450 °C commun à toutes les faces. La sulfuration plus difficile sur cette orientation est sans doute liée à la nature des hydroxyles de surface (Al_{4c}-μ_1-OH) qui présentent une interaction plus forte et spécifique (comme montré au Chapitre III et au début de ce chapitre) avec la phase oxyde.

L'évolution du taux de sulfuration dans cette première série d'expériences confirme la variété d'interactions métal/support liées à l'orientation cristallographique du support et donc à la spéciation des hydroxyles déterminée par la structure cristallographique de surface. En revanche, à haute température (450°C), les différences observées entre les différentes orientations sont nivelées.

Des catalyseurs basse teneur ont également été sulfurés dans des conditions similaires afin d'étudier l'effet de la teneur en molybdène.

II.3.2.d. Catalyseurs modèles basse teneur (0,9 at.nm^{-2})

Comme pour les imprégnations haute teneur, les catalyseurs basse teneur se sulfurent dès 100 °C (10-25 %) et atteignent un taux de sulfuration maximum d'environ 90 % à 450 °C (Figure 22). Néanmoins, les différences de taux de sulfuration entre les différentes faces cristallines de l'alumine sont moins marquées que pour les catalyseurs haute teneur. Les différences sont assez faibles et généralement de l'ordre de 15% au maximum.

La taille et la dispersion des particules d'oxyde avant sulfuration peuvent expliquer ce comportement assez semblable. En effet, il a été montré au paragraphe II.2 que pour tous les catalyseurs basse teneur, les particules d'oxyde de molybdène étaient de petite taille et très dispersées sur la surface et qu'il n'y avait pas d'agrégation des particules après calcination. On peut donc supposer que dans ce cas une large partie de l'oxyde de molybdène est en interaction forte avec le support ce qui le rend plus difficilement sulfurable. En effet, il a déjà été montré dans la littérature que les interactions métal/support étaient plus fortes pour des faibles teneurs en molyubdène.[50]

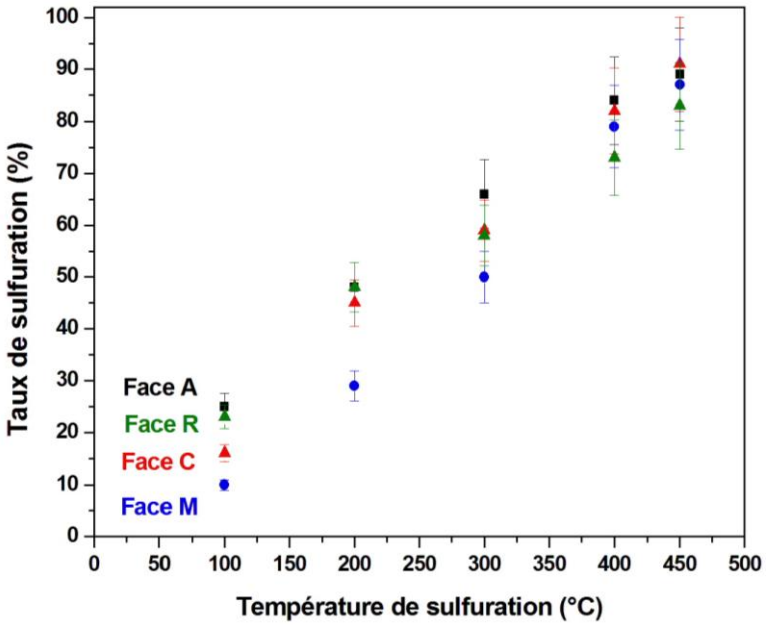


Figure 22 : Taux de sulfuration déterminés par spectrométrie XPS des catalyseurs modèles basse teneur supportés sur les faces C (0001), R (¯ 2), A (2̄) et M (¯) de l'alumine α après sulfuration avec un mélange $H_2S(15\%)/H_2$ à différentes températures de sulfuration.

Pour comprendre l'effet des interactions métal/support sur la taille et la dispersion des feuillets de sulfure de molybdène, la phase sulfure des catalyseurs modèles haute teneur à été étudiée par microscopie AFM et MET.

III.1.2.Taille et dispersion des feuillets

III.1.2.a. Microscopie AFM

Seuls les catalyseurs haute teneur ont été observés par microscopie AFM après sulfuration à 450 °C afin d'atteindre un taux de sulfuration maximum et donc augmenter la probabilité d'imager la phase active. Les images AFM obtenues après sulfuration (Figure 23) présentent une forte concentration de particules de sulfure de molybdène ainsi qu'une répartition très homogène sur les différentes surfaces hormis sur la face C (0001) où de nombreux agrégats sont visibles en accord avec les agrégats observés sur la phase oxyde (cf. § II.2.2.a).

La morphologie des feuillets de MoS_2 est difficile à déterminer (hexagonale ou triangulaire) à partir des images AFM à cause de la faible résolution latérale de la technique.

La morphologie très particulière des feuillets de MoS_2 sur la face M $1\ \bar{1}$ qui semblent étirée par rapport aux autres orientations est sans doute due à un effet de pointe. La largeur des cristallites de MoS_2 est également difficilement exploitable car les particules sont très concentrées (ou agglomérées pour la face C (0001)). Néanmoins, les profils de section (Figure 23) montrent que la largeur des particules sur les faces A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ et R $1\bar{1}\,2$ est très similaire contrairement à la face C (0001).

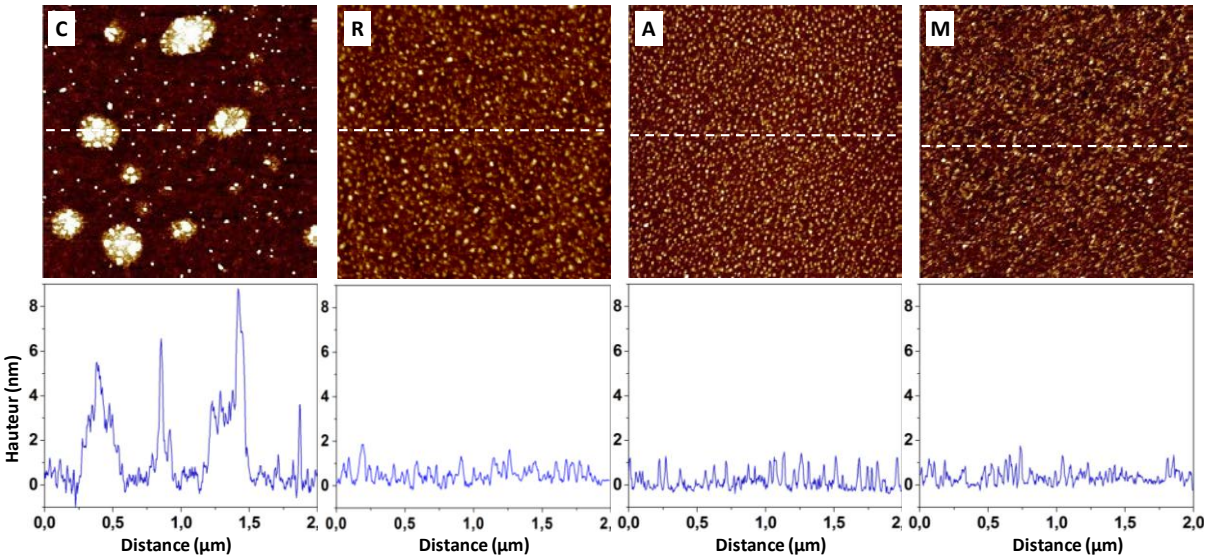


Figure 23 : Images AFM 2D à l'air (2 x 2 µm^2, échelle de 5 nm en z pour la face C (0001) et de 3 nm pour les autres orientations, mode peak force tapping) et profils de section associés (ligne blanche) des catalyseurs modèles préparés par imprégnation haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) supportés sur les faces C (0001), R ($\bar{\ }$ 2), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{\ }$) de l'alumine α après sulfuration avec un mélange H_2S(15% vol)/H_2 à 450 °C pendant 2 h.

Les profils de section (Figure 23) permettent de mieux appréhender la hauteur des feuillets de phase active et donc de différencier les orientations entre elles. En effet, la hauteur des particules semble varier avec la nature du monocristal. L'analyse de la hauteur moyenne des grains logiciel Gwyddion[4]) montre que les feuillets de MoS_2 ont une hauteur plus élevée sur la face C (0001) (2-8 nm) par rapport aux faces A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ et R $1\bar{1}\,2$ (1,0-1,5 nm ce qui est liée à la présence d'agrégats. La hauteur des particules peut être reliée soit à la longueur d'un bord d'un feuillet MoS_2 dans le cas où il serait lié perpendiculairement au support, soit à l'empilement des feuillets dans le cas d'une orientation basale par rapport au support. Dans le 1er cas les feuillets seraient donc plus long sur la face C (0001) (en accord avec la MET).

Dans le cas de la 2nde hypothèse favorisée par l'analyse EXAFS présentée ci-dessous), il semble donc que l'empilement des feuillets de MoS_2 soit plus important pour la face C (0001) par rapport aux autres orientations. Si l'on considère que la hauteur d'un feuillet de MoS_2 est de 3,08 Å[51] avec un espace inter-feuillets de 3,49 Å[51] alors l'empilement moyen des feuillets devrait être compris entre 2 et environ 10 pour la face C 1 alors qu'il semble être de 1-2 pour les autres orientations.

L'empilement ou la longueur plus élevé sur la face C (0001) sont sans doute liés à la présence de gros clusters d'oxyde de molybdène identifiés au paragraphe II.2. Ces agrégats sont présents en plus faible proportion sur les autres surfaces (A $11\bar{2}$, M $1\ \bar{1}$ et R $1\bar{1}\ 2$) ce qui peut expliquer un empilement moins élevé des feuillets de MoS_2. La dimension et l'empilement des feuillets ont également été déterminés par MET afin de mettre en perspective les résultats obtenus par microscopie AFM.

III.1.2.b. Taille des feuillets par MET

La microscopie électronique a été utilisée pour déterminer à la fois la taille et l'empilement moyens des feuillets de MoS_2 qui peuvent être reliés aux informations apportées par la microscopie AFM (empilement) et par la spectroscopie GI-EXAFS (taille). Pour pouvoir comparer les données obtenues par GI-EXAFS qui seront présentées au paragraphe III.2, les catalyseurs modèles ont été sulfurés à 300 °C avant analyse par MET.

A titre d'exemple, la Figure 24 montre des images représentatives de feuillets MoS_2 obtenues sur les catalyseurs modèles. La distribution en taille obtenue (environ 300 feuillets par échantillon) montre deux tendances distinctes (Figure 25).

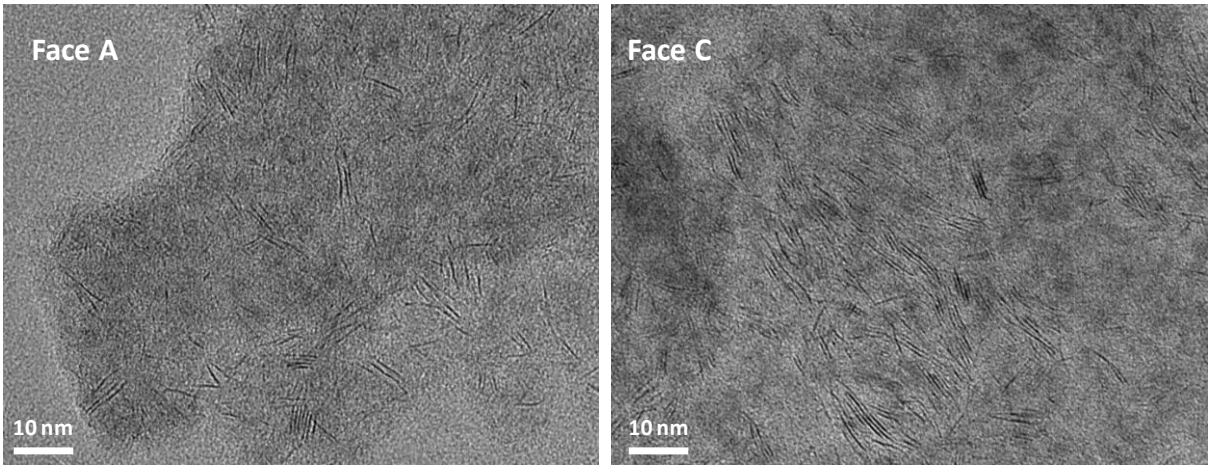


Figure 24 : Image MET de feuillets MoS_2 obtenue pour des catalyseurs modèles préparés par imprégnation haute teneur supportés sur les faces A ($\bar{2}$) et C (0001) de l'alumine α après sulfuration à 300 °C par un mélange H_2S(15% vol)/H_2.

La longueur moyenne des feuillets sur les faces R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ est comprise entre 3 et 5 nm avec un maximum de distribution à 3 nm pour la face R $1\bar{1}2$, alors qu'il est plutôt à 4 nm pour les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$, en accord avec des valeurs classiques pour des catalyseurs réels.[52]

En revanche, pour la face C (0001), le maximum de distribution se situe toujours entre 4 et 5 nm mais une proportion non négligeable de feuillets a une longueur supérieure à 5 nm (34 %). Malgré la différence de température de sulfuration, ces analyses sont en accord avec les images AFM qui montrent globalement des feuillets plus longs sur la face C (0001) et de taille similaire sur les faces R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$. Les feuillets sont donc en moyenne plus longs sur la face C (0001) et légèrement plus courts sur la face R $1\bar{1}2$ ce qui confirme que les interactions métal/support semblent, en partie, contrôler la croissance des feuillets de MoS_2.

L'empilement moyen des feuillets montre peu de différences entre les orientations avec une grande proportion de feuillets simples (Figure 25). Cependant, si on considère uniquement un empilement supérieur ou égale à 2, la fréquence obtenue est de 40 % pour la face C (0001), 30 % pour la face R $1\bar{1}2$ et autour de 20 % pour les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$.

Ces résultats mettent en évidence un empilement légèrement plus élevé pour la face C (0001) ce qui est en accord avec les travaux de Sakashita[49] qui a émis l'hypothèse que lors de la sulfuration les agrégats d'oxyde de molybdène mis en évidence sur la face C 1 donnent des feuillets plus empilés.

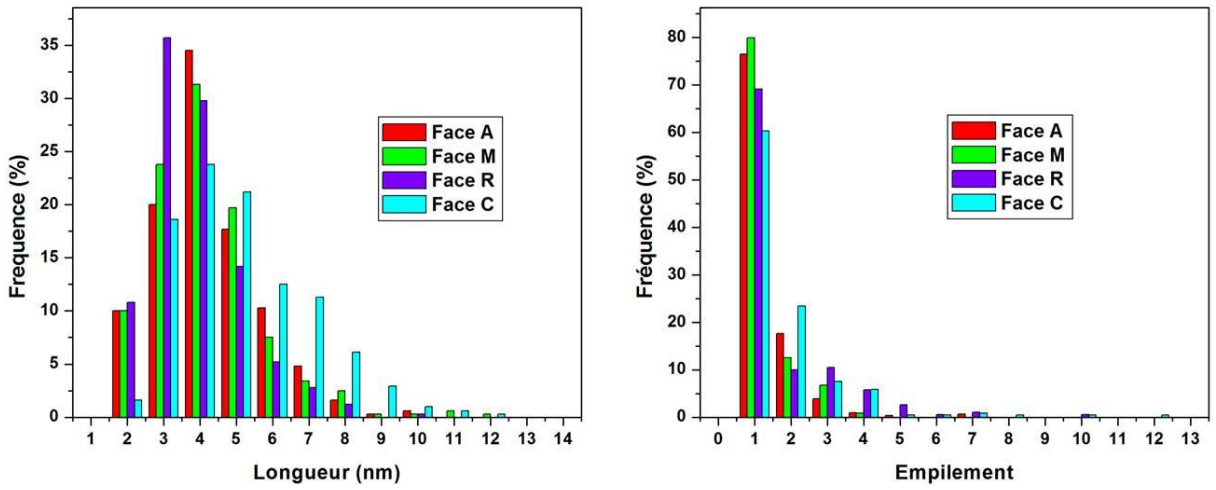


Figure 25 : Distributions en taille et en empilement des feuillets de MoS_2 des catalyseurs modèles supportés sur les faces C (0001), R ($\bar{}$ 2), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{}$) de l'alumine α, préparés par imprégnation haute teneur et sulfurés à 300 °C.

Ces résultats MET peuvent aussi être comparés aux résultats AFM qui ont montré que les particules de MoS_2 étaient en moyenne plus hautes après sulfuration sur la face C (0001) ce qui peut se corréler avec un empilement plus élevé si l'on considère des feuillets orientés de façon basale par rapport au support hypothèse favorisée par l'EXAFS, cf. § III.2.2)

III.2. XAS : taille et orientation de la phase sulfure

Les résultats GI-EXAFS (obtenus sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL) présentés ici sur la structure des feuillets MoS_2 concernent exclusivement les catalyseurs préparés par imprégnation haute teneur. En effet, la quantité trop faible de molybdène déposée pour les catalyseurs basse teneur ne permet pas l'obtention de données exploitables en EXAFS.

III.2.1.Etude XANES des catalyseurs modèles

Les catalyseurs modèles ont été sulfurés à 300 °C avec un mélange H_2S/H_2 et conservés sous atmosphère inerte avant analyse par Spectroscopie d'Absorption des Rayons X SAX .

La température de sulfuration a été choisie par rapport aux résultats présentés au paragraphe III.1.1.a qui montrent que les plus grands écarts de taux de sulfuration entre les différentes surfaces sont obtenus à 300 °C (C (0001) : 91%, R $1\bar{1}2$: 52 %, A $11\bar{2}$: 61 % et M $1\bar{1}$: 68 %). Les catalyseurs modèles ont été analysés selon deux polarisations (parallèle et perpendiculaire) par rapport au faisceau X comme pour la phase oxyde pour étudier une éventuelle orientation spécifique des feuillets de disulfure de molybdène.

L'allure générale des spectres XANES pour l'ensemble des catalyseurs modèles Figure 26) est proche de celle du disulfure de molybdène.[38,53–55] En effet, contrairement au XANES des phases oxydes (cf § II.3.2.a) aucun pré-seuil à 20007 eV n'est visible tandis qu'un épaulement à 20014 eV et un pic large à 20032 eV apparaissent comme pour le composé MoS_2 de référence. La transformation partielle de l'oxyde de molybdène en sulfure de molybdène a donc bien eu lieu Figure 26). Cependant, une érosion partielle de l'épaulement à 2 14 eV indique que la sulfuration n'est pas complète pour l'ensemble des catalyseurs modèles.[56] D'après l'intensité de l'érosion et par comparaison avec le spectre de MoS_2, il est possible d'établir qualitativement que le catalyseur supporté sur la face C (0001) est le plus sulfuré, suivi par la face A $11\bar{2}$, la face R $1\bar{1}2$ puis la face M $1\bar{1}$. Cet ordre de sulfuration est celui attendu d'après les résultats XPS présentés au paragraphe III.1.1.a, hormis pour la face M $1\bar{1}$ qui devrait être plus sulfurée que la face R $1\bar{1}2$.

Cette différence peut s'expliquer par une réoxydation partielle du catalyseur lors de l'expérience SAX ou par un problème expérimental lors de la sulfuration ex-situ.

L'observation d'un changement dans l'allure générale du spectre XANES lors de la variation de polarisation peut indiquer, comme pour la phase oxyde, une orientation préférentielle des feuillets de sulfure de molybdène. Dans le cas présent, il apparaît que ce changement de polarisation affecte peu les spectres XANES des catalyseurs supportés sur les faces M $1\ \bar{1}$, R $1\bar{1}\,2$ et A $11\bar{2}$.

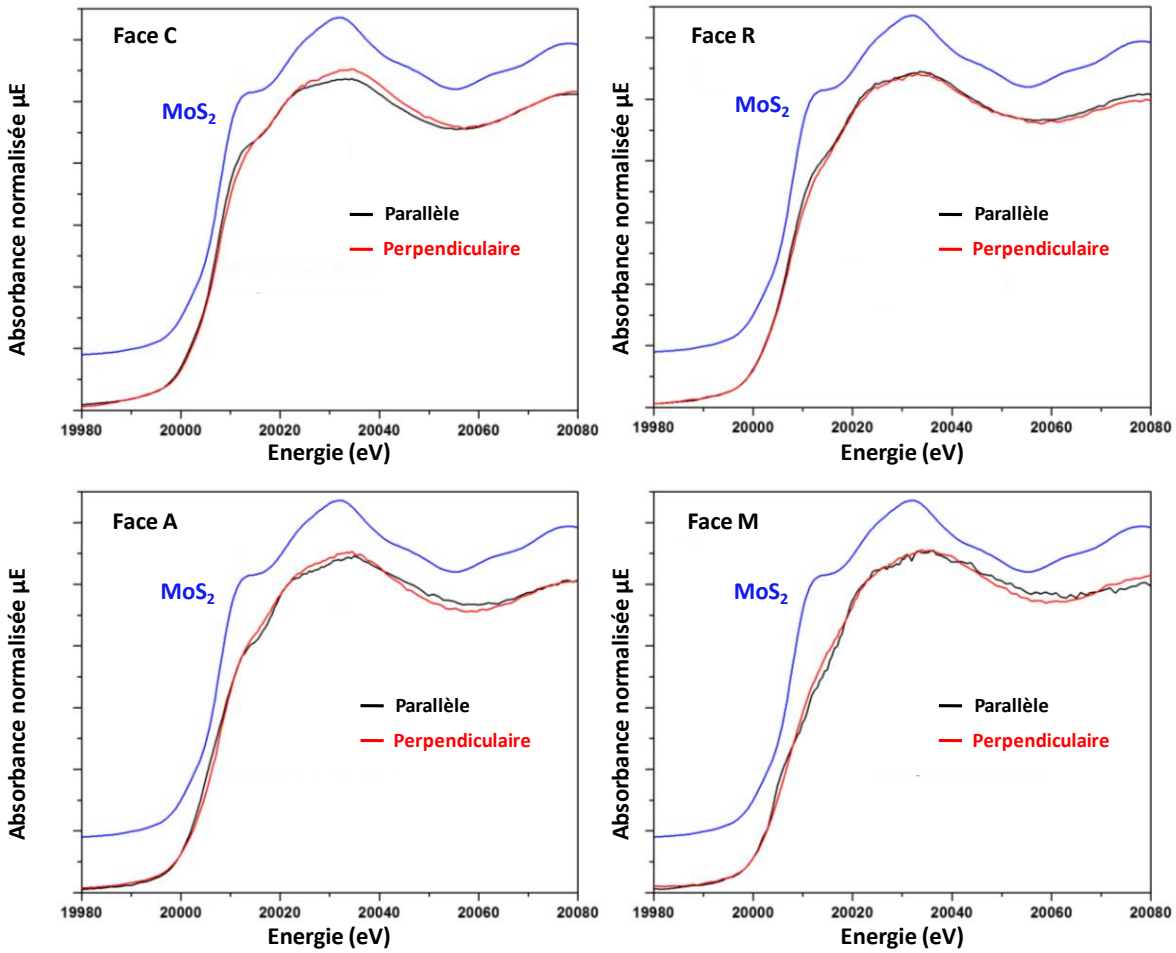


Figure 26 : Spectres XANES au seuil K du Mo en polarisations parallèle et perpendiculaire, des catalyseurs modèles supportés sur les faces C (0001), R ($\bar{}$ 2), A ($\bar{2}$) et M ($\bar{}$) de l'alumine α, préparés par imprégnation haute teneur et sulfurés à 300 °C. Le spectre XANES au seuil K du Mo du disulfure de molybdène (MoS_2) est également présenté comme composé de référence.

Dans le cas de la face C (0001), un effet de polarisation un peu plus marqué est obtenu avec une érosion plus importante de l'épaulement à 2 14 eV et une intensité plus élevée du pic à 20032 eV pour la polarisation perpendiculaire. Il est à noter qu'aucun effet de polarisation n'avait été mis en évidence pour la phase oxyde sur cette face C (0001).

L'effet structurant du support ne se manifesterait donc sur cette surface que lors de la formation de la phase active. Ces résultats suggèrent donc qu'il n'existe pas de relation simple entre l'orientation de la phase oxyde et celle de la phase sulfure. L'étude de la région EXAFS dans la suite de ce chapitre permettra d'identifier de façon plus précise l'orientation des feuillets mais aussi leur taille par la détermination du nombre de seconds voisins molybdène.

III.2.2.Etude EXAFS des catalyseurs modèles

Le signal EXAFS a été analysé pour identifier d'une part le nombre de seconds voisins molybdène et ainsi corréler cette valeur à une longueur de feuillets MoS_2,[57,58] et d'autre part pour déterminer l'orientation des feuillets sur les différentes surfaces d'alumine α. Pour mémoire, les échantillons analysés sont des catalyseurs imprégnés haute teneur sulfurés à 300 °C.

III.2.2.a. Affinement de l'EXAFS

Pour chaque catalyseur modèle, l'affinement de l'EXAFS a été réalisé pour les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire). La Figure 27 présente les différents résultats (EXAFS, Transformées de Fourier, Affinement) pour le MoS_2 de référence et pour le catalyseur modèle supporté sur la face R $1\bar{1}2$ (à titre d'exemple) selon les polarisations parallèle et perpendiculaire.

Il est à noter que les épaulements à 5,0, 6,7 et 7,3 $Å^{-1}$ présents sur le spectre EXAFS du composé MoS_2 de référence sont absents pour le catalyseur modèle (Figure 27 – a). Ces différences sont sans doute liées à la fois à une sulfuration partielle du catalyseur et à une faible taille des particules de MoS_2 supportées. Les transformées de Fourier associées (Figure 27 – b) confirment cependant la présence du sulfure de molybdène sur le catalyseur modèle avec la présence d'un pic marqué à 2, Å attribué aux voisins soufre (1ère sphère de coordination et d'un pic peu intense à 2,8 Å attribué à la présence des voisins molybdène (2nde sphère de coordination) en accord avec la littérature.[54,57]

Le changement de polarisation modifie peu le signal EXAFS pour le catalyseur supporté sur la face R $1\bar{1}2$ (Figure 27 – b). Le même résultat est obtenu pour la face M $1\bar{1}$ (spectre non présenté), ce qui suggère que les feuillets de la phase sulfure ne sont pas orientés de façon spécifique par rapport au support sur ces différentes faces. En revanche, pour la face A $11\bar{2}$ (Annexe VII) un faible effet de polarisation est visible.

Cet effet est encore plus marqué dans le cas de la face C (0001), ce qui implique une orientation spécifique pour une partie des feuillets de MoS_2. Les résultats obtenus sur cette dernière surface (face C (0001)) seront détaillés dans le paragraphe suivant (III.2.2.b).

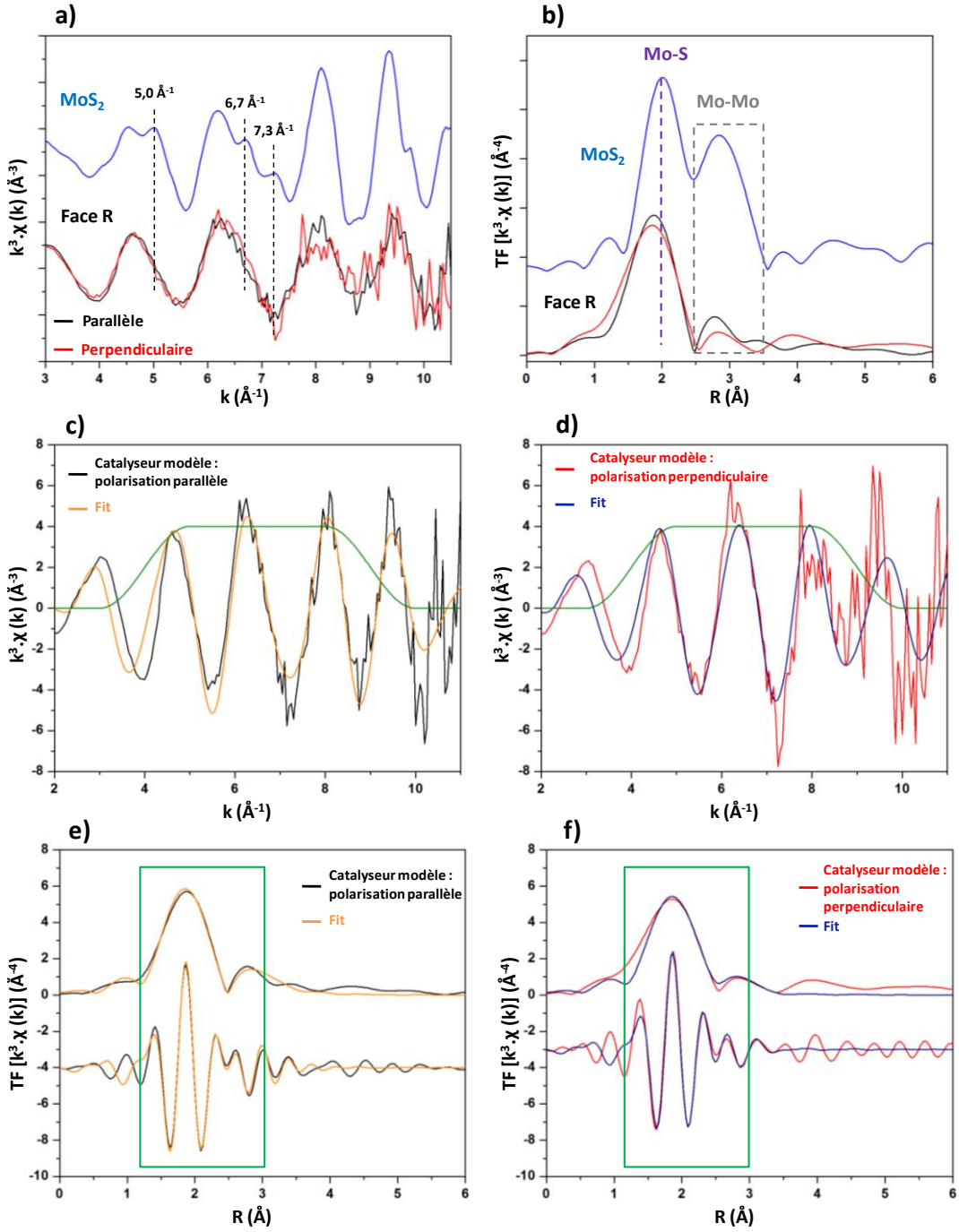


Figure 27 : a) Spectres EXAFS au seuil K du Mo (pondérés en k^3) de MoS_2 (référence) et du catalyseur modèle supporté sur la face R (¯ 2) en polarisations parallèle et perpendiculaire et b) transformées de Fourrier correspondantes (Δk = 4-9,5 $Å^{-1}$. c) affinement du spectre EXAFS et e) de la transformée de Fourier associée (magnitude et partie imaginaire) pour le catalyseur modèle en polarisation parallèle (en noir le spectre expérimental, en orange l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit). d) affinement du spectre EXAFS et f) de la transformée de Fourier associée (magnitude et partie imaginaire) pour le catalyseur modèle en polarisation perpendiculaire (en rouge le spectre expérimental, en bleu l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit).

L'affinement du signal EXAFS exemple sur la Figure 27) a été réalisé pour chaque catalyseur dans les deux polarisations et les résultats pour les différentes faces sont présentés dans le Tableau 6. Pour la face M $1\ \bar{1}$ en polarisation parallèle, la présence de nombreux pics de diffractions sur le signal EXAFS n'a pas permis un affinement de la seconde sphère de coordination. D'une manière générale, pour l'ensemble des catalyseurs, la 1ère sphère de coordination a pu être affinée avec une seule contribution située à 2,36 Å attribuée à des voisins soufre (noté S1 dans le Tableau 6), tandis que la seconde sphère de coordination a été affinée avec une contribution située à 3,16 Å attribuée aux voisins molybdène (noté Mo1 dans le Tableau 6).

Pour l'ensemble des catalyseurs modèles étudiés, le nombre de coordination obtenu pour la 1ère sphère de coordination (Mo-S) est inférieur ($3{,}0 < N$ (Mo-S) $< 5{,}1$) au nombre de voisin théorique obtenu pour du MoS_2 massique (N (Mo-S = 6 . Cette différence peut s'expliquer d'une part par une sulfuration partielle des catalyseurs et d'autre part par un effet de distorsion des feuillets nanométriques de MoS_2.[58–61] Cependant, ces valeurs restent proches de celles obtenues pour des catalyseurs supportés sur alumine γ ($1{,}5 < N$ (Mo-S) $< 4{,}5$).[62,63] Il est aussi important de noter que, pour l'ensemble des catalyseurs modèles, le nombre de voisins soufre varie très peu lors du changement de polarisation (Tableau 6) excepté pour la face A $11\bar{2}$ où il varie de 20 % de 4,4 (parallèle) à 3,5 (perpendiculaire). Néanmoins, le nombre de voisins molybdène n'est, quant à lui, pas affecté par ce changement de polarisation pour cette face et il est donc difficile de conclure sur une orientation spécifique des feuillets MoS_2 sur la surface A $11\bar{2}$ (Annexe VII).

En ce qui concerne la seconde sphère de coordination (Mo-S-Mo , l'affinement EXAFS donne un nombre de coordination N (Mo-Mo) compris entre 0,9 et 2 (Tableau 6 . D'une manière globale, ce nombre de coordination varie très peu entre les catalyseurs (sauf pour la face C (0001) qui sera explicitée dans le paragraphe suivant) et correspond bien à celui obtenu pour des catalyseurs supportés ($1 < N$ (Mo-S) < 3).[64–66]

Le nombre de seconds voisins molybdène issu de la littérature a été utilisé pour estimer la taille des feuillets MoS_2.[57,58] Néanmoins, dans la majorité des cas, il s'avère que la taille des feuillets estimée par EXAFS est inférieure à celle déterminée par MET. Cette différence s'expliquerait par des effets de distorsion dans la structure des feuillets et en périphérie des cristallites ce qui induirait une réduction de l'amplitude du signal EXAFS.[57,58] D'après le modèle de Shido et *al.* [58] qui tient compte de cet effet de distorsion, un nombre de coordination compris entre 1 et 2 correspond à une longueur de feuillets comprise entre 1 et 2 nm.

Ces dimensions restent donc inférieures à celles déterminées par MET (§ III.1.3) en accord avec les données de la littérature qui montrent que les feuillets nanométriques ne sont pas visibles par MET.[57,58]

Face	Polarisation	Voisin	N	σ^2 (Å^2)	R ± ΔR Å	ΔE_0 (eV)	R-factor
Face C	Parallèle	S1 Mo1	5,0 1,9	0,0071 0,0032	2,36 ± 0,03 3,16 ± 0,03	3,8	1.10^{-2}
	Perpendiculaire	S1 Mo1	5,1 0,9	0,0064 0,0037	2,36 ± 0,04 3,16 ± 0,01	4,8	1.10^{-2}
Face R	Parallèle	S1 Mo1	4,1 2,2	0,0063 0,0096	2,36 ± 0,02 3,16 ± 0,03	3,9	2.10^{-2}
	Perpendiculaire	S1 Mo1	3,8 2,1	0,0063 0,0130	2,36 ± 0,01 3,16 ± 0,11	1,7	3.10^{-2}
Face A	Parallèle	S1 Mo1	4,4 1,0	0,0060 0,0013	2,36 ± 0,01 3,16 ± 0,04	0,8	4.10^{-2}
	Perpendiculaire	S1 Mo1	3,5 1,1	0,0054 0,0032	2,36 ± 0,03 3,16 ± 0,12	11	3.10^{-2}
Face M	Parallèle	S1	2,8	0,0045	2,36 ± 0,02	9,5	4.10^{-2}
	Perpendiculaire	S1 Mo1	3,0 2,1	0,0012 0,0074	2,36 ± 0,01 3,16 ± 0,06	3,4	2.10^{-2}

Tableau 6 : Résultats de l'affinement des spectres EXAFS des systèmes modèles sulfurés supportés sur les faces C (0001), R (¯ 2), A (2̄) et M (¯) de l'alumine α, en polarisations parallèle et perpendiculaire.

III.2.2.b. Orientation des feuillets MoS_2 sur la face C (0001)

Les spectres EXAFS obtenus en polarisations parallèle et perpendiculaire pour le catalyseur supporté sur la face C (0001) montrent un effet de polarisation (Figure 28) en accord avec les différences déjà observées sur les spectres XANES (§ - III.2.1). En effet, les transformées de Fourier montrent que l'intensité du pic correspondant aux voisins soufre situé à 2 Å) est très légèrement plus faible pour la polarisation parallèle (Figure 28 – a mais surtout que l'intensité du pic correspondant aux voisins molybdène (situé à 2,6 Å) est nettement supérieure pour la polarisation parallèle. Ces observations sont confirmées par les résultats de l'affinement Tableau 6, Figure 28 – b et c) avec un nombre de voisins molybdène N(Mo-Mo) de 1,9 pour la polarisation parallèle et 0,9 pour la polarisation perpendiculaire.

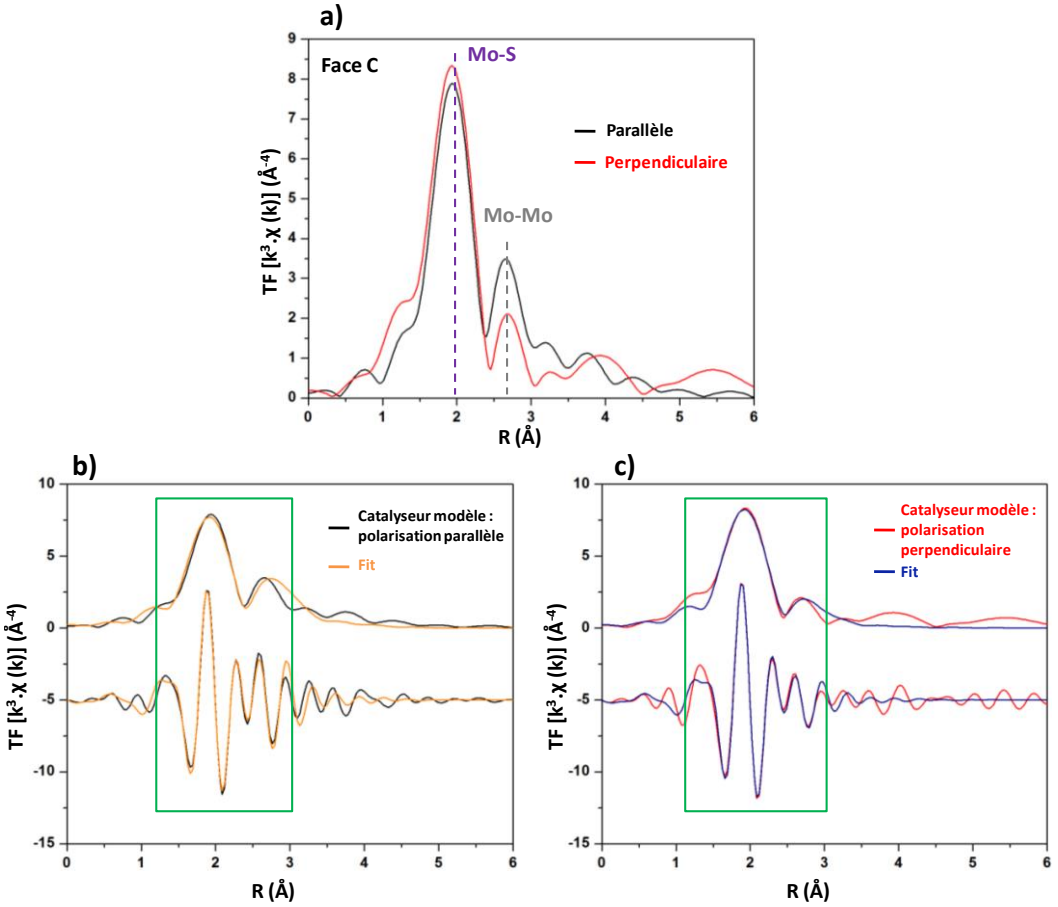


Figure 28 : a) Transformées de Fourier (Δk = 4-9,5 $Å^{-1}$) du catalyseur modèle supporté sur la face C (0001) b) affinement de la transformée de Fourier associée (magnitude et partie imaginaire) pour la polarisation parallèle (en noir le spectre expérimental, en orange l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit), d) affinement de la transformée de Fourier associée (magnitude et partie imaginaire) pour la polarisation perpendiculaire (en rouge le spectre expérimental, en bleu l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit).

Il apparaît donc que le signal correspondant aux voisins molybdène est exalté en polarisation parallèle. Cette différence peut s'expliquer en considérant une orientation prépondérante des feuillets de façon basale sur la face C (0001) (Figure 29). En effet, dans cette configuration, les liaisons Mo-Mo sont parallèles au vecteur champ électrique entrainant une exaltation du signal. Lors du passage en polarisation perpendiculaire, les liaisons Mo-Mo se retrouvent perpendiculaires au vecteur champ électrique ce qui devrait engendrer une disparition du pic Mo-Mo si l'orientation des feuillets de MoS_2 était purement basale. Cependant, le pic lié aux voisins molybdène est présent pour les deux polarisations mais avec une intensité différente. Il n'est donc pas possible de conclure sur une orientation uniquement basale des feuillets MoS_2 mais plutôt sur une orientation basale prépondérante des feuillets sur la face C 1 en plus de la présence d'une fraction de feuillets orientés aléatoirement.

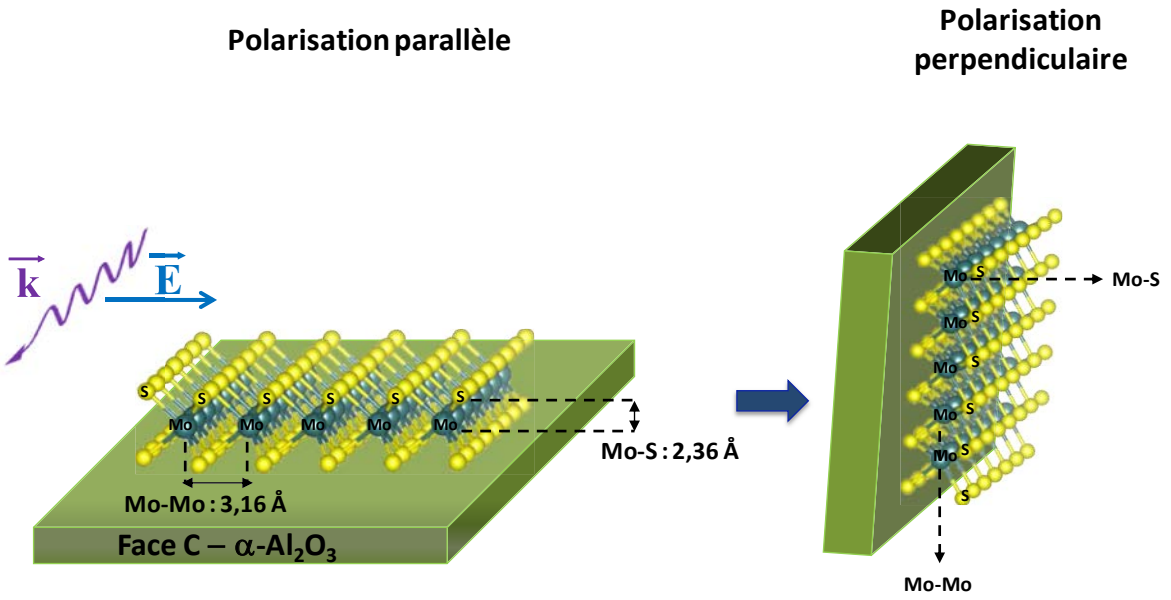


Figure 29 : Orientation basale des feuillets MoS_2 sur la face C (0001).

Cette orientation basale prépondérante est en accord avec les résultats précédents qui ont permis d'établir que les interactions entre la phase active et la face C 1 étaient faibles. En effet, il a été montré dans la littérature qu'en l'absence d'interactions spécifiques entre les feuillets de MoS_2 et le support, l'orientation basale était privilégiée.[67,68] Selon la modélisation moléculaire, la stabilisation de clusters MoS_2 perpendiculairement au support (alumine γ) n'est possible que dans le cas de clusters d'une taille inférieure à 1 nm pour lesquels des liaisons spécifiques Mo-O-Al peuvent se former sur les coins des feuillets.[67,68]

Dans le cas de particules de taille conventionnelle (3-4 nm) des interactions plus faibles de type Van der Waals et hydrogènes stabilisent les feuillets parallèlement au support.[67,68]

L'absence d'effet de polarisation sur les autres surfaces mis à part un effet faible pour les voisins soufre sur la face A $11\bar{2}$) implique une orientation aléatoire des feuillets de MoS_2 sur la surface. Ainsi, on peut souligner que l'effet de polarisation mis en évidence pour la phase oxyde sur la face R $1\bar{1}2$ ne se retrouve pas pour la phase sulfure ce qui confirme qu'il n'y a pas de relation simple entre l'orientation de la phase oxyde et celle de la phase sulfure.

III.2.3.Conclusion

La structure des feuillets de disulfure de molybdène a été étudiée par spectroscopie d'absorption X. Les résultats présentés confirment que la surface du support a une influence sur l'orientation, la taille et l'empilement des feuillets.

La face C (0001) présente un effet de polarisation marqué en spectroscopie GI-EXAFS impliquant une orientation basale prépondérante des feuillets de MoS_2. Un effet de polarisation faible ou inexistant en spectroscopie GI-EXAFS est constaté pour les faces R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ ce qui implique une orientation aléatoire des feuillets de MoS_2 par rapport au support.

III.3. Conclusion sur la phase sulfure

L'influence du support sur la genèse et la structure de la phase active sulfure a été mise en évidence par le suivi quantitatif de la sulfuration des catalyseurs modèles par spectrométrie XPS et par l'étude de la taille, et de l'orientation des feuillets par AFM, MET et GI-EXAFS.

Pour les catalyseurs basse teneur (0,9 at.nm^{-2} , l'effet de support est absent ou modéré et il n'existe pas de différences significatives au niveau du taux de sulfuration. Cet effet peut être lié au fait qu'aucun agrégat d'oxyde ne soit visible AFM et donc que les particules d'oxyde de molybdène sont en interactions fortes et similaires quelle que soit la surface d'alumine et se sulfurent donc de la même manière sur les différentes surfaces.

En revanche, il a été démontré que la sulfuration des catalyseurs modèles haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) dépendait de l'orientation de l'alumine α ce qui peut s'expliquer par la spéciation différente des hydroxyles de surface sur chaque orientation qui gouverne la répartition et la taille des particules d'oxyde formation d'agrégat ou non . Ces résultats sont en cohérence avec les conclusions obtenues sur les catalyseurs préparés par adsorption à l'équilibre Chapitre III .

Sur la face C (0001), la phase oxyde se présente sous la forme de gros agrégats (AFM) en lien avec la faible réactivité des groupements de surface (Al_{6c}-μ_2-OH, non protonés sur une large gamme de pH) vis-à-vis de l'adsorption de molybdène cf. Chapitre III ce qui implique des interactions métal/support faibles. Ces observations permettent d'expliquer que le taux de sulfuration maximum environ 9 % est atteint dès 300 °C sur cette surface contre 400-450 °C pour les autres orientations. La formation d'agrégats à l'état oxyde est à l'origine de la formation, à l'état sulfure, de feuillets plus longs, plus empilés et orientés de façon basale par rapport au support en accord les travaux de Sakashita.[49]

Pour la face R $1\bar{1}2$, en accord avec le Chapitre III, l'existence d'interactions métal/support fortes explique un taux de sulfuration faible avant 450°C et la présence de feuillets de taille moyenne légèrement plus faible que pour les autres faces (MET).

L'effet de polarisation observé en spectroscopie GI-EXAFS pour la phase oxyde n'apparaît pas pour la phase sulfure indiquant i qu'il n'existe pas de relation simple entre les orientations des phases oxydes et sulfures et ii) une orientation aléatoire des feuillets MoS_2 en surface pour la face R $1\bar{1}2$.

Les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ présentent un comportement intermédiaire comme démontré au Chapitre III en termes de taux de sulfuration et de longueur moyenne des feuillets. Les feuillets ne semblent pas orientés dans une direction privilégiée car un effet de polarisation faible (face A $11\bar{2}$) voire inexistant (M $1\bar{1}$) a été constaté en GI-EXAFS.

L'ensemble de ces conclusions est donc globalement en accord avec les résultats exposés au Chapitre III. Néanmoins, une comparaison plus précise entre les différentes voies de synthèse développées au cours de ces travaux de thèse adsorption à l'équilibre et imprégnation fait l'objet du paragraphe suivant afin de discuter plus finement de la spécificité des deux méthodes vis-à-vis de l'adsorption du molybdène.

IV. Influence de la voie de synthèse : adsorption vs imprégnation

Lors de ces travaux de thèse deux voies de synthèse ont été choisies pour réaliser le dépôt du molybdène sur les surfaces modèles d'oxyde. *L'adsorption à l'équilibre* (cf. Chapitre III) qui implique une adsorption sélective du molybdène sur la surface[69] mais s'éloigne des conditions de synthèse conventionnelles des catalyseurs d'hydrotraitement et *l'imprégnation* plus communément utilisée pour les catalyseurs industriels et qui permet un contrôle de la teneur en métal déposé. La comparaison de la sulfuration des catalyseurs modèles résultants de ces deux voies de synthèse pour une même orientation de l'alumine fait l'objet de cette partie.

IV.1. Influence de la voie de synthèse sur la sulfuration

Pour comparer des catalyseurs issus de ces deux voies de synthèse il est nécessaire d'avoir des catalyseurs qui ont une densité surfacique en molybdène proche. Or, il a été montré au Chapitre III que la densité surfacique en molybdène à saturation n'était pas identique selon l'orientation des monocristaux d'alumine α ; elle est d'environ 3,5 à 4 at.nm^{-2} pour les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ contre 1 at.nm^{-2} pour la face R $1\bar{1}2$. Ainsi pour comparer des catalyseurs ayant la même quantité de molybdène en surface, les catalyseurs modèles supportés sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ préparés par adsorption à l'équilibre seront comparés à des catalyseurs modèles imprégnés haute teneur 3,5 at.nm^{-2}) tandis que le catalyseur modèle supporté sur la face R $1\bar{1}2$ sera comparé à un catalyseur imprégné basse teneur (0,9 at.nm^{-2}). Aucune comparaison ne pourra être envisagée pour la face C(0001) puisque elle est non réactive vis à vis de l'adsorption de molybdène.

IV.1.1. Système modèle supporté sur la face A

La comparaison des deux systèmes modèles sulfurés à différentes températures (Figure 30) montre que le taux de sulfuration du catalyseur obtenu par adsorption à l'équilibre est toujours inférieur de 10 à 20 % à celui du catalyseur synthétisé par imprégnation. Cette tendance est effective pour toutes les températures de sulfuration. Il est donc plus difficile de sulfurer un catalyseur issu de l'adsorption à l'équilibre qu'un catalyseur imprégné.

Ce résultat est tout à fait notable puisqu'il montre que le catalyseur conserve la mémoire de la méthode de préparation pour une même teneur en Mo malgré différents traitements thermiques postérieurs à haute température (calcination et sulfuration).

Ces différences de sulfuration peuvent être reliées à une différence de dispersion de la phase oxyde révélée par microscopie AFM pour les deux méthodes de préparation. En effet, la formation d'agrégats à l'état oxyde après calcination n'est visible que pour le catalyseur imprégné Figure 6) alors que l'adsorption à l'équilibre favorise une répartition très homogène des clusters de molybdène sur la surface (Chapitre III – Figure S1) d'oxyde d'alumine α. Les agrégats d'oxyde de molybdène sont donc plus facilement sulfurables comme montré dans le paragraphe III favorisant ainsi la sulfuration du catalyseur imprégné à plus basse température. De plus, l'adsorption à l'équilibre favorise sans doute des interactions metal/support plus fortes dans le sens où les espèces molybdiques s'adsorbent sur des sites préférentiels, contrairement à l'imprégnation où l'adsorption est forcée, ce qui implique que les espèces molybdiques ne sont pas toutes en interaction avec des sites spécifiques et sont donc plus facilement sulfurables.

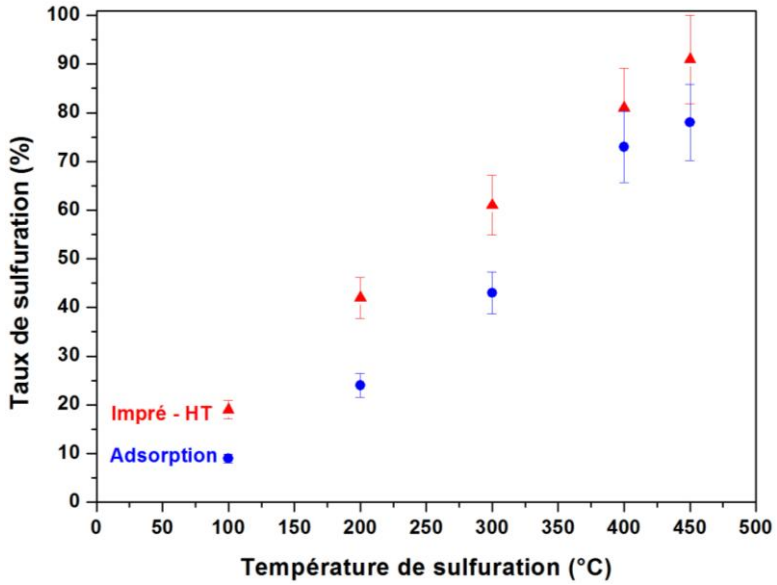


Figure 30 : Comparaison du taux de sulfuration (XPS) à différentes températures pour un catalyseur modèle préparé par imprégnation haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) et un catalyseur préparé par adsorption à l'équilibre d'une solution de Mo à 4.10^{-2} M supportés sur la face A ($\bar{2}$) de l'alumine α.

IV.1.2. Système modèle supporté sur la face M $\bar{1}$

La face M $1\bar{1}$ a montré jusqu'à présent un comportement très similaire à la face A $11\bar{2}$. Les calculs DFT (Chapitre III) ont d'ailleurs révélé que ces deux orientations exposaient des groupements OH de surface identiques expliquant en grande partie la proximité de leur comportement.

La comparaison du taux de sulfuration des catalyseurs préparés par adsorption à l'équilibre et imprégnation haute teneur sur la face M $1\ \bar{1}$ (Figure 31) montre effectivement une similitude avec la tendance observée sur la face A $11\bar{2}$. En effet, jusqu'à 400 °C le taux de sulfuration du catalyseur préparé par adsorption à l'équilibre est inférieur à celui du catalyseur préparé par imprégnation haute teneur (Figure 31). Néanmoins, au contraire de la face A $11\bar{2}$, l'écart initial de 26% entre les deux catalyseurs diminue progressivement avec l'augmentation de la température de sulfuration pour s'annuler à 450 °C (Figure 31).

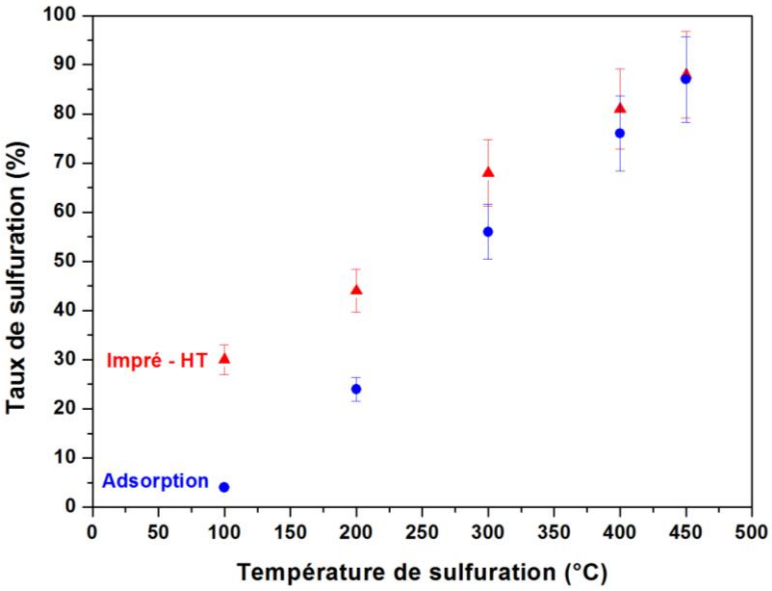


Figure 31 : Comparaison du taux de sulfuration (XPS) à différentes températures pour un catalyseur modèle préparé par imprégnation haute teneur (3,5 at.nm^{-2}) et un catalyseur préparé par adsorption à l'équilibre d'une solution de Mo à 4.10^{-2} M supportés sur la face M ($\bar{\ }$) de l'alumine α.

Les résultats obtenus sur cette face M $1\ \bar{1}$ suggèrent donc que l'effet mémoire de la méthode de préparation est présent jusqu'à 45 °C . Il n'est pas possible à ce stade de justifier la faible différence de comportement à haute température de sulfuration (450°C) entre ces deux orientations puisque la spéciation identique des OH de surface ne permet pas de rationaliser ces différences.

Un effet de second ordre impliquant, par exemple, une relation d'épitaxie entre la phase sulfure et la surface A $11\bar{2}$ pourrait justifier une plus forte interaction métal-support sur cette dernière et donc une plus faible sulfuration même à 45 °C après adsorption à l'équilibre. Le comportement des faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ reste néanmoins très proche

IV.1.3. Système modèle supporté sur la face R $\bar{1}$

La plus faible sulfuration des catalyseurs synthétisés par adsorption à l'équilibre observée sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ est encore plus marquée dans le cas de la face R $1\bar{1}\ 2$ pour laquelle la teneur en molybdène est plus faible (0,9 à 1 at.nm^{-2}, Figure 32). En effet, l'écart entre les deux méthodes de préparation est compris entre 20 et 30 % pour toutes les températures de sulfuration, y compris la plus élevée (450°C). Dans ce cas, la formation d'agrégats ne peux être à l'origine de ces différences puisque la phase oxyde est constituée de particules d'oxyde de molybdène réparties de façon homogène sur le support pour les deux méthodes de préparation (Figure 5 et Chapitre III – Figure S1). Néanmoins, la meilleure dispersion plus faible taille des particules d'oxyde de molybdène déposées par adsorption à l'équilibre (2-5 nm de largeur contre 2-11 nm de largeur pour l'imprégnation peut être à l'origine de ces différences de sulfuration.

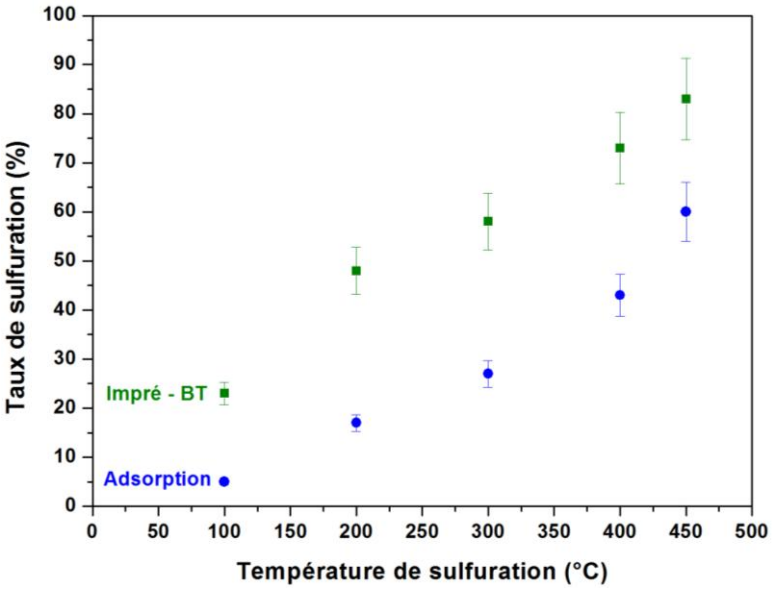


Figure 32 : Comparaison du taux de sulfuration (XPS) à différentes températures pour un catalyseur modèle préparé par imprégnation basse teneur (0,9 at.nm^{-2}) et un catalyseur préparé par adsorption à l'équilibre d'une solution de Mo à 4.10^{-2} M supportés sur la face R ($\bar{1}$ 2) de l'alumine α.

Ces résultats démontrent que la voie de synthèse a un rôle prépondérant sur le taux de sulfuration de la phase active pour une même face cristalline du support et une même teneur en Mo. Toutes choses égales par ailleurs, l'adsorption à l'équilibre conduit à une meilleure dispersion de la phase oxyde et donc à une plus faible sulfuration de la phase active. Les catalyseurs conservent donc la mémoire de leur préparation malgré des traitements thermiques (calcination, sulfuration) ultérieurs.

Ces résultats montrent donc que pour une même face et une même teneur en Mo, malgré une spéciation identiques des hydroxyles de surface, la méthode d'adsorption à l'équilibre conduit à une plus grande dispersion de la phase molybdique à l'état oxyde et donc à une plus faible sulfuration. En effet, cette méthode favorise pour une plus grande partie des espèces molybdiques une interaction avec des sites de surface privilégiés, contrairement à l'imprégnation où les espèces molybdiques se déposent aléatoirement sur la surface.

IV.2. Complémentarité des deux voies de synthèse

Les études menées par adsorption à l'équilibre (cf. Chapitre III) ont permis d'identifier la réactivité des différentes surfaces d'alumine α vis à vis du molybdène et de relier ce comportement à la spéciation des hydroxyles de surface. D'autre part, le suivi de la sulfuration a permis de discriminer la force des interactions métal/support sur chacune des orientations de l'alumine α et ainsi de rationaliser les effets du support sur la croissance des feuillets de MoS_2. Ces résultats ont ainsi permis de proposer que la phase active était plutôt de type I (i.e. plus fortes interactions avec le support, plus faible sulfurabilité) sur la face R $1\bar{1}2$ et de type II (i.e. plus faibles interactions avec le support, plus forte sulfurabilité) sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ (cf Chapitre III - schéma 2). Néanmoins, cette méthode de dépôt du Mo n'a pas permis i d'étudier de manière exhaustive le comportement de la face C 1 qui n'est pas réactive vis à vis de l'adsorption de molybdène ou encore ii d'étudier l'orientation de la phase sulfure par GI-EXAFS en raison d'un manque de temps de faisceau synchrotron.

L'étude complète d'un catalyseur modèle supporté sur la face C (0001) a été rendue possible en utilisant une méthode d'imprégnation. Les résultats obtenus montrent que les sites $Al_{6c}\text{-}\mu_2\text{-}OH$ exposés par cette face sont très peu réactifs vis à vis du molybdène et forment des liaisons faibles avec la phase oxyde ce qui entraîne la formation de nombreux agrégats d'oxyde de molybdène après calcination. Lors de la sulfuration, la présence d'agrégats d'oxydes est également à l'origine de la formation de feuillets de MoS_2 plus longs et plus empilés par rapport à ceux observés sur les autres orientations (Figure 25) mais également plus facilement sulfurables. Enfin, l'effet de polarisation non négligeable observé par GI-EXAFS sur cette face C (0001) pour la phase sulfure indique que les feuillets de MoS_2 sont orientés de manière prépondérante de façon basale par rapport à la surface du support oxyde. La phase sulfure correspondrait donc plutôt à une phase de type II sur cette surface C (0001) qui peut être reliée à la face 111 de l'alumine γ (cf. Chapitre I - Table 2).

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre sont donc en accord avec l'hypothèse proposée par Sakashita[49] sur la formation de la phase active sur la face (111) de l'alumine γ qui suggère la formation de feuillets MoS_2 empilés avec une orientation basale.

Ces résultats permettent donc de compléter le schéma récapitulatif proposé au chapitre III (schéma 2) qui propose de relier les résultats obtenus sur catalyseurs modèles aux catalyseurs réels en associant les phases sulfures de type II aux faces C (0001), A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ de l'alumine α qui correspondent aux faces (111) et (100) de l'alumine γ comme le montre la Figure 33.

En revanche, la présence des sites $Al_{6c}\text{-}\mu_{1,3}\text{-}OH$ implique des interactions métal/support plus fortes sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ ce qui engendre la formation de feuillets plus courts et moins empilés que ceux présents sur la face C (0001) et une sulfurabilité intermédiaire. L'appellation unique « *type II* » proposée initialement pour les feuillets de MoS_2 sur ces deux orientations A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ (Chapitre III) est donc forcément réductrice puisque le type de feuillets formés n'est pas totalement identique sur ces faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ et sur la face C (0001).

D'autre part, contrairement à l'hypothèse avancée par Sakashita[49] sur la face (100) de l'alumine γ (modélisée en partie par les faces A $11\bar{2}$ et M $1\ \bar{1}$ de l'alumine α) qui envisageait la formation de feuillets MoS_2 orientés perpendiculairement au support, les études menées par spectroscopie GI-EXAFS (Figure 26) montrent au contraire qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des feuillets MoS_2 par rapport au support.

L'étude des catalyseurs modèles préparés par imprégnation sur la face R $1\bar{1}2$ confirme aussi les résultats discutés au Chapitre III. Ainsi, la phase oxyde se présente exclusivement sous la forme de particules bien dispersées réparties de façon homogène et en interaction forte avec le support (Figure 5).

L'effet de polarisation observé en GI-EXAFS sur la phase oxyde confirme (Figure 18) ces résultats en montrant également une orientation spécifique des espèces molybdiques. En revanche, l'étude de la phase sulfure par spectroscopie EXAFS ne montre pas d'effet de polarisation indiquant que les feuillets MoS_2 n'ont pas une orientation préférentielle sur la surface et donc qu'il n'existe pas de relation simple entre l'orientation de la phase oxyde et celle de la phase sulfure.

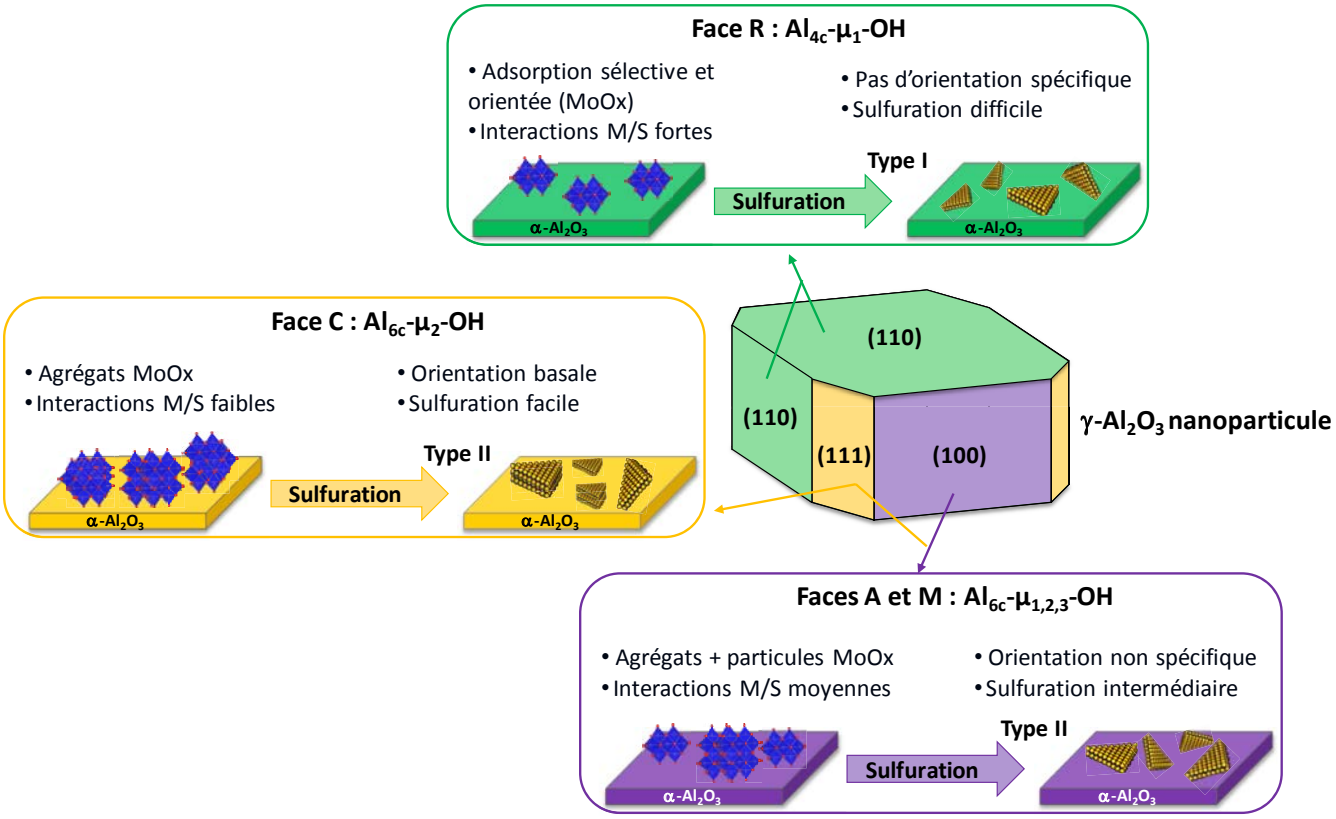


Figure 33: Analogies entre l'alumine α et l'alumine γ d'après les résultats expérimentaux obtenus avec les deux voies de synthèse (adsorption à l'équilibre et imprégnation).

V. Conclusion sur les catalyseurs modèles imprégnés

La méthode d'imprégnation a été utilisée pour synthétiser des catalyseurs modèles supportés sur les faces C (0001), R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ de l'alumine α dans des conditions qui se rapprochent de celles utilisées industriellement et à iso-teneur en Mo. Le contrôle de la teneur en métal déposée a constitué un avantage pour comparer des catalyseurs modèles avec une même densité surfacique en molybdène.

L'étude de la phase oxyde dans un premier temps a mis en évidence une dispersion différente des particules de molybdène sur les surfaces. Cette information a pu être reliée à la force des interactions métal/support en accord avec les résultats obtenus par adsorption à l'équilibre (Chapitre III) : des interactions faibles sur la face C (0001), intermédiaires sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ et fortes sur la face R $1\bar{1}2$. De plus, la spectroscopie d'absorption X a révélé une orientation spécifique des espèces molybdiques sur les faces R $1\bar{1}2$ et A $11\bar{2}$ qui ont donc un effet structurant sur la phase oxyde déposée.

La sulfuration des catalyseurs a également souligné ces différences d'interaction métal/support. Une sulfuration maximum du catalyseur supporté sur la face C (0001) à une température plus basse que pour les autres orientations a pu être mise en évidence ainsi qu'un empilement et une longueur plus élevés des feuillets MoS_2 ce qui confirme l'existence d'interactions métal/support faibles. Une orientation basale prédominante des feuillets a aussi été démontrée par GI-EXAFS sur cette même surface. Pour les faces A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$ aucune orientation spécifique des feuillets n'a été mise en évidence indiquant une orientation aléatoire des feuillets. La phase sulfure a pu être reliée à une phase de type I pour la face R $1\bar{1}2$ et globalement de type II pour les faces C (0001), A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$.

Cet effet de support a été étendu au cas de l'alumine γ en poursuivant l'analogie α/γ initiée aux chapitres I et III et résumée sur la Figure 33.Les faces (110) présenteraient des interactions fortes avec la phase active rendant la sulfuration plus difficiles que les faces (111) et (100) qui au contraire semblent entrainer des interactions plus faibles avec les particules de sulfures de molybdène.

Enfin, les résultats présentés ont montré que la voie de synthèse choisie (adsorption à l'équilibre vs. imprégnation) exerce un rôle majeur sur le taux de sulfuration de la phase active pour une même face cristalline du support et une même teneur en Mo.

L'adsorption à l'équilibre conduit à une phase oxyde plus dispersée et majoritairement en interaction avec des sites d'adsorption spécifiques ce qui la rend plus difficilement sulfurable pour une même teneur en Mo démontrant un effet mémoire de la méthode de préparation.

Références

[1] T. Kajiya, D. Kaneko, M. Doi, *Langmuir* **2008**, *24*, 12369–12374.
[2] G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. P. Kavehpour, F. Lequeux, L. Limat, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *370*, 155–161.
[3] A. Friederich, J. R. Binder, W. Bauer, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 2093–2099.
[4] D. Nečas, P. Klapetek, *Open Phys.* **2012**, *10*, 181–188.
[5] S. Curiotto, D. Chatain, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2688–2697.
[6] A. M. De Jong, H. J. Borg, L. J. Van IJzendoorn, V. Soudant, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6477–6483.
[7] S. C. Parker, C. T. Campbell, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 035430/1–035430/15.
[8] C. T. Campbell, J. C. Sharp, Y. X. Yao, E. M. Karp, T. L. Silbaugh, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 227–239.
[9] C. H. Bartholomew, in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes), Elsevier, **1997**, pp. 585–592.
[10] C. T. Campbell, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1712–1719.
[11] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, P. Lehuédé, Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Principes et appareillages, Technique de l'ingénieur **2014**.
[12] R. Wilson G., F. Stevie A., C. Magee W., *Secondary Ion Mass Spectrometry : A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*, (Eds : J. B. Clegg), Wiley, New Jersey, **1989**.
[13] J. Vickerman C., D. Briggs, *TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, (Eds : J. Vickerman C., D. Briggs), Chichester and Manchester, **2013**.
[14] N. M. Reed, J. C. Vickerman, *NATO ASI Ser. Ser. B Phys.* **1991**, *265*, 357–92.
[15] J. P. Hofmann, M. Rohnke, B. M. Weckhuysen, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 5465–5474.
[16] G. S. Groenewold, G. F. Kessinger, J. R. Scott, A. K. Gianotto, A. D. Appelhans, J. E. Delmore, R. Avci, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 226–232.
[17] S. Verdier, J. B. Metson, H. M. Dunlop, *J. Mass Spectrom.* **2007**, *42*, 11–19.
[18] J. Grams, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2010**, *16*, 453–461.
[19] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
[20] C. F. Conrad, M. J. Kelley, C. J. Chisholm-Brause, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 318–326.
[21] H. J. Borg, L. C. A. Van den Oetelaar, J. W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 81–95.
[22] L.-T. Weng, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *474*, 203–210.
[23] F. De Smet, M. Devillers, C. Poleunis, P. Bertrand, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 941–947.
[24] S. Rondon, W. R. Wilkinson, A. Proctor, M. Houalla, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16709–16713.
[25] D. P. Debecker, B. Schimmoeller, M. Stoyanova, C. Poleunis, P. Bertrand, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux, *J. Catal.* **2011**, *277*, 154–163.
[26] D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, *175*, 581–585.
[27] D. P. Debecker, K. Bouchmella, C. Poleunis, P. Eloy, P. Bertrand, E. M. Gaigneaux, P. H. Mutin, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2817–2824.
[28] X. Carrier, J.-F. Lambert, S. Kuba, H. Knozinger, M. Che, *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 231–238.
[29] V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans Jr., P. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 832–5.
[30] J. A. R. Van Veen, H. De Wit, C. A. Emeis, P. A. J. M. Hendriks, *J. Catal.* **1987**, *107*, 579–82.
[31] J. A. R. Van Veen, P. A. J. M. Hendriks, *Polyhedron* **1986**, *5*, 75–8.
[32] J. A. R. Van Veen, P. A. J. M. Hendriks, E. J. G. M. Romers, R. R. Andrea, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5275–82.
[33] S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat, Y. Jacquin, *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 91–112.
[34] A. Tougerti, E. Berrier, A.-S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J.-F. Paul, S. Cristol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6440–6444.
[35] M. De Boer, A. J. Van Dillen, D. C. Koningsberger, J. W. Geus, M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 227–39.
[36] A. Tougerti, Elaboration de Catalyseurs MoOx/Al2O3 Une Approche Science Des Surfaces En Phase Aqueuse, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
[37] R. Mattes, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 730–730.

[38] D. C. Koningsberger, R. Prins, Eds. , *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, Wiley, New York, **1988**.
[39] N. S. Chiu, S. H. Bauer, M. F. L. Johnson, *J. Catal.* **1984**, *89*, 226–43.
[40] X. Carrier, E. Marceau, M. Che, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1039–1055.
[41] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, E. Payen, *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 206–209.
[42] A. Cimino, D. Gazzoli, M. Valigi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *104*, 1–29.
[43] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catal. Today* **2008**, *130*, 149–159.
[44] L. Coulier, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 99–108.
[45] T. Weber, J. C. Muijsers, J. Van Wolput, C. P. J. Verhagen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14144–14150.
[46] A. Galtayries, S. Wisniewski, J. Grimblot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *87*, 31–44.
[47] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *173*, 140–150.
[48] A. M. Venezia, *Catal. Today* **2003**, *77*, 359–370.
[49] Y. Sakashita, *Surf. Sci.* **2001**, *489*, 45–58.
[50] B. Scheffer, N. J. J. Dekker, P. J. Mangnus, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **1990**, *121*, 31–46.
[51] J. Kibsgaard, Atomic-Scale Investigation of MoS2-Based Hydrotreating Model Catalysts: A Scanning Tunneling Microscopy Study : PhD Thesis, Faculty of Science, University of Aarhus, **2008**.
[52] M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 25–35.
[53] B. S. Clausen, H. Topsoe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3868–72.
[54] F. Cesano, S. Bertarione, A. Piovano, G. Agostini, M. M. Rahman, E. Groppo, F. Bonino, D. Scarano, C. Lamberti, S. Bordiga, et al., *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 123.
[55] M. Boudart, R. A. Dalla Betta, K. Foger, D. G. Loffler, M. G. Samant, *Sci. Wash. DC U. S.* **1985**, *228*, 717–19.
[56] R. G. Leliveld, D. Van, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1997**, *171*, 115–129.
[57] C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix, M. Breysse, *J. Catal.* **1998**, *174*, 130–141.
[58] T. Shido, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8426–8435.
[59] S. M. A. M. Bouwens, R. Prins, V. H. J. De Beer, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3711–18.
[60] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.* **2001**, *199*, 224–235.
[61] G. Plazenet, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, J. Lynch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 246–251.
[62] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, M. Imamura, T. Kameoka, A. Nishijima, *Catal. Lett.* **1993**, *20*, 81–6.
[63] G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 63–70.
[64] Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, T. Sato, H. Shimada, A. Nishijima, *Appl. Catal. Gen.* **1991**, *79*, 145–59.
[65] N. Matsubayashi, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, M. Imamura, A. Nishijima, *Fuel Process. Technol.* **1995**, *41*, 261–71.
[66] Y. Yokoyama, N. Ishikawa, K. Nakanishi, K. Satoh, A. Nishijima, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Nomura, *Catal. Today* **1996**, *29*, 261–266.
[67] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2007**, *246*, 325–343.
[68] C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **2005**, *232*, 161–178.
[69] J.-F. Lambert, M. Che, *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *162*, 5–18.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont des systèmes complexes composés d'un support oxyde aux propriétés texturales bien spécifiques (porosité, surface spécifique, morphologie) et d'une phase active sulfure dont la morphologie, l'orientation ou encore la dispersion nécessitent d'être maîtrisées. Les propriétés finales du catalyseur dépendent à la fois des propriétés du support et de la phase active mais aussi des interactions qui les lient. Afin d'améliorer la compréhension fondamentale de ces catalyseurs, il est notamment nécessaire de préciser le rôle des différentes faces cristallines du support oxyde sur la formation et la structure finale de la phase active.

L'objectif de ces travaux de thèse était donc de mettre en place une approche de type science des surfaces en phase aqueuse pour décrire et évaluer la force des interactions misent en jeu entre les orientations cristallines d'un même support oxyde l'alumine α) et la phase active (le molybdène au cours des différentes étapes de synthèse des catalyseurs d'hydrodésulfuration (dépôt du précurseur métallique par voie aqueuse et sulfuration) afin de mieux comprendre l'effet de support sur la genèse de la phase active.

Cette approche de type science des surfaces à été largement utilisée dans la littérature pour décrire des systèmes complexes via des monocristaux métalliques ou oxydes. Cependant, ces études ont le plus souvent été réalisées dans des conditions d'Ultra-Haut-Vide (UHV) qui restent éloignées des procédés de dépôt de phase active par voie liquide en milieu aqueux privilégiés industriellement ou bien en mettant en jeu des supports oxyde sous forme de films minces dont la structure reste encore controversée et sans doute éloignée de celles des supports réelles de catalyseurs. L'originalité de ce travail a donc été de développer une approche de type science des surfaces sur des monocristaux d'alumine α avec un dépôt du précurseur par voie aqueuse suivi d'une activation du système modèle par sulfuration.

La synthèse bibliographique (1er chapitre a permis d'appuyer cette démarche en mettant en évidence d'une part l'apport des catalyseurs modèles dans la compréhension de la genèse de la phase active et d'autre part l'effet du support oxyde sur les caractéristiques de cette phase active.

Les similitudes structurales entre l'alumine α et l'alumine γ ont également été soulignées et justifient d'autant plus notre approche qui a consisté à utiliser quatre monocristaux d'alumine α d'orientations différentes C 1 , R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$) pour modéliser l'alumine γ qui reste le support le plus utilisé en hydrotraitement.

Au cours de ces travaux, le dépôt du précurseur métallique en voie aqueuse a été réalisé selon deux approches l'une plutôt modèle qualifiée d'adsorption à l'équilibre et l'autre plus conventionnelle qualifiée d'imprégnation.

La première méthode de synthèse (Chapitre III) a mis en évidence un comportement différent des faces cristallines vis-à-vis de l'adsorption des anions molybdates en lien avec la spéciation des hydroxyles de surface. Ainsi, trois comportements bien distincts ont pu être identifiés et rationalisés grâce au point de charge nulle (PZC) de chaque surface: 1) une adsorption négligeable sur la face C (0001) qui présente des sites Al_{6c}-μ_2-OH inertes vis-à-vis de l'adsorption de molybdène en accord avec les travaux de Tougerti et *al.*[1]), 2) une faible adsorption du molybdène (1 at.nm^{-2}) sur la face R $1\bar{1}2$ qui expose des sites Al_{4c}-μ_1-OH faiblement chargés (PZC ≈ 6 au pH d'imprégnation pH = 5 et 3 une adsorption forte 3,5 à 4 at.nm^{-2}) sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ car toutes deux exposent des sites Al_{6c}-$\mu_{1,3}$-OH conduisant à une surface plus fortement chargée au pH d'imprégnation PZC ≈ 8 . L'étude de la sulfuration de ces catalyseurs modèles (hormis pour la face C (0001)) a montré une sulfuration plus difficile de la face R $1\bar{1}2$ par rapport aux faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$. De plus les feuillets de MoS_2 observés par MET sont légèrement plus courts sur la face R $1\bar{1}2$. Le suivi de la sulfuration a donc mis en évidence l'existence d'interactions métal-support fortes à l'état oxyde sur la face R $1\bar{1}2$ et intermédiaires sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$. Cette première voie de synthèse a donc permis de souligner l'effet du support sur la genèse de la phase active.

Afin de se rapprocher des conditions de synthèse industrielle et de mieux contrôler la teneur en métal déposé, le dépôt du précurseur métallique a également été réalisé par imprégnation (Chapitre IV). Les résultats obtenus sur la phase oxyde ont confirmé les résultats précédents sur les faces A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$ mais ont aussi mis en évidence l'existence d'interactions métal-support faibles pour la face C (0001) avec la formation d'agrégats d'oxyde de molybdène après calcination.

En outre, la spectroscopie d'absorption X a révélé une orientation spécifique d'espèces de type heptamolybdate sur les faces R $1\bar{1}2$ et A $11\bar{2}$ après calcination soulignant l'effet structurant de la terminaison de la surface sur l'orientation des espèces moléculaires déposées à l'état oxyde, contrairement aux autres faces.

Le suivi de la sulfuration des catalyseurs modèles a permis de compléter les résultats du Chapitre III en montrant une sulfuration maximum à basse température pour la face C (0001), la présence de feuillets plus longs et une orientation basale prépondérante de ces feuillets, soulignant la faiblesse des interactions métal/support sur cette orientation. Pour les faces A $11\bar{2}$, M $1\bar{1}$ et R $1\bar{1}2$, aucune orientation spécifique des feuillets n'a été mise en évidence indiquant une orientation aléatoire des feuillets.

En accord avec le Chapitre III, la phase sulfure a pu être reliée à une phase de Type I (interactions métal-support fortes, faible sulfurabilité) pour la face R $1\bar{1}2$ et de Type II (interactions métal-support faibles, meilleure sulfurabilité) pour les faces C (0001), A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$. Néanmoins, il a été souligné que la dénomination *type II* était probablement réductrice dans le deuxième cas car les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ ont un comportement intermédiaire entre Type I et Type II.

Les résultats obtenus avec ces deux voies de synthèse ainsi que les analogies entre alumines α et γ présentées dans la synthèse bibliographique ont permis d'étendre cet effet du support à l'alumine γ. Ainsi, il a été proposé que chaque face de l'alumine γ possède sa propre réactivité conditionnée par le type d'hydroxyles exposés qui contrôlent les interactions métal-support à l'état oxyde et jouent donc un rôle majeur lors de la sulfuration. Par analogie avec les catalyseurs modèles étudiés, il a donc été proposé que la phase sulfure soit plutôt de type I sur les faces 11 de l'alumine γ et de type II sur les faces 1 et 111 de l'alumine γ. Le contrôle de la morphologie du support est donc un levier majeur pour ajuster les performances des catalyseurs d'hydrotraitement en privilégiant les faces cristallines qui sont en interaction plus faible avec la phase active et donc plus facilement "sulfurables" avec une activité catalytique attendue améliorée.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus à la fois par adsorption à l'équilibre et imprégnation montre que la voie de synthèse choisie exerce un rôle majeur sur le taux de sulfuration de la phase active pour une même face cristalline de l'alumine α et une même teneur en Mo.

La méthode d'adsorption à l'équilibre conduit à une phase oxyde plus dispersée et plus difficilement "sulfurable" (pour une même teneur en Mo) ce qui démontre un effet mémoire de la méthode de préparation.

Les résultats présentés au cours de ces travaux ainsi que l'analogie α/γ montrent que l'alumine α est un modèle pertinent pour approcher la réactivité des différentes facettes de l'alumine γ. Néanmoins, ce modèle reste incomplet et ne permet pas de reproduire l'ensemble des groupements OH de surface exposés par l'alumine γ comme les sites pentaédriques Al_{5c}-μ_2-OH (exposés par la face (111)). Il serait donc évidemment très intéressant dans les perspectives de ces travaux et en lien avec les tentatives de déshydratation contrôlée des monocristaux naturels de boehmite (Annexe I) de réussir à synthétiser des monocristaux macroscopiques orientés d'alumine γ de taille millimétrique, ce qui reste un challenge très ambitieux. Les résultats obtenus par calcination lente des monocristaux montrent une perte de cristallinité (fracturation) lors du changement de phase entre la boehmite et l'alumine γ. Or il a été montré dans la littérature qu'il était possible d'obtenir une phase d'alumine γ très cristalline (pics de diffraction beaucoup plus fins que pour une alumine γ en poudre) par ablation laser d'alumine.[2] Il serait donc intéressant d'essayer de transformer un monocristal de boehmite en monocristal d'alumine γ par une calcination flash, afin de conserver de larges domaines de cohérence. La réactivité individuelle des différentes faces cristallographiques de l'alumine γ pourrait alors être étudiée.

Afin d'augmenter la complexité des catalyseurs modèles et pour se rapprocher davantage des systèmes conventionnels, le dépôt d'un promoteur comme le cobalt en plus du molybdène sur les monocristaux d'alumine α doit être envisagé. Ces catalyseurs modèles permettraient de préciser les interactions entre la phase active CoMoS et le support, mais aussi, de déterminer si le taux de promotion est différent selon l'orientation cristalline du support. Le taux de promotion pourrait alors être ajusté avec la morphologie du support.

Au cours de ces travaux de thèse, la quantité très faible de phase active déposée sur les monocristaux ne nous a pas permis de réaliser de tests catalytiques. Ces tests seraient pourtant précieux pour relier les caractéristiques de la phase active à des performances catalytiques. Dans la suite de ces travaux, il apparait donc important d'envisager la conception d'un test catalytique sur surfaces planes adapté à de très faibles taux de conversion.

Dans la littérature des tests catalytiques ont déjà été réalisés sur des systèmes modèles supportés sur films minces ($CoMoS/SiO_2/Si(100)$), mais avec une quantité de phase active déposée dix fois supérieure à nos catalyseurs modèles, ce qui annihile l'effet du support.[3,4]

Ce même type de test pourrait très bien être développé pour nos systèmes mais il faudrait ajuster la quantité de phase active pour obtenir une conversion notable. Afin de conserver l'effet du support mais aussi d'avoir suffisamment de phase active. Il faudrait donc soit utiliser plusieurs catalyseurs modèles au sein du test, soit utiliser des monocristaux de plus grande taille pour déposer davantage de phase active. Il serait également possible d'adapter l'outil de test, en introduisant de très faibles quantités de réactifs grâce à un réacteur pulse par exemple.

Enfin, la transposition des résultats obtenus au cours de ces travaux à des catalyseurs réels constitue une perspective de choix de ce travail de thèse afin de démontrer que la variation de la morphologie d'un support polycristallin permet de contrôler la genèse et donc l'activité catalytique de la phase sulfure. L'étude de catalyseurs supportés sur différentes phases de l'alumine γ, δ, θ pourrait ainsi permettre de faire varier le pourcentage d'exposition des différentes faces cristalline du support afin d'étudier son impact sur le taux de sulfuration, la morphologie de la phase active déterminée par IR du CO et du NO et in fine sur l'activité catalytique. Ces travaux pourraient notamment s'appuyer sur les études récentes menées par Laurenti et *al*.[5] qui se sont concentrées sur l'effet de la nature de l'alumine $\gamma_{cubique}$, $\gamma_{tetragonale}$ et δ) sur l'activité intrinsèque de catalyseurs CoMo en hydrodésulfuration du thiophène et du 4,6-diméthyldibenzoyhiophène.

Références

[1] A. Tougerti, C. Méthivier, S. Cristol, F. Tielens, M. Che, X. Carrier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6531–6543.
[2] G. Alloncle, N. Gilon, C. Legens, C.-P. Lienemann, B. Rebours, L. Sorbier, S. Morin, R. Revel, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8978–8985.
[3] G. Kishan, J. A. R. Van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 103–110.
[4] A. M. de Jong, V. H. J. (San) De Beer, J. A. R. Van Veen, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **1997**, *15*, 1592–1596.
[5] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, *J. Catal.* **2013**, *297*, 165–175.

Annexes

Annexes

Annexe I. La boehmite comme précurseur de l'alumine γ 191

Annexe II. Cellule et bâti de sulfuration 205

Annexe III. Spectroscopie XPS 207

Annexe IV. Traitement des spectres EXAFS 210

Annexe V. Profils 3D : AFM 211

Annexe VI. Principe du ToF-SIMS 212

Annexe VII. Spectres EXAFS des catalyseurs modèles 213

Références 216

Annexe I. La boehmite comme précurseur de l'alumine γ

I.1. Introduction

Aucune voie de synthèse actuellement ne permet d'obtenir des monocristaux de boehmite de taille millimétrique. A l'état naturel de tels monocristaux existent mais ils restent assez rares et très localisés dans quelques sites, comme en Norvège. Une quinzaine de ces monocristaux ont été obtenus par l'intermédiaire d'un minéralogiste norvégien Alf Olav Larsen . Afin d'optimiser au mieux leur utilisation, plusieurs analyses ont été réalisées pour caractériser leur état avant et après calcination.

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées pour caractériser la surface des monocristaux sur des zones allant de 200 nm^2 à 1μm^2. L'analyse chimique des monocristaux a été réalisée par EDX pour s'assurer de leur composition. Pour différencier les différentes phases de l'alumine des analyses par diffraction de rayons X ont été réalisés. Enfin, la température de transition vers l'alumine γ et la perte de masse ont été obtenues par analyse thermogravimétrique.

I.2. Les monocristaux naturels de boehmite

La boehmite conduit par déshydratation à l'alumine γ et constitue un précurseur de choix pour la synthèse de monocristaux d'alumine γ par traitement thermique. Cependant, les voies de synthèses de boehmite décrites dans la littérature ne permettent pas d'obtenir des monocristaux de taille suffisamment importante (millimétrique) pour être aisément manipulables pour des analyses de surface. A l'état naturel, il est possible de trouver de tels cristaux dans des vacuoles de natrolite (silicate de la famille des zéolithes) (Figure).[1]

De tels monocristaux de boehmite extraits d'une carrière Norvégienne Saga I ont pu être obtenus par l'intermédiaire du Dr. Alf Olaf Larsen (Figure 1).[1] Ces minéraux submillimétriques ont été caractérisés d'un point de vue chimique par EDX Energy Dispersive X-ray Spectrometry et d'un point de vue structural par MEB, AFM et DRX. La déshydratation de ces monocristaux a été suivie par ATG (Analyse Thermogravimétrique) pour déterminer la température de transition entre la boehmite et l'alumine γ et par DRX.

Le MEB a aussi apporté des informations sur l'état de surface des monocristaux après déshydratation.

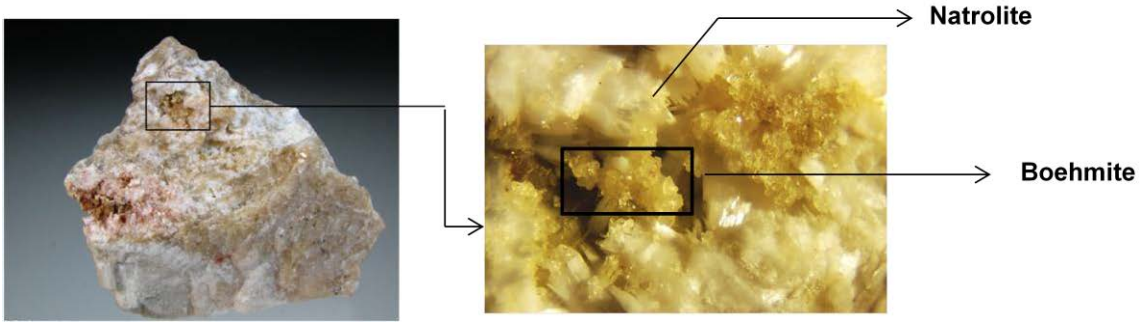


Figure 1 : Cristaux de boehmite contenus dans les vacuoles d'une natrolite (x) (carrière Saga II, Telemark, Norvège).[2]

I.3. Analyses préliminaires des monocristaux de boehmite

I.3.1. Structure de surface : MEB et AFM

Plusieurs cristaux de boehmite ont été analysés par MEB. Les images de microscopie montrent la présence de deux types de morphologie. Certains cristaux ne présentent que peu de surface plane et ont une forme bipyramide hexagonale en accord avec la littérature (Figure 2). [1]

D'autres cristaux semblent avoir été clivés selon une direction privilégiée et exposent une surface plane qui atteint le millimètre dans certains cas (Figure 3 . D'après la littérature, le plan de clivage privilégié est le plan (010). Une confirmation de cette orientation est en cours par diffraction des rayons X. La déshydratation de la boehmite devrait alors conduire à l'exposition du plan majoritaire 11 de l'alumine. [3]

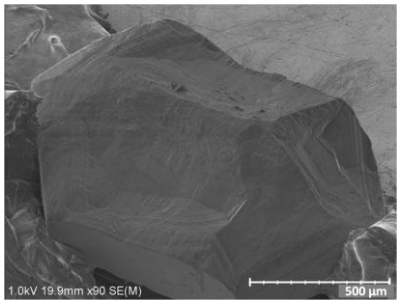


Figure 2 : Image MEB d'un monocristal naturel de boehmite de structure bipyramide hexagonale.

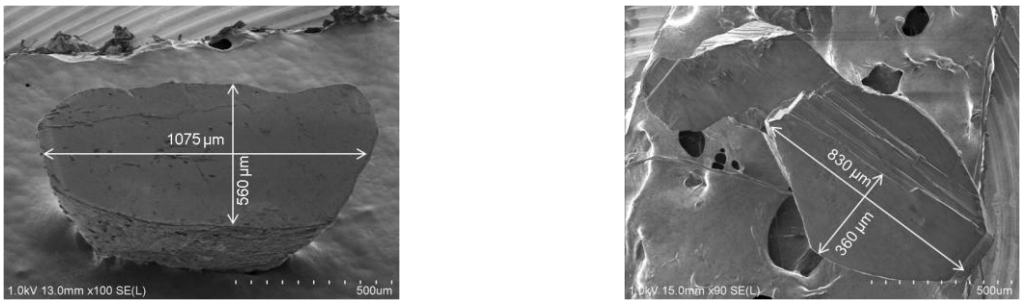


Figure 3 : Images MEB de deux monocristaux naturels de boehmite présentant des surfaces planes.

Cependant, les images MEB mettent en évidence la présence de défauts de surface, comme des marches, mais également de quelques zones endommagées (Figure 4).

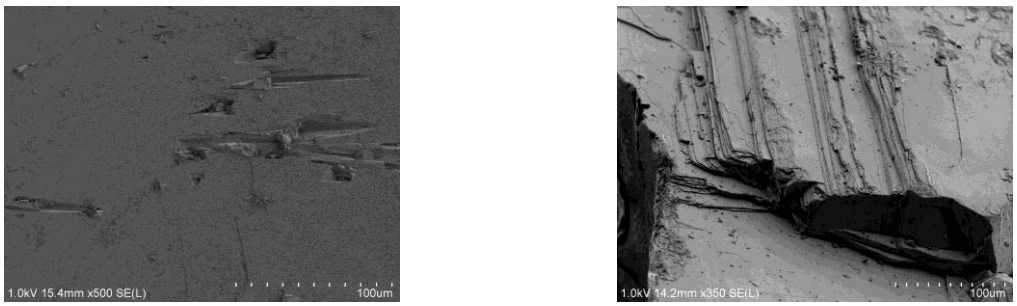


Figure 4 : Images MEB de deux monocristaux naturels de boehmite présentant des défauts de surface

Les images obtenues par microscopie AFM des monocristaux bruts (sans lavage au préalable) indiquent la présence additionnelle de marches de taille nanométrique (4-5 nm au cœur de domaines micrométriques relativement plans (Figure 5). Plusieurs amas de taille nanométrique (1-30 nm) sont visibles sur les images AFM et semblent correspondre à des impuretés (Figure 5).

Le profil de section (Figure 5 b met en évidence des creux d'une hauteur d'environ ,5 nm à la surface du cristal en plus des marches. Toutefois, ces premières observations par MEB et AFM montrent que certains monocristaux présentent des surfaces relativement planes malgré la présence de quelques défauts (marches, impuretés, creux).

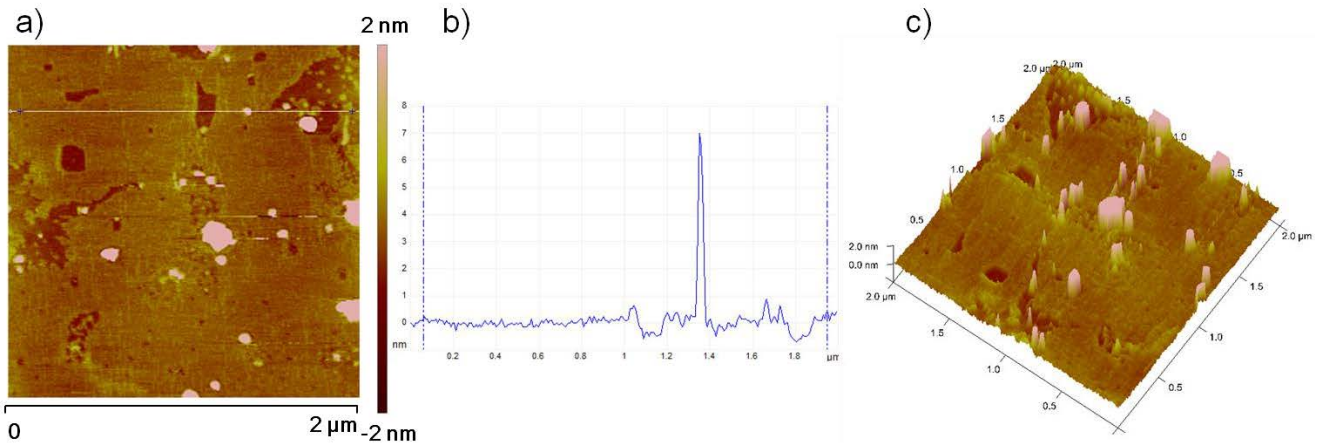


Figure 5 : (a) Image AFM 2D, (b) profil de section correspondant à la ligne blanche sur l'image (a) et (c) morphologie 3D d'un monocristal naturel de boehmite

I.3.2. Analyse chimique des monocristaux

Les monocristaux peuvent contenir de nombreuses impuretés telles que SiO_2, CaO, Na, car ils proviennent de la dégradation hydrothermale de la néphéline de formule ($Na_3KAl_3Si_4O_{16}$). [1] Des analyses par EDX ont donc été effectuées au préalable pour contrôler notamment le rapport O/Al qui doit être de 2 pour la boehmite.

Le MEB utilisé pour faire de l'imagerie est également équipé d'un détecteur de rayons X ce qui permet de faire des analyses chimiques élémentaires sur une profondeur de 400-500 nm selon l'énergie du faisceau incident. Les trois monocristaux imagés précédemment ont été sondés par EDX sur quatre zones au minimum afin de pouvoir juger de leur homogénéité. Le Tableau 1 présente la moyenne du rapport O/Al en pourcentage atomique pour les différents échantillons. Les résultats montrent que les monocristaux sont relativement purs, hormis pour celui de forme bipyramidale qui contient du sodium (1%) et du silicium (1%). Le rapport O/Al est très proche de celui de la boehmite uniquement pour le 1er cristal. Les deux autres présentent un rapport légèrement supérieur à la valeur théorique attendue. Ceci peut s'expliquer en partie par la non planéité des zones sondées qui va favoriser la détection de l'oxygène par rapport à l'aluminium et donc surestimer sa valeur. Les monocristaux semblent donc correspondre à de la boehmite en composition chimique.

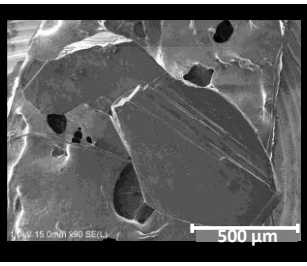
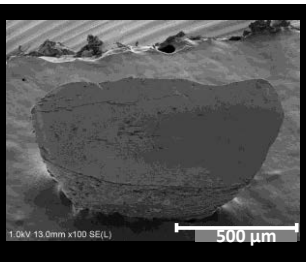
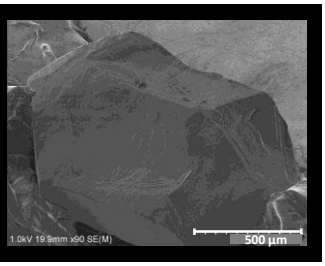
Echantillon			
Rapport O/Al (% atomique)	1,97	2,2	2,3 (Na, Si)

Tableau 1 : Images MEB et analyses EDX de monocristaux naturels de boehmite.

Afin de compléter les analyses de ces minéraux et de confirmer que ce sont bien des monocristaux de boehmite, une analyse structurale par DRX a été réalisée.

I.3.3. Analyse structurale

Cette analyse a été réalisée par diffraction des rayons X sur un monocristal broyé au préalable. La masse de l'échantillon et son volume étant très faible (quelques mg au plus), le porte échantillon a été recouvert d'un papier de pesée afin de faciliter la manipulation de la poudre. Néanmoins, le papier lui-même diffracte les rayons X entrainant l'apparition de quelques pics supplémentaires de diffraction (Figure 6). Cependant, le diffractogramme réalisé montre la présence du pic majoritaire de la boehmite à 2θ = 14,7° pour le plan 2 , ainsi que les plans de la même famille à 2θ = 6 ,8° pour le plan 8 et à 2θ = 78,4° pour le plan (0100) (Fiche JCPDS 01-072-0359).

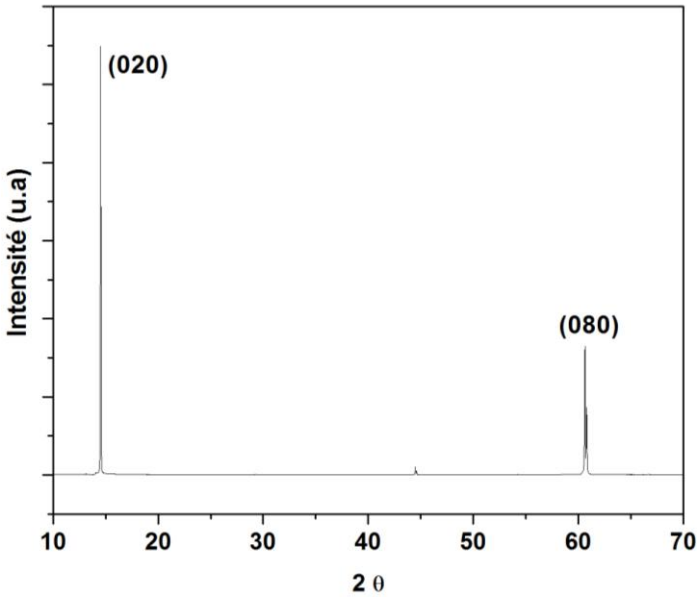


Figure 6 : Diffractogramme d'un monocristal naturel de boehmite broyé

Cette analyse structurale vient en appui des analyses précédentes et confirme que les monocristaux correspondent bien à de la boehmite. La déshydratation de ces monocristaux afin d'obtenir des surfaces orientées d'alumine γ a donc pu être envisagée.

I.4. Déshydratation des monocristaux de boehmite

Le traitement thermique des monocristaux a été réalisé dans un 1er temps en se basant sur les résultats obtenus pour de la boehmite en poudre qui montrent que la transition vers l'alumine γ a lieu à 45 °C.[4] Des températures plus élevées ont ensuite été utilisées. Une fois la déshydratation réalisée, les monocristaux ont été analysés par MEB pour contrôler l'état de surface, par EDX pour la composition chimique et par DRX pour la structure.

I.4.1. Température de transition entre boehmite alumine γ

Des analyses thermogravimétriques (Figure 7) ont été effectuées à partir de boehmite en poudre (Plural) et de monocristaux de boehmite pour déterminer la température de transition de phase entre la boehmite et l'alumine γ, selon la réaction ci-dessous :

$$2\ AlOOH \quad \gamma\ Al_2O_3 \quad H_2O$$

La perte de masse observée est supérieure à 16% dans les 2 cas (pour une valeur attendue de 15% . Cependant la transformation n'apparait pas à la même température pour les 2 solides. Sur la poudre on observe une transition large avec une pente maximum à 400°C alors que pour le monocristal la transition est abrupte et centrée sur 600°C (Figure 7). Cette différence de température a probablement une origine cinétique et peut être reliée à la taille des particules, nanométriques pour la poudre et millimétrique pour le monocristal. Lorsque la température de calcination est supérieure à 500°C le MEB montre que le cristal se fracture (Figure 8).

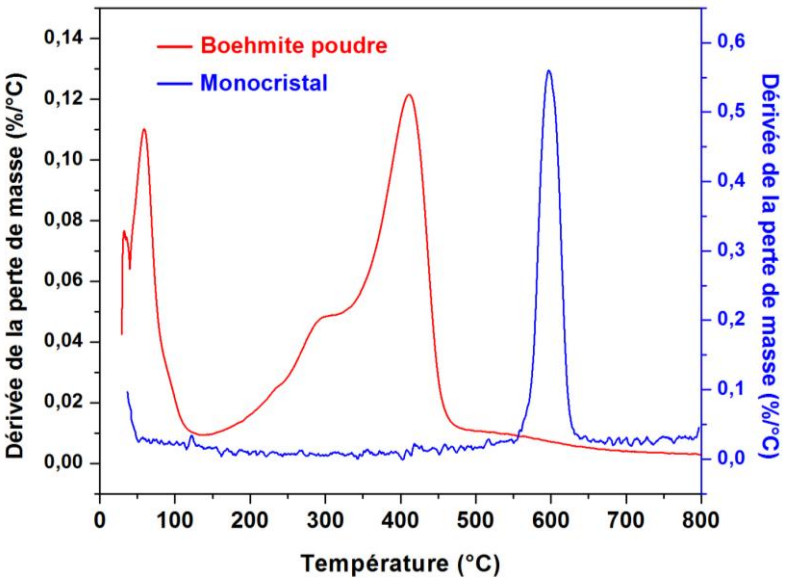


Figure 7 : Dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour de la boehmite sous forme de poudre (rouge) et sous forme monocristalline (bleu).

Des monocristaux ont été calcinés à 500 °C pendant plusieurs heures (5-12 h) avec une montée en température variant de 1 à 3 °C/min. Les images MEB montrent l'apparition de fractures perpendiculaires au plan de clivage pour le premier cristal (Figure 8 - gauche). Le second, déshydraté plus lentement (1°C/min), présente des morceaux de cristal en surface (Figure 8 - droite) indiquant sa détérioration lors du traitement thermique. De plus, de nombreuses fractures macroscopiques visibles par loupe binoculaire sont aussi apparues.

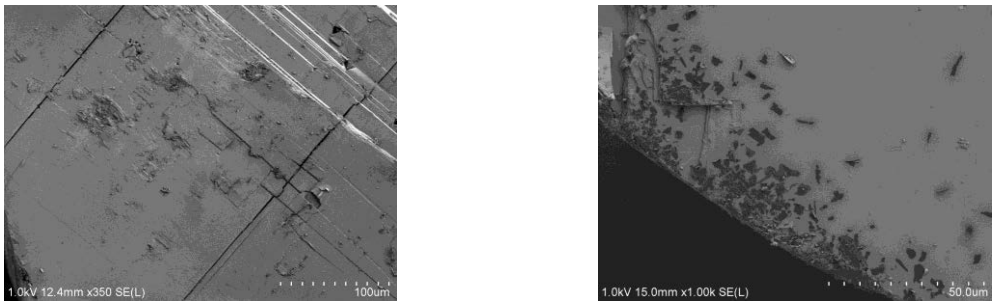


Figure 8 : Images MEB de monocristaux de boehmite naturels après calcination à 550 °C. Fractures (gauche), morceaux de cristal (droite)

Ces premières observations indiquent que lors de la formation de l'oxyde, la perte d'eau inter-lamellaire engendre la fracturation du cristal perpendiculairement au plan de clivage.

D'autres conditions de calcination ont été envisagées afin de ne plus fracturer la surface. Ces nouvelles conditions de traitement thermique ont visé à calciner à plus basse température (450 ou 500°C) et à calciner plus lentement (5°C/h au lieu de 5°C/min). Enfin la calcination sous vapeur d'eau afin de contrôler le processus de déshydratation a été testée.

I.4.2. Optimisation des conditions de déshydratation des monocristaux de boehmite

i. I.4.2.a. Déshydratation à 450°C

Une expérience préliminaire en analyse thermogravimétrique a été effectuée pour un traitement en température à 450°C pendant une durée de 24h avec une rampe de 5°C/min. Aucune perte de masse n'a été observée à 45 ° C durant cette manipulation, signe que la transition n'a pas eu lieu. Suite à cela, une déshydratation sous air statique a été réalisée en changeant la durée du palier (96h au lieu de 24h) pour effectuer la transformation en alumine. Le diffractogramme obtenu après calcination (Figure 9) montre que la boehmite reste largement majoritaire. Cependant, 2 pics de faibles intensités caractéristiques de l'alumine γ sont présents à 45,8° et 66° (correspondant respectivement aux plans 400 et 440 de l'alumine γ .[5]

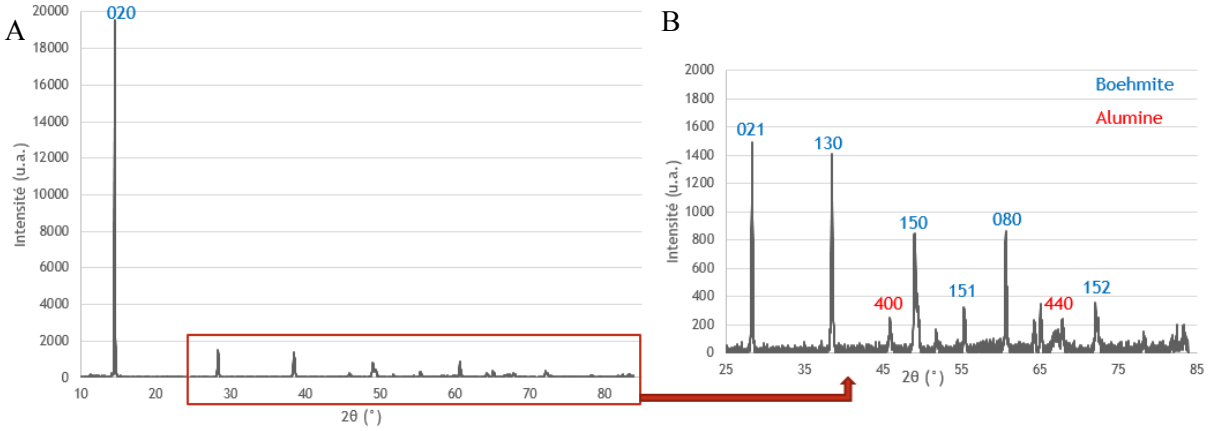


Figure 9 : (A) Diffractogramme d'un monocristal de boehmite calciné à 45 °C p endant 96h, (B) Zoom entre 2θ=25° et 2θ=85°.

La température de 450°C est donc trop faible pour permettre la transformation complète de la boehmite en alumine γ. La température de traitement thermique a donc été augmentée à 500°C dans la suite des expériences.

ii. I.4.2.b. Déshydratation à 500°C

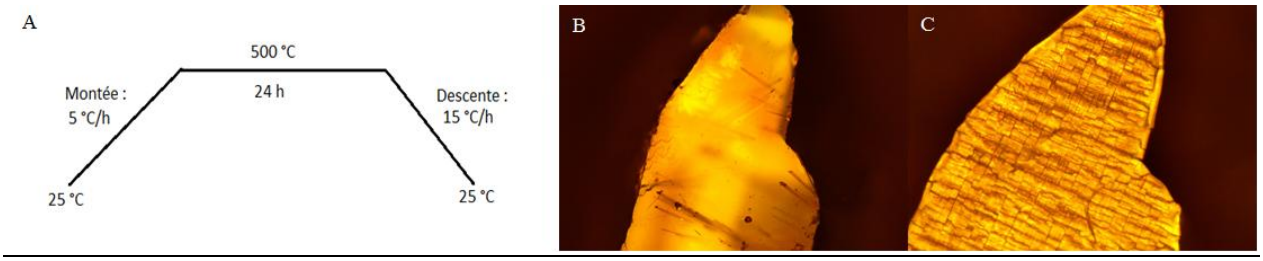


Figure 10 : (A) Conditions expérimentales déshydratation sous air statique et images par microscopie optique (X) d'un monocristal naturel de boehmite : (B) avant calcination et (C) après calcination.

La déshydratation à 5 °C s'est faite selon les conditions résumées sur la Figure 10 - A. Avant calcination, le monocristal de boehmite présente une surface lisse, contenant peu de défauts et non fracturée (Figure 10 - B). Suite à la calcination à 500°C pendant 24h, avec une rampe de température de 5°C/h, la surface du monocristal est complètement fracturée (Figure 10 - C). Une analyse par DRX a permis de vérifier que toute la boehmite a bien été transformée avec la disparition du pic le plus intense (020) de la boehmite à 14,5° (Figure 11). Le diffractogramme montre des pics à 45° (400) et 67° (440) qui sont caractéristiques de l'alumine γ d'après la comparaison avec un diffractogramme de référence réalisé sur poudre d'alumine γ. La transformation en alumine γ a donc bien eu lieu mais lorsque la transformation se produit le monocristal se fracture.

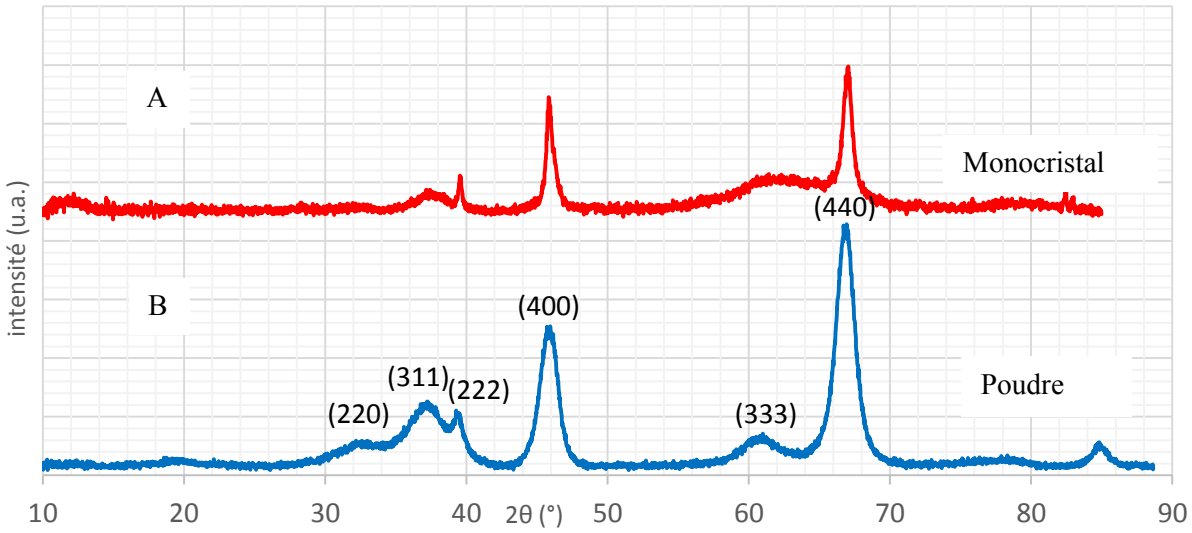


Figure 11 : (A) Diffractogramme d'un monocristal de boehmite calciné à 5 °C pendant 24h. (B) Diffractogramme de référence de l'alumine γ.

Il existe de légères différences entre le diffractogramme obtenu à 500°C après calcination du monocristal et celui de référence de l'alumine γ sous forme de poudre (Figure 11). En effet, on observe sur le diffractogramme de la poudre de référence 3 pics, dans la région entre 30 et 40°, à 32° (220), 37° (311) et 39° (222) alors que seuls les pics à 37° et 39° sont présents sur le diffractogramme du monocristal. De même le pic à 62° (333) est mieux défini sur le spectre de la poudre par rapport au diffractogramme sur monocristal.

Selon Krokidis *et al.*[6] les pics à 39° (222), 45° (400) et 67° (440) correspondent au réseau d'atomes d'oxygène de l'alumine γ, alors que les pics à 32° 22 , 37° 311 et 62° 333 correspondent au réseau d'atomes d'aluminium. Les intensités de ces derniers sont donc influencés par l'ordre du réseau d'atomes d'aluminium octaédrique Al_{Oh}) et tétraédrique (Al_{Td} dans la structure cristalline de l'alumine γ. Les études de Zhou et Snyder[5] sont plus précises et désigne le pic à 32° (220) comme étant dominé par la contribution des atomes d'aluminium tétraédrique dans la structure alors que le pic à 37° (311) résulterait à la fois de la contribution des Al_{Oh} et des Al_{Td}.

Sur le diffractogramme du monocristal, la finesse des pics (222), (400) et (440) montre que le réseau d'oxygène est ordonné, ce qui est en accord avec les études. [4-6] Au contraire, les pics 22 , 311 et 333 sont faiblement intenses et larges ce qui traduit un réseau d'aluminium faiblement ordonné. Enfin le pic à 32° correspondant au réseau Al_{Td} uniquement n'est pas visible ce qui suggère que la température de calcination est insuffisante pour permettre une migration des atomes d'aluminium initialement uniquement octaédriques dans la boehmite vers les sites tétraédriques de la structure cubique de l'alumine.

La calcination à 500°C permet donc une transformation boehmite alumine γ du monocristal naturel mais la température et/ou la durée du plateau (24h) sont insuffisants pour arriver à un réseau ordonné des atomes d'aluminium.

Les résultats précédents ont montré que lorsque la transition vers l'alumine γ avait lieu le monocristal se fracturait. Ceci peut s'expliquer par l'élimination d'eau et la réorganisation de la structure lamellaire de la boehmite. Pour tenter de limiter cette fracturation, la déshydratation a alors été réalisée sur des feuillets de boehmite obtenus par clivage manuel du monocristal.

La calcination a eu lieu sur un feuillet de boehmite d'épaisseur micrométrique pendant 48h, la rampe de température étant de 60°C/h entre 25 et 400°C puis de 5°C/h entre 400 et 500°C. (Figure 12).

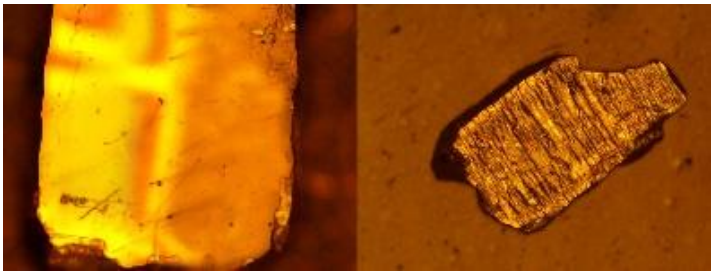


Figure 12 : (gauche, X) image par microscopie optique d'un feuillet de monocristal naturel de boehmite avant calcination et (droite, X50) image optique du feuillet après calcination.

Après calcination la surface du feuillet est fracturée. L'utilisation de feuillet de boehmite ne permet pas d'éviter la fracturation du monocristal lors de la transformation.

iii. I.4.2.c. Effet de la taille du monocristal sur la température de transition

Deux monocristaux de tailles différentes ont été déshydratés à 500°C pendant 24h pour l'un et 48h pour le second. La comparaison des deux diffractogrammes obtenus (Figure 13) montre que la taille du monocristal joue un rôle important sur le pourcentage de transformation.

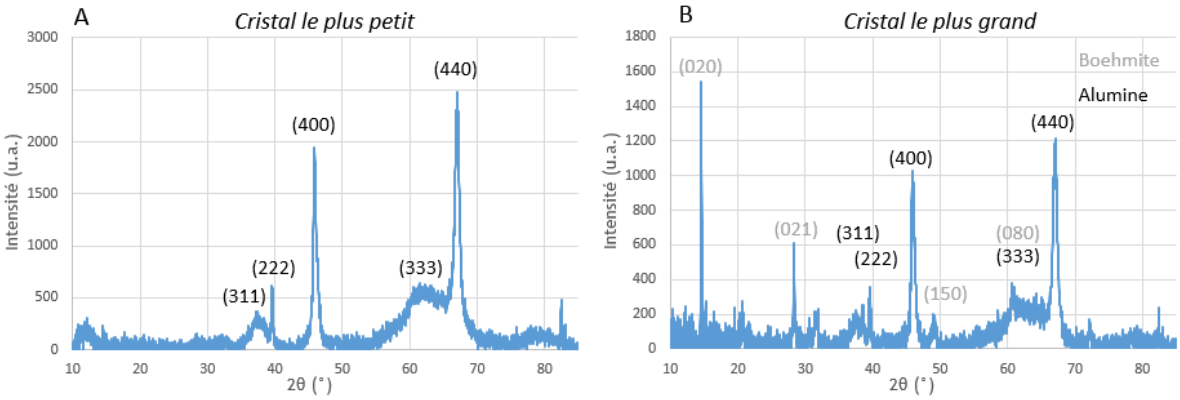


Figure 13 : DRX après déshydratation de 2 monocristaux de boehmite à 500°C, (A) pendant une durée de 24h, (B) pendant 48h.

En effet, on remarque que pour le monocristal le plus petit calciné 24h à 500°C, toute la boehmite a été transformée en alumine γ Figure 13 - A).

En revanche, pour le second monocristal de taille plus importante (Figure 13 - B) malgré une durée de calcination deux fois plus longue, il reste de la boehmite présence d'un pic intense pour 2θ égale à 14,5° .

Des monocristaux ont également été broyés pour déterminer l'influence de la taille des grains sur la température de transition (Figure 14).

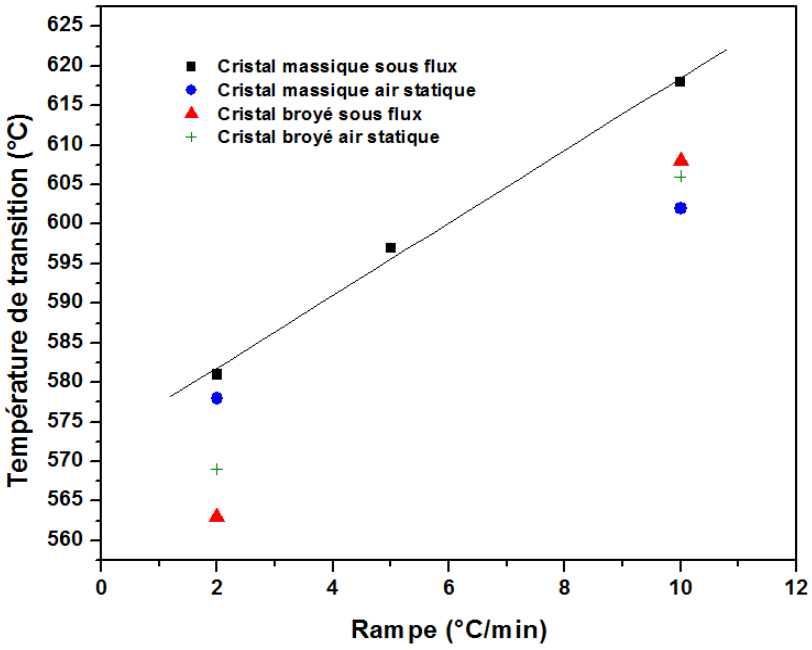


Figure 14 : Relation entre la température de transition AlOOH → Al_2O_3 et la rampe de montée en température pour des monocristaux massiques ou broyés et sous flux ou air statique.

Le tracé de la température de transition en fonction de la rampe de température (Figure 14) pour un cristal massique sous flux montre même une relation linéaire, attestant d'un contrôle cinétique de la température de transition. En règle générale, la température de transition est plus élevée pour un cristal massique par rapport à un cristal broyé. Ceci laisse supposer que le broyage facilite l'élimination de l'eau inter-lamellaire.

Ces résultats indiquent que la taille du cristal doit également être prise en compte pour étudier la transformation de la boehmite. Plus le cristal est de petite taille et plus la transformation sera totale. Cette différence avait d'ailleurs été clairement mise en évidence sur la Figure 7 en comparant la température de transition pour une poudre nanométrique et un cristal millimétrique.

iv. I.4.2. d. Déshydratation sous atmosphère saturée en eau

Il a été montré précédemment que lorsque la calcination avait lieu sous air statique le monocristal se fracturait. Pour tenter de résoudre ce problème, une tentative de déshydratation a été effectuée sous vapeur d'eau pour créer un équilibre entre l'eau éliminée de la boehmite et la phase gaz chargée en eau afin de contrôler la déshydratation et ainsi tenter de limiter la fracturation du cristal. Les conditions expérimentales utilisées correspondent à celle de la calcination sous air statique, à savoir, une rampe de température de 60°C/h entre 25 et 400°C, puis de 5°C/h entre 400 et 500°C et un plateau de calcination de 11h à 500°C. La calcination a eu lieu sous atmosphère saturée en eau par bullage d'hélium et d'oxygène dans un saturateur rempli d'eau à un débit de gaz de 25 mL/min.

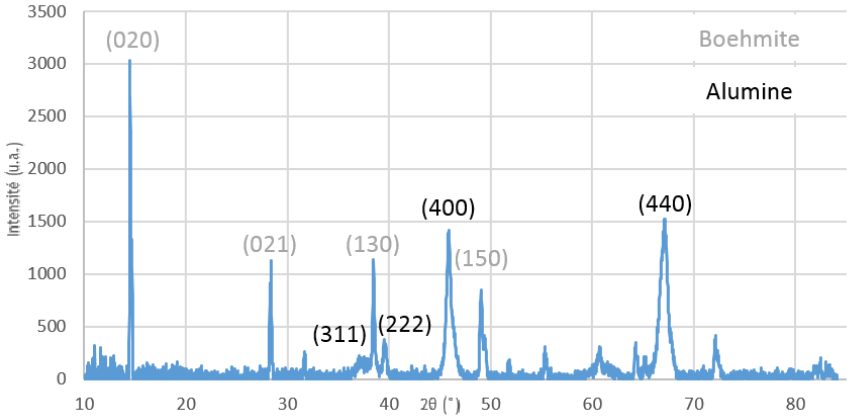


Figure 15 : Diffractogramme d'un monocristal déshydraté sous vapeur d'eau à 5 °C pen dant h.

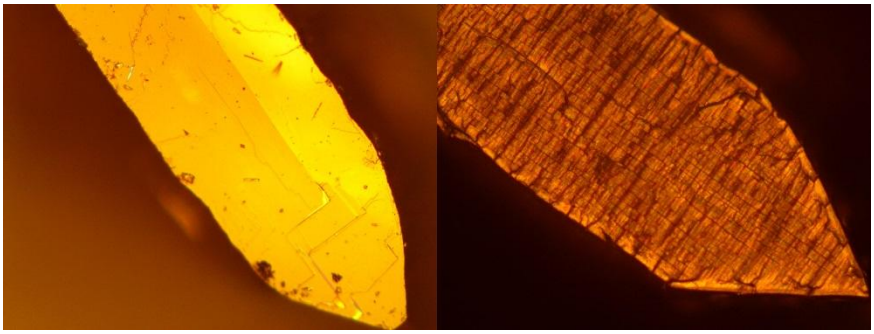


Figure 16 : images par microscopie optique (gauche) avant et (droite) après déshydratation sous vapeur d'eau à 5 °C pe ndant h .

L'analyse par DRX (Figure 15) effectuée suite à la déshydratation sous vapeur d'eau montre un pic majoritaire à 14,5° (020) et un pic secondaire à 28° (021) correspondant tous les deux à de la boehmite.

Des pics à 45° (4 et 67° 44 correspondant à de l'alumine γ sont également visibles (Figure 15). De plus les images obtenues par microscopie optique (Figure 16) indiquent une fracturation du monocristal après traitement thermique.

La déshydratation sous vapeur d'eau ne permet donc pas de conserver l'intégralité du monocristal après déshydratation.

I.4.2. d. Déshydratation sous vide

La calcination sou vide secondaire (10^{-5} mbar) à 400 °C à également été envisagée afin de diminuer la température de transition et ainsi de préserver la structure du monocristal. Le diffractogramme obtenu après calcination indique que la transformation n'a pas eu lieu. Les pics caractéristiques de la boehmite sont en effet encore bien présents. De plus, le monocristal se fracture lors de la calcination. Cette expérience à également été répétée pour une température de calcination de 500 °C. Dans ce dernier cas la transformation a bien lieu mais des lignes de fracture apparaissent perpendiculairement au plan de clivage du monocristal. Cette méthode ne permet donc pas de préserver la cohérence du monocristal.

I.5. Conclusion

La déshydratation de cristaux naturels de boehmite (AlOOH) à 500°C (pendant 24 h) permet la transformation totale de la boehmite en alumine γ. Cependant, le réseau d'atomes d'aluminium reste partiellement désordonné ce qui peut s'expliquer par une température trop faible pour permettre la migration des atomes d'aluminiums, initialement uniquement octaédriques dans la boehmite, vers des sites tétraédriques de la structure cubique de l'alumine. Pour augmenter la cristallinité de l'alumine γ plusieurs solutions ont été envisagées, telles que la calcination à plus haute température ou bien une calcination à 500°C mais pendant une durée plus longue.

Néanmoins la calcination des cristaux naturels de boehmite à 500°C montre des fracturations du monocristal qui sont sans doute dues à un écroulement de la structure lamellaire de la boehmite lors de la déshydratation. La calcination sous vapeur d'eau n'a pas permis de limiter la fracturation du monocristal tout comme la calcination sous vide secondaire. L'augmentation du débit de gaz lors de la calcination sous vapeur d'eau reste une solution a envisagée.

Annexe II. Cellule et bâti de sulfuration

Le bâti de sulfuration a été réalisé au sein du laboratoire. Il est composé de trois lignes de gaz différentes (Argon, $H_2S(15\%)/H_2$ et H_2) pour permettre de sulfurer les catalyseurs modèles dans différentes conditions. Le contrôle du débit des gaz est assuré par des débitmètres (Brooks). La Figure 17 présente le bâti en fonctionnement avec la cellule en inox dont le chauffage est assuré par une cartouche chauffante contrôlée par un Eurotherm. En sortie de cellule, le gaz sulfurant passe au travers d'un piège rempli de catalyseurs d'hydrotraitement permettant de capter l'H_2S ce qui évite son relargage dans l'atmosphère.

Figure 17 : Bâti de sulfuration.

La cellule de sulfuration en inox présentée Figure 18 se compose d'un porte échantillon permettant la sulfuration de deux échantillons en position horizontale. Le chauffage est assuré par une cartouche chauffante qui se trouve directement sous les échantillons. Un thermocouple en contact avec le porte échantillon permet de contrôler de façon précise la température au niveau des monocristaux. Au niveau de la bride un circuit de refroidissement a été percé pour éviter une dilatation trop importante du joint cuivre-argent lors de sulfuration à haute température (> 600 °C).

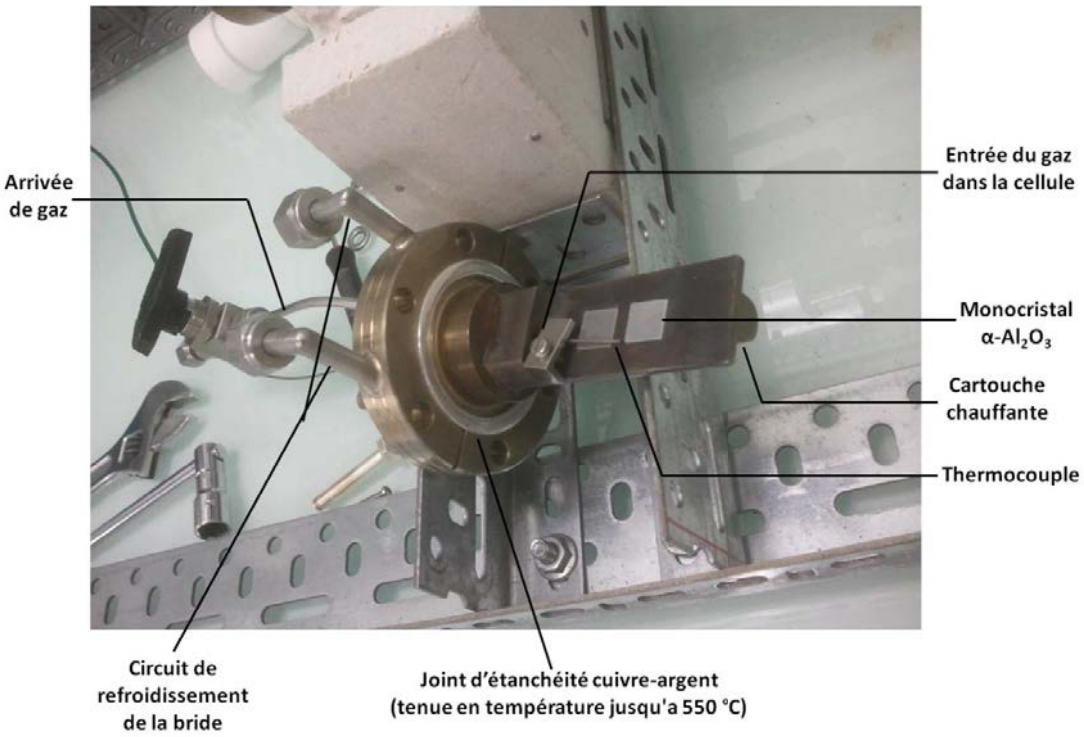


Figure 18 : Cellule de sulfuration : bride comportant le porte-échantillon

Annexe III. Spectroscopie XPS

III.1. Principe de la technique

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été développée dans le milieu des années 196 par l'équipe du Professeur K.M.G. Siegbahn.[7] ce qui lui a valu le prix Nobel de Physique en 1981. C'est une technique de caractérisation de surface, dont la profondeur d'analyse est de 1 nm environ. Lorsqu'un matériau est irradié par un flux de photons X, il émet des électrons par effet photoélectrique qui sont analysés en nombre (quantitatif) et en énergie (qualitatif) (Figure 19 . L'effet photoélectrique se produit lorsque l'énergie du photon incident hν est supérieure à l'énergie de liaison E_l de l'électron sur son orbitale atomique. Si cette condition est remplie, l'électron est éjecté dans le vide avec une énergie cinétique non nulle (E_c . La conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$h\nu = E_l + E_c$$

Connaissant l'énergie incidente du faisceau hν et l'énergie du photoélectron éjecté (E_c), l'énergie de liaison de l'électron E_l) sur son orbitale atomique peut être déterminée. La spectroscopie XPS repose sur cette équation puisqu'elle permet de mesurer la distribution des énergies cinétiques des photoélectrons émis par un rayonnement monochromatique donné.[8,9] Ce sont principalement les électrons de cœur qui sont éjectés et l'énergie des photons incidents est de l'ordre du keV. Un spectre XPS est composé de raies et d'un fond continu. Les raies sont dues aux électrons du matériau éjectés par le faisceau de RX incident et n'ayant subi aucune perte d'énergie pendant leur parcours dans le matériau électrons primaires . Ces électrons apportent des informations sur l'environnement chimique de l'atome dont ils sont issus. Les électrons qui ont perdu de l'énergie cinétique électrons secondaires sont à l'origine du fond continu du spectre. Cette technique permet de détecter tous les éléments de surface sauf l'hydrogène et l'hélium , de déterminer leur concentration atomique, le degré d'oxydation de l'élément détecté et son environnement chimique.

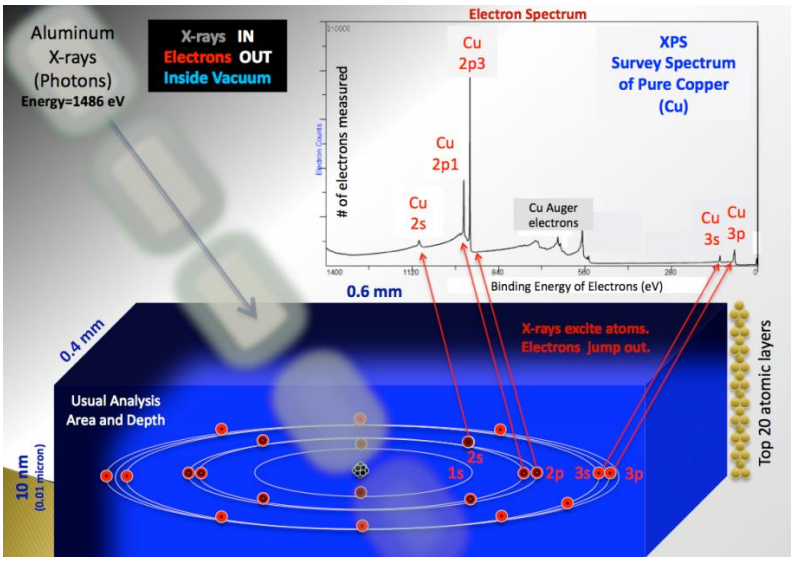


Figure 19 : Effet photoélectrique et spectre XPS associé.
Extrait du site internet : http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy

III.2. Spectromètre XPS

Les analyses des échantillons ont été réalisées avec un spectromètre XPS (OMICRON, ESCA de la société OMICRON. La source est constituée d'une cathode de cuivre et d'une anode d'aluminium ou de magnésium. Les électrons émis par la cathode par effet photoélectrique sont accélérés jusqu'à l'anode permettant son ionisation. La désexcitation électronique entraine l'émission d'un rayonnement X. L'énergie des photons émis se situe dans le domaine des rayons X, raie Kα de l'aluminium ou du magnésium . Dans ces travaux les spectres ont été enregistrés avec la source Al Kα 1486,6 eV . Au sein de la chambre d'analyse P < 1 $^{-10}$ mbar), les photoélectrons émis par le matériau sont filtrés par un analyseur hémisphérique selon leur énergie cinétique. Pour réaliser les mesures XPS, l'énergie de passage Ep a été fixée à 2 eV ce qui permet d'avoir une résolution constante. Cela signifie également, que seuls les photoélectrons avec une énergie cinétique (Ec) de 20 eV ralentis par application d'un potentiel retardateur variable V_{ret} à l'entrée de l'analyseur parviendront au détecteur. Cette relation s'exprime sous la forme suivante :

$$Ec = Ep - V_{ret}$$

En d'autres termes, le potentiel retardateur appliquée permet de ralentir les électrons jusqu'à l'énergie de passage et donc de garder une résolution constante puisqu'elle dépend directement de cette énergie. La détection des électrons est assurée par un multiplicateur d'électrons de type Delay Line Detector placé après la fente de sortie de l'analyseur.

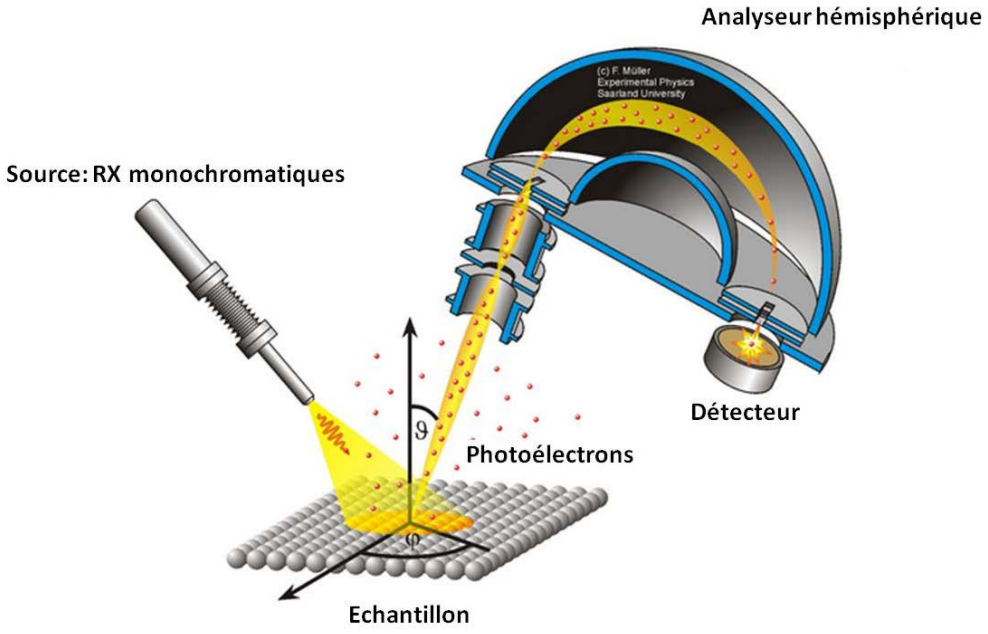


Figure 20 : Schéma de principe d'un spectromètre XPS.
Extrait du site internet : http://jacobs.physik.uni-saarland.de/

Annexe IV. Traitement des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS obtenus ont été calibrés par rapport à l'énergie d'absorption au seuil K du Mo (E_0 = 20000 eV d'une feuille de molybdène métallique. Les oscillations EXAFS sont ensuite extraites grâce au programme AUTOBK[10] implanté dans le logiciel Athena.[11] Le calcul des paramètres électroniques et l'affinement des paramètres structuraux ont été réalisés via le logiciel Artemis[11] qui utilise le code de calcul FEFF6.0.[12,13] Ce code permet de déterminer au sein d'une structure donnée les différents chemins de diffusion simple et multiple et donc d'accéder aux paramètres électroniques correspondants. Le logiciel Artemis a ensuite été utilisé pour affiner les paramètres structuraux des différents chemins de diffusion par comparaison avec les spectres expérimentaux. L'affinement des spectres EXAFS a été effectué dans l'espace des R après pondération des spectres en k^3.

Annexe V. Profils 3D : AFM

Les matériaux modèles obtenus par imprégnation haute teneur ont été imagés par microscopie AFM avant et après calcination. Les profils 3D des systèmes modèles supportés sur les faces A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$ de l'alumine α permettent de mieux visualiser la dispersion des particules d'oxyde de molybdène en surface (Figure 21). Il apparaît clairement qu'après nettoyage et calcination la surface d'alumine est plane et aucune particule n'est visible en surface (Figure 21 – a . Après imprégnation, de nombreuses particules d'oxyde de molybdène de tailles similaires sont réparties de façon homogène sur la surface (Figure 21 - b). Enfin, lors de la calcination, une partie de ces particules restent bien dispersées sur la surface tandis que certaines d'entre elles forment des agrégats de plus grande taille (Figure 21 - c).

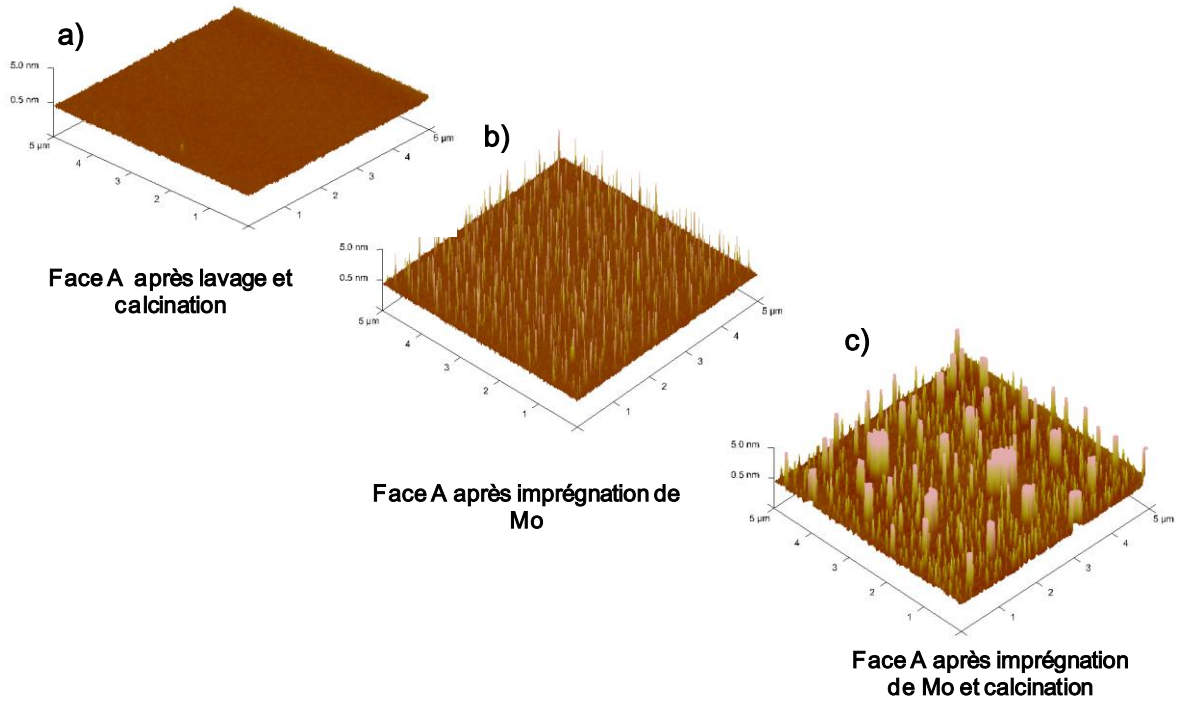


Figure 21 : Profil 3D (5 x 5 µm², mode peak force tapping, à l'air) de la face A ($\bar{2}$) de l'alumine α après a) nettoyage chimique et calcination, b) imprégnation d'une solution d'heptamolybdate haute teneur ([Mo]= 5,8.10⁻⁶ M) et c) calcination à 450 °C pendant 2h.

Annexe VI. Principe du ToF-SIMS

La spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol ToF-SIMS) est une méthode d'analyse élémentaire et moléculaire très sensible à l'extrême surface < , 5 nm) de tous types de matériaux.[14] Le principe consiste à bombardée la surface de l'échantillon avec une source pulsée d'ions primaires Cs possédant une énergie de quelques keV. L'échantillon produit alors des ions secondaires émis depuis la monocouche en surface de l'échantillon. Ces ions sont ensuite focalisés et accélérés dans l'analyseur à temps de vol. Le temps de parcours des ions secondaires au sein de l'analyseur est proportionnel à la racine carré de leur masse ce qui permet de les différencier aisément (résolution $\Delta M/M > 10\,000$ à la masse 28). La spectrométrie ToF-SIMS permet ainsi de caractériser la composition chimique élémentaire et moléculaire de l'extrême surface des échantillons à l'état solide. Les spectres de masse obtenues donnent l'intensité nombre d'ions secondaires détectés en fonction de leur masse indiquée par le rapport masse sur charge (m/z). Du fait des mécanismes de formation les ions secondaires positifs et négatifs sont majoritairement mono chargés ($z = \pm 1$). Dans notre cas les analyses ont été réalisés en mode négatif ce qui implique que les spectres sont dominés par les espèces électronégatives. Des informations quantitatives relatives peuvent être obtenues par comparaison des spectres ou en réalisant des rapports d'intensité mais il n'est pas possible de faire une analyse quantitative directe.

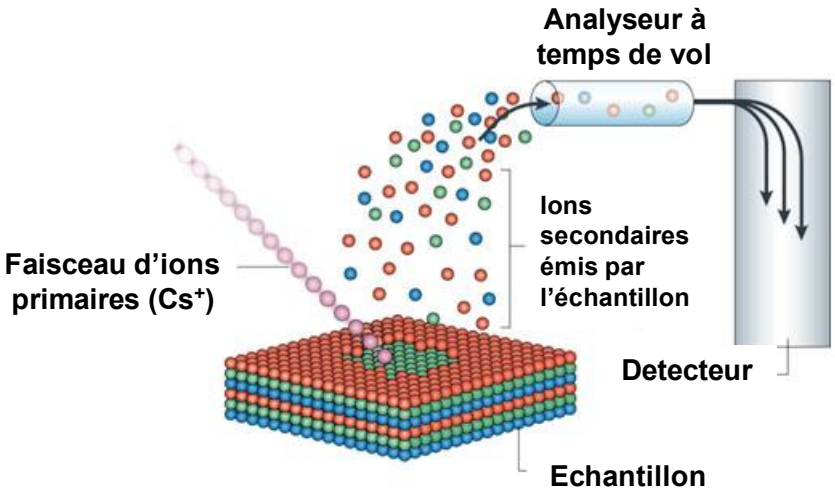


Figure 22 : Principe de l'analyse par ToF-SIMS[15]

Annexe VII. Spectres EXAFS des catalyseurs modèles

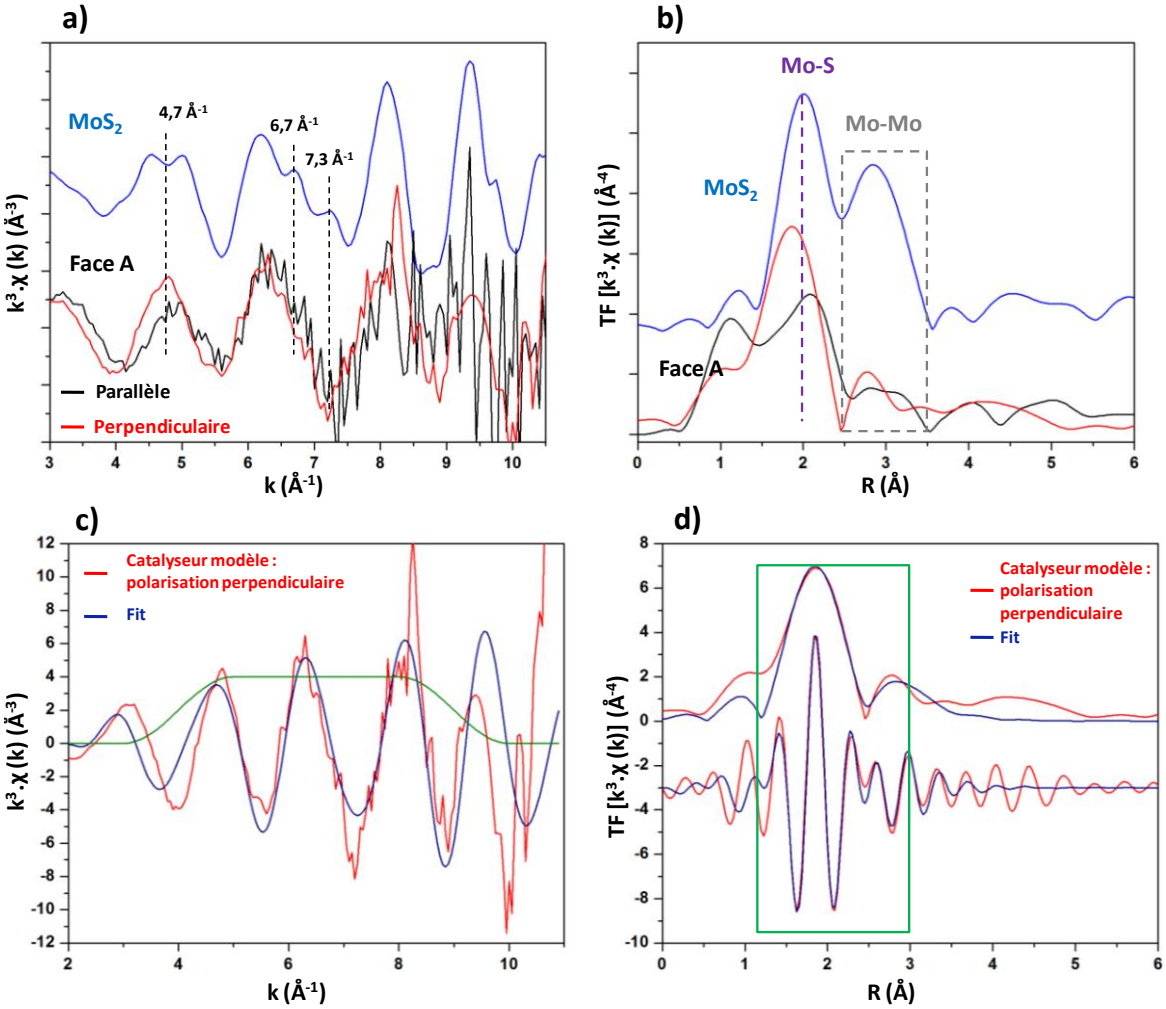


Figure 23 : a) Spectres EXAFS au seuil K du Mo (pondérés en k^3) de MoS_2 (référence) et du catalyseur modèle supporté sur la face M (¯) en polarisations parallèle et perpendiculaire et b) transformées de Fourier correspondantes (Δk = 4-9,5 $Å^{-1}$. c) affinement du spectre EXAFS et d) de la transformée de Fourier associée (magnitude et partie imaginaire) pour le catalyseur modèle en polarisation perpendiculairee (en rouge le spectre expérimental, en bleu l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit).

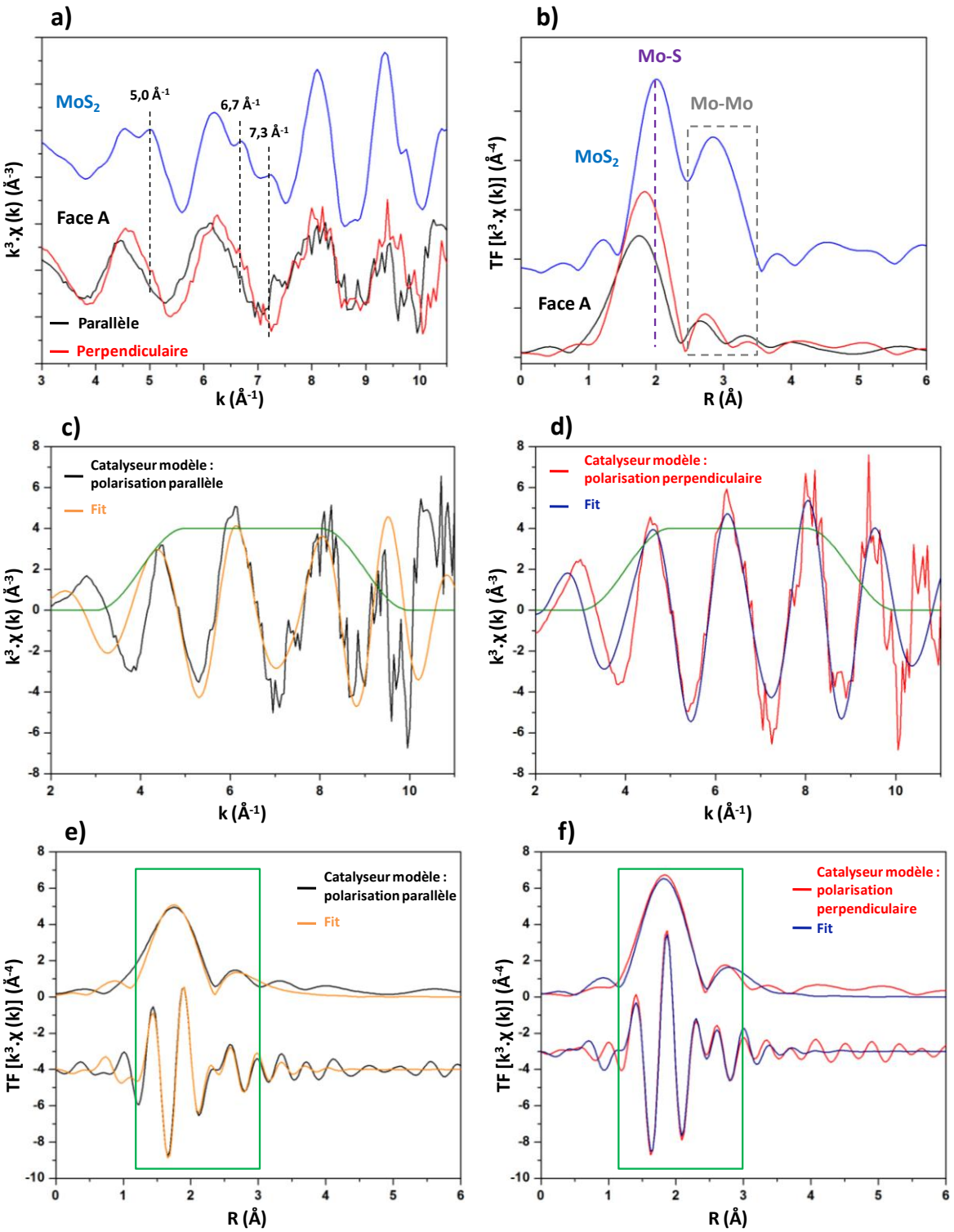


Figure 24 : a) Spectres EXAFS au seuil K du Mo (pondérés en k^3) de MoS_2 (référence) et du catalyseur modèle supporté sur la face A ($\bar{2}$) en polarisations parallèle et perpendiculaire et b) transformées de Fourier correspondantes (Δk = 4-9,5 $Å^{-1}$. c) affinement du spectre EXAFS et e) de la transformée de Fourier associée (magnitude et partie imaginaire) pour le catalyseur modèle en polarisation parallèle (en noir le spectre expérimental, en orange l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit). d) affinement du spectre EXAFS et f) de la transformée de Fourier associée

(magnitude et partie imaginaire) pour le catalyseur modèle en polarisation perpendiculaire (en rouge le spectre expérimental, en bleu l'affinement et en vert la fenêtre correspondant au fit).

Références

[1] A. O. Larsen, *Mineral. Rec.* **1981**, *12*, 227–30.
[2] J. Crawford, photos , Minerat.org
[3] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
[4] B. C. Lippens, J. J. Steggerda, in *Phys Chem Asp. Adsorbents Catal*, Academic, **1970**, pp. 171–211.
[5] R. S. Zhou, R. L. Snyder, *Acta Crystallogr. B* **1991**, *B47*, 617–30.
[6] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5121–5130.
[7] K. Siegbahn, K. Edvarson, *Nucl. Phys.* **1956**, *1*, 137–59.
[8] S. Huefner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Second Edition.*, Springer, **1996**.
[9] M. Barthes-Labrousse, *Vide Sci. Tech. Appl.* **2003**, *308*, 353–362.
[10] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *47*, 14126–31.
[11] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
[12] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *58*, 7565–7576.
[13] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Aukudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1995**, *52*, 2995–3009.
[14] Darque-Ceretti, Aucouturier, lehuédé, **2014**.
[15] A. G. O'Donnell, I. M. Young, S. P. Rushton, M. D. Shirley, J. W. Crawford, *Nat. Rev. Microbiol.* **2007**, *5*, 689–699.

Résumé

L'objectif de ce travail est de développer une approche de type science des surfaces pour étudier l'effet de support sur la genèse et la structure de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement à base de sulfure de molybdène supporté sur alumine, utilisés pour la purification des coupes pétrolières. L'originalité réside dans une approche science des surfaces en solution avec un dépôt du précurseur métallique (molybdates) en phase aqueuse selon deux voies de synthèse adsorption à l'équilibre et imprégnation) sur des monocristaux d'alumine α modèle de l'alumine γ) de 4 orientations différentes (C (0001), R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$). La combinaison de techniques (XPS, AFM, MET, EXAFS) a permis de montrer que chaque orientation cristalline gouverne la force des interactions métal-support à l'état oxyde et donc le taux de sulfuration et la taille des particules de la phase sulfure. Cette phase sulfure a ainsi pu être reliée à une phase de type I (interactions métal-support fortes, plus faible sulfurabilité) pour la face R $1\bar{1}2$ et de type II (interactions métal-support plus faibles et meilleure sulfurabilité) pour les faces C (0001), A $11\bar{2}$ et M $1\bar{1}$. Les résultats obtenus sur la face C (0001) par EXAFS suggèrent une orientation majoritairement basale des feuillets de phase sulfure tandis qu'une orientation aléatoire est mise en évidence sur les autres faces. Les analogies structurales établies entre alumine α et γ ont permis de transposer ces résultats au support industriel (γ-Al_2O_3) pour conclure que le contrôle de la morphologie du support constitue un levier pour maîtriser la genèse de la phase sulfure et améliorer les performances des catalyseurs d'HDT.

Mots clés : science des surfaces, catalyseurs d'hydrotraitement, voie aqueuse, interactions métal/support, AFM, XPS, GI-EXAFS.

Abstract

The objective of this work was to develop a surface science approach to study the support effect on the genesis and structure of the active phase (molybdenum sulfide) on alumina supported Mo based hydrotreating catalysts supported on alumina which are used for petroleum refining. The originality of the work lies in the aqueous phase metal precursor deposition (molybdates) according to two synthetic routes (equilibrium adsorption and impregnation) on α alumina single crystals (γ alumina surrogate) with 4 different orientations (C (0001), R $1\bar{1}2$, A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$). The combination of several physico-chemical characterization techniques (XPS, AFM, TEM, EXAFS) has shown that the surface structure of each crystal orientation governs the strength of metal/support interaction in the oxide state and thus the sulfidation degree and size of the sulfide active phase nanoparticles. This sulfide phase has been associated to a type I (strong metal/support interactions, lower sulfurability) for the R $1\bar{1}2$ plane and to a type II (weaker metal/support interactions and better sulfurability) for C (0001), A $11\bar{2}$ and M $1\bar{1}$ planes. In addition, EXAFS results suggest a predominantly basal orientation of the sulfide phase on the C (0001) plane while a random orientation is highlighted on the other faces. The surface structural analogies between α and γ Al_2O_3 polymorphs allows us to transpose these results to the industrial support (γ-Al_2O_3) and hence, to conclude that a proper control of the industrial support morphology constitutes a way to tune the genesis of the sulfide phase and improve the performances of hydrotreating catalysts.

Keywords : surface science, hydrotreatment catalysts, aqueous route, metal/support interaction, AFM, XPS, GI-EXAFS.