



HAL
open science

Apports des méthodes photon-in/photon-out à la compréhension des systèmes catalytiques complexes

Charlotte Desjacques

► **To cite this version:**

Charlotte Desjacques. Apports des méthodes photon-in/photon-out à la compréhension des systèmes catalytiques complexes. Catalyse. Université de Lille, 2018. Français. NNT : 2018LILUR013 . tel-04206713

HAL Id: tel-04206713

<https://theses.hal.science/tel-04206713>

Submitted on 14 Sep 2023

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

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



Université de Lille - Sciences et Technologie

Unité de Catalyse et Chimie du Solide

**École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement**

THÈSE

Présentée par

Charlotte Desjacques

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lille

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie et chimie physique

**Apports des méthodes photon-in/photon-out à la
compréhension des systèmes catalytiques complexes**

Soutenue publiquement le 19 juillet 2018 devant le jury composé de :

Dr Pavel Afanasiev, Directeur de recherche, IRCELYON

Rapporteur

Pr Lorenzo Stievano, Professeur, Université de Montpellier

Rapporteur

Dr Christèle Legens, Ingénieur de recherche, IFPEN

Examinatrice

Pr Carole Lamonier, Professeur, Université de Lille

Présidente du Jury

Pr Sylvain Cristol, Professeur, Université de Lille

Directeur de thèse

Dr Asma Tougerti, Maître de Conférences, Université de Lille

Encadrante

Remerciements

Je remercie, tout d'abord, l'Université de Lille ainsi que le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour le soutien financier qu'ils m'ont accordé durant ces années de thèse. Je souhaite remercier conjointement les Professeurs Lionel Montagne et Franck Dumeignil, de m'avoir offert l'opportunité de travailler au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181). Je remercie également le Professeur Jean-François Paul, qui m'a accueillie au sein de l'équipe MODSPEC (Modélisation et Spectroscopie).

Ma plus grande gratitude est tournée vers mes deux directeurs de thèse. Je leur dois beaucoup. Je remercie donc Sylvain Cristol et Asma Tougerti pour m'avoir encadrée durant ces travaux de thèse. Je tiens tout particulièrement à les remercier pour leur présence, leur soutien, leur savoir et leur expertise dans le domaine, pour les longues et nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues au bureau, au sein des lignes de lumières et par mail.

Je remercie également Pavel Afanasiev et Lorenzo Stievano d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux de thèse, ainsi que Christèle Legens, pour avoir examiné ce travail. Je les remercie pour les questions et remarques sur ce manuscrit, et pour les discussions enrichissantes qui ont suivies au cours de la soutenance. Merci à Carole Lamonier d'avoir accepté d'être la Présidente du Jury.

Ces travaux de thèse ont bénéficié de plusieurs temps de faisceau au Synchrotron SOLEIL sur différentes lignes de lumières (GALAXIES, LUCIA et ROCK). Je remercie donc l'ensemble du personnel scientifique et technique pour leur accueil et leur expertise, et plus particulièrement, Jean-Pascal Rueff, James Ablett, Dominique Prieur (ligne GALAXIES), Delphine Vantelon (ligne LUCIA), Valérie Briois et Camille La Fontaine (ligne ROCK). Je souhaite remercier Juliette Blanchard et Jean-Sébastien Girardon pour leur aide très précieuse lors des expériences sur les lignes de lumières.

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à l'ensemble du personnel de l'UCCS, notamment à tous les membres de l'équipe CATEN : Carole Lamonier, Christine Lancelot, Pascal Blanchard (pour les protocoles de synthèse), Lucie Plais, Héliori Salembier (pour les sulfurations), Martine Trentesaux, Pardis Simon (pour l'acquisition et le traitement des spectres XPS), Elise Berrier (pour l'acquisition des spectres Raman), Sylvio Pipolo (pour la modélisation du modèle continuum), Francesco Mazzanti (pour son aide précieuse pour les synthèses, la modélisation et le traitement des données). Je remercie chacun et chacune d'entre

vous pour les nombreuses discussions scientifiques et autres discussions moins formelles que nous avons eues.

Une pensée de remerciements pour les autres membres de l'UCCS et les autres professeurs de l'Université de Lille qui m'ont permis d'être dans un environnement de travail très agréable et d'avoir eu des échanges enrichissants sur tous les plans. La liste est longue, je ne citerai pas tout le monde, mais je remercie chacun et chacune d'entre vous. Un grand merci à l'ensemble du secrétariat (Barbara, Virginie, David et Sandrine) d'avoir géré tous les aspects administratifs en amont.

Mes derniers remerciements vont à l'ensemble de tous les thésards, thésardes, et post-docs, qui se sont succédés à l'UUCS : Georgette, Tchang, Danilo, Roukaya, Dayane, Maha, Marine, Soraya, Mireille, Anita, Carmen, Eric, Parnian, Sylvain, Jesus, Yash, Zhiping, Yanping, Yaqian, Yann, Cyril, Hao, Hanna, Hermann, Guillaume R, Guillaume P, Juliana, Sarah, Maria, Alexander, Issam, Quynh, Shreya, Tanushree, Shilpa...ainsi que tous les anciens et nouveaux arrivants que je n'ai pas pu nommer.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude et à remercier l'ensemble des personnes appartenant à la sphère privée, ainsi que toutes les autres personnes que je n'ai pas citées, qui ont contribué de près comme de loin à l'aboutissement de ces travaux de thèse.

Table des matières

Introduction générale	10
Références	15
Chapitre 1	16
Caractérisation de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement : étude bibliographique	16
1. Introduction	17
2. Procédé HDS	18
3. Nature de la phase active des catalyseurs HDS	20
3.1 Structure de la phase active révélée par une approche science des surfaces et calculs DFT	20
3.1.1 Catalyseurs HDS non promus	20
3.1.2 Catalyseurs HDS promus au Co (Ni)	23
3.2 Catalyseurs HDS (surfaces divisés).....	27
3.2.1 Synthèse des catalyseurs HDS	27
3.2.2 Modèles de la phase active des catalyseurs HDS.....	29
3.2.3 Caractérisation des catalyseurs HDS (surfaces divisés).....	32
4. Conclusion et objectifs de la thèse	43
Références	46
Chapitre 2	50
Méthodes spectroscopiques expérimentales	50
1. Introduction	51
2. Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS)	52
2.1 Principes physiques	52
2.2 XANES : Aspect qualitatif	55
2.2.1 XANES au seuil K pour les métaux de transition 3d.....	55
2.2.2 XANES au seuil L _{2,3} pour les métaux de transition 3d.....	57
2.3 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).....	61
3. Mesures des spectres XAS : modes de détection	62
3.1 Transmission.....	63
3.2 Rendement d'électron.....	63
4. Spectroscopie d'émission de rayons X (XES) : Fluorescence	63
4.1 Principe et nomenclature des raies de fluorescence	63
4.2 Sensibilité chimique des raies de fluorescence K _α	64
4.3 Sensibilité chimique des raies de fluorescence K _β	65
4.4 Raies satellites de la raie de fluorescence K _β	66
4.5 Instrumentation de la spectroscopie XES	67
5. Spectroscopie d'absorption X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS)	68

6.	« Site sélective » HERPFD-XAS.....	71
7.	Spectroscopie de diffusion inélastique résonnante de rayons X (RIXS).....	73
7.1	Généralités sur le RIXS 1s2p et 1s3p	73
7.2	Instrumentation.....	78
7.3	Utilisation de la spectroscopie RIXS dans la littérature	78
8.	Spectroscopie de photoélectron X (XPS).....	83
8.1	Généralités	83
8.1.1	Principe de la mesure de l'énergie de liaison.....	83
8.1.2	Allure général d'un spectre XPS	84
8.2	Analyse quantitative	84
8.3	Autres caractéristiques des spectres XPS : pics multiplets et satellites.....	85
8.4	Acquisition des spectres XPS au cours de cette thèse	87
9.	Acquisition des spectres XAS, HERPFD XAS et RIXS 1s2p.....	88
9.1	Le synchrotron SOLEIL	88
9.2	Description de la ligne de lumière LUCIA.....	89
9.3	Description de la ligne de lumière GALAXIES	91
9.4	Description de la ligne de lumière ROCK.....	93
9.5	Montage expérimental pour les analyses <i>in situ</i> lors de l'activation des catalyseurs HDS	95
9.5.1	Cellule XAS « SAXO »	95
9.5.2	Cellule Harrick	98
9.6	Acquisition des spectres et des cartes RIXS.....	100
9.6.1	Composés de référence à base de cobalt	100
9.6.2	Spectres XANES au seuil L _{2,3} du cobalt	101
9.6.3	Liste des échantillons étudiés	101
	Références.....	102
	Chapitre 3	106
	Composés de référence à base de cobalt.....	106
1.	Introduction	107
2.	Composés où le cobalt possède un degré d'oxydation +II.....	107
2.1	Symétrie Oh : nitrate de cobalt et oxyde de cobalt.....	107
2.1.1	HERPFD-XAS au seuil K du cobalt	108
2.1.2	XANES au seuil L _{2,3} du cobalt.....	114
2.1.3	Calcul spectre XANES au seuil L _{2,3} du cobalt.....	115
2.1.4	RIXS 1s2p	122
2.1.5	Calcul de la carte RIXS 1s2p pour un ion Co ²⁺ en symétrie Oh	128

2.2	Symétrie Td : aluminat de cobalt	135
2.2.1	HERPFD-XAS au seuil K du cobalt	135
2.2.2	XANES au seuil L _{2,3} du cobalt et calcul du spectre XANES au seuil L _{2,3} du cobalt 136	
2.2.3	RIXS 1s2p	138
2.2.4	Calcul de la carte RIXS 1s2p pour un ion Co ²⁺ en symétrie Td	139
2.3	Comparaison symétrie Oh et Td pour un ion Co ²⁺	141
3.	Composé où le cobalt possède un degré d'oxydation + III : LaCoO₃	145
3.1	HERPFD-XAS au seuil K du cobalt.....	146
3.2	XANES au seuil L _{2,3} du cobalt	147
3.3	RIXS 1s2p.....	148
3.4	Calcul de la carte RIXS 1s2p.....	150
3.5	Conclusion partielle : distinction de la coordinence et du degré d'oxydation par la spectroscopie RIXS 1s2p.....	152
4.	Composé où le cobalt présente une valence mixte : Co₃O₄	153
4.1	HERPFD-XAS au seuil K du cobalt.....	153
4.2	XANES au seuil L _{2,3} du cobalt	154
4.3	Calcul spectre XANES au seuil L _{2,3} du cobalt	155
4.4	RIXS 1s2p.....	156
4.5	Calcul de la carte RIXS 1s2p.....	157
5.	Site sélective HERPFD-XAS.....	160
5.1	Principe de la méthode	160
5.2	Résultats sur Co ₃ O ₄	161
5.3	Méthodes chimométriques sur les données de Co ₃ O ₄ en site sélective HERPFD-XAS 164	
6.	Conclusion.....	166
	Références.....	167
	Chapitre 4	172
	Etude de la genèse de la phase active des catalyseurs HDS	172
1.	Introduction	173
2.	Préparation des catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS)	173
3.	Caractérisation <i>ex-situ</i> par spectroscopie Raman et spectroscopie XPS	174
3.1	CoEn/γ-Al ₂ O ₃	174
3.2	Catalyseur CoMoEn_0v4/γ-Al ₂ O ₃	177
4.	Sulfuration <i>in situ</i> de catalyseurs HDS	179
4.1	Protocole expérimental	179

4.2	Suivie de la sulfuration par spectroscopie XES (Raie d'émission $K\beta_{1,3}$ du cobalt)	182
4.3.	Identification des intermédiaires de la sulfuration par HERPFD-XAS au seuil K du Co sélective au Ligand	183
4.3.1	Procédure de déconvolution des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt	183
4.3.2	Spectres HERPFD-XAS sélectifs au Ligand	190
4.3.3	Spectres HERPFD XAS sélectives au Ligand obtenus lors de la sulfuration <i>in situ</i> de l'échantillon de référence CoEn	191
4.3.4	Spectres HERPFD XAS sélectives au Ligands obtenus lors de la sulfuration <i>in situ</i> du catalyseur CoMoEn_0v4	194
4.3.5	Modélisation des spectres XANES et comparaison aux modèles théoriques .	197
4.4.	Spectroscopie Quick-XAS au seuil K du cobalt.....	201
4.4.1	Méthodes chimiométriques : PCA et MCR-ALS.....	201
4.4.2	Sulfuration <i>in situ</i> de l'échantillon de référence CoEn	205
4.4.3	Sulfuration <i>in situ</i> du catalyseur CoMoEn_0v4 : rampe de sulfuration à 1°C/min	208
4.4.4	Concaténation des deux jeux de données	214
4.4.5	CoMoEn_0v4 : concaténation avec la rampe de sulfuration de CoEn.....	214
4.4.6	CoMoEn_0v4 : concaténation des deux rampes de sulfuration 1°C/min et 3°C/min	217
4.5	RIXS 1s2p <i>in situ</i> au seuil K du Co du catalyseur CoMoEn_0v4.....	221
4.5.1	Catalyseur oxyde	221
4.5.2	Catalyseur sulfuré : Données expérimentales	223
4.5.3	Calcul théorique de la carte RIXS 1s2p via l'approche multiplet et l'approche continuum	224
4.5.4	Calcul des densités des états électroniques	228
4.6	Spectres XPS du cobalt 2p des catalyseurs sulfurés.....	230
4.6.1	Quantification de la phase CoMoS d'après la littérature	230
4.6.2	Quantification de la phase CoMoS sur le catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré....	232
4.7	Nouvelle approche dans l'interprétation des spectres XPS du cobalt 2p	234
4.7.1	Nouvelle proposition de la décomposition spectrale de l'orbital cobalt 2p pour les sulfures de cobalt CoS ₂ et Co ₉ S ₈	234
4.7.2	Nouvelle proposition de la décomposition spectrale de l'orbital cobalt 2p pour les sulfures de cobalt supportés	238
4.7.3	Bande de valence du MoS ₂ supporté sur alumine (MoS ₂ /Al ₂ O ₃).....	240

4.7.4	Bande de valence de l'échantillon CoEn sulfuré (Co ₉ S ₈ supporté sur alumine)	241
4.7.5	Bande de valence du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré.....	242
5.	Discussion et conclusion.....	245
	Références.....	247
	Conclusion générale.....	250
	Résumé.....	255
	Abstract.....	255

Introduction générale

De nos jours, les industries chimiques sont confrontées à un grand nombre de défis économiques et environnementaux (réchauffement climatique, réduction des rejets de CO₂, COV et NO_x, économies de ressources naturelles, diversification des matières premières (biomasse, fuels lourds), utilisation de nouvelles sources d'énergie). Ceci a donné lieu à une demande incessante et croissante de nouveaux procédés industriels plus efficaces, impactant ainsi le domaine scientifique de la catalyse hétérogène comme l'a souligné Zaera dans *New Challenges in Heterogeneous Catalysis for the 21st Century* "...shifting the paradigm of catalysis from on increasing the rate of conversion of feedstocks to products in relatively simple reactions to an emphasis on improving the selectivity of catalysts to preferentially promote desirable reactions from complex manifolds of available pathways..." [1]. Pour atteindre un tel niveau de sophistication du processus catalytique, les catalyseurs hétérogènes doivent être élaborés de manière très précise, et par conséquent, une connaissance approfondie de leur structure moléculaire tout au long de leur cycle de vie : synthèse, activation et réaction catalytique (éventuellement suivie de la désactivation du catalyseur) devient indispensable pour contrôler les performances catalytiques. Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour résoudre ce problème en développant et en appliquant des outils de caractérisation sophistiqués utilisés en mode *in situ / operando* [2]. Malgré les informations précieuses ainsi obtenues, la caractérisation de catalyseurs hétérogènes reste une tâche très compliquée. Même pour les spectroscopies de cœur, par exemple la spectroscopie d'absorption X (XAS) qui est une technique sélective à l'élément chimique et à l'orbitale, le signal spectroscopique collecté correspond à une moyenne pondérée des contributions provenant des différents sites du métal absorbeur exposé à la surface du catalyseur, et il n'est donc pas possible d'obtenir un ensemble de spectres purs correspondant aux différentes spéciations (spin, symétrie, état d'oxydation ...) que le métal de transition adopte au cours de la réaction catalytique ou lors de l'étape d'activation du catalyseur.

Cette limitation conduit en général à ajuster l'enveloppe spectrale avec diverses contributions. Par exemple, le traitement du signal XPS est réalisé par la déconvolution du spectre avec des fonctions lorentziennes et/ou gaussiennes présentant des paramètres ajustables (largeur à mi-hauteur, position de pic ...) [3]. Une telle approche pourrait être dangereuse, si on utilise des paramètres d'ajustement injustifiées, et peut conduire à une interprétation erronée des spectres et donc de la nature de la phase active, ce qui peut être un frein à l'amélioration du catalyseur. Pour remédier aux recouvrements entre les spectres expérimentaux, nous allons utiliser au cours de ce travail de thèse, la spectroscopie d'absorption de rayons X hautement résolue par détection partielle de fluorescence de la raie $K_{\beta_{1,3}}$ ($K_{\beta_{1,3}}$ High Energy Resolved

Partial Fluorescence Detection X-ray Absorption Spectroscopy (HERPFD-XAS)) et la spectroscopie 1s-2p de diffusion inélastique résonante de rayons X (1s-2p Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS)) appliquée en mode *in situ*.

L'origine de la non sélectivité de la spéciation de l'élément chimique en XAS « classique » s'explique par le fait que les modes de détection utilisés conventionnellement en XAS (transmission, rendement total en fluorescence, rendement total en électrons) ne sont pas sensibles à la spéciation du métal absorbeur, mais uniquement à la teneur de ce dernier. Pour pouvoir enregistrer sélectivement les différents spectres, on a besoin d'un mode de détection, qui en plus d'être sensible à la teneur de l'élément sondé, soit sensible à ses nombreuses spéciations. Ceci peut être réalisé par détection des raies d'émission K_{β} ($3p \rightarrow 1s$). En effet ces raies d'émission sont observées, suite au processus d'absorption de photons X et correspondent au processus de désexcitation radiative où l'électron de l'orbitale 3p va remplir le trou de cœur de l'orbitale 1s induit par le processus d'absorption. On peut donc considérer, avec certaines approximations, la fluorescence enregistrée, suite à un événement d'absorption comme proportionnelle à ce dernier. L'origine de la « sélectivité » du mode de détection par fluorescence K_{β} vient du recouvrement de l'orbitale 3p (état initial du processus d'émission) avec la bande de valence (orbitales 3d dans le cas des métaux de transition) donnant lieu à des interactions échanges 3p-3d [4]. Ceci n'est pas le cas, par exemple, des raies d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ ou l'orbitale 2p ne se recouvre pas avec l'orbitale 3d et n'est donc pas sensible à la spéciation du métal. Des processus d'émission ayant comme orbitales initiales des orbitales de valences (4p par exemple) sont beaucoup plus sensibles mais montrent des intensités nettement plus faibles (100 fois inférieur à $K_{\alpha_{1,2}}$ et 10 fois inférieur à $K_{\beta_{1,3}}$) [4]. Ainsi, la détection du signal XAS par de la fluorescence partielle des raies d'émission K_{β} rend possible une détection sélective de la spéciation du métal absorbeur (état d'oxydation, nature des ligands). Ceci est désormais possible grâce à l'avènement de nouveaux cristaux analyseurs montrant une grande acceptabilité spatiale angulaire et une haute résolution énergétique permettant de choisir un canal de désexcitation spécifique, ce qui donne lieu à une meilleure séparation entre les raies d'émission avant le comptage des photons.

Le RIXS 1s2p va nous permettre, quant à lui, de sonder les différents états électroniques intermédiaires obtenus, suite à l'excitation de l'électron du trou de cœur. En effet, dans le cas du RIXS 1s2p des métaux de transitions 3d, la première étape correspond à l'absorption XAS classique : sous l'effet de rayon X, on a la transition d'un électron 1s vers les orbitales 3d (transition quadripolaire) résultant en une configuration intermédiaire $1s^1 2p^6 3d^{n+1}$. La seconde

étape correspond à l'émission K_α (l'état final est obtenu par le remplissage du trou de cœur par un électron 2p) donnant une configuration d'état final $1s^2 2p^5 3d^{n+1}$ [4]. Expérimentalement on va donc enregistrer les raies d'émission K_α autour du seuil d'absorption du métal absorbeur et on aura accès à la carte RIXS dite énergie incidente-énergie émise. Les coupes horizontales dans cette carte RIXS vont nous donner accès au préseuil d'absorption du spectre XAS avec une très haute résolution. En effet, le RIXS va nous permettre de sonder les différents états intermédiaires $2p^6 3d^{n+1}$ alors qu'en XAS classique la structure du préseuil correspond à la somme de ces états. L'intégration de des différentes coupes va donner donc la structure du préseuil observé en XAS classique [5]. Ainsi on peut dire que le RIXS nous permet de résoudre les différentes contributions du préseuil.

Une autre carte RIXS dite carte RIXS énergie incident- énergie de transfert, peut être obtenue à partir de la carte RIXS enregistrée. Cette carte s'obtient en effectuant la différence entre l'énergie incidente (état initial : $1s^2 2p^6 3d^n$) et l'énergie émise (état final $1s^2 2p^5 3d^{n+1}$), ce qui va nous donner accès à l'énergie transférée au système. On a ainsi accès de manière indirecte aux spectres correspondants à la transition $2p^6 3d^n$ vers $2p^5 3d^{n+1}$. Les coupes horizontales dans cette carte RIXS donnent donc l'énergie des états multiplets $2p^5 3d^{n+1}$ et l'intégration des coupes verticales va nous donner accès aux seuils $L_{2,3}$ (transition $2p \rightarrow 3d$) du métal de transition [6]. Cette fois-ci, le RIXS va nous permettre de résoudre les différentes transitions composant un spectre similaire au seuil $L_{2,3}$ du métal de transition. Il est possible ainsi en effectuant des coupes pertinentes dans la carte RIXS, d'obtenir sélectivement les spectres similaires aux seuils $L_{2,3}$, des différentes spéciations du métal du transition.

Nous allons appliquer ces deux spectroscopies aux catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS). Le choix de catalyseurs d'hydrotraitement se justifie par leur importance environnementale et économique : l'hydrodésulfuration est un procédé qui vise à amener la teneur en soufre dans les carburants aux normes établies par la législation et à protéger les catalyseurs de raffinage du soufre en tant que poison [7]. Si ce procédé est mature pour le pétrole « conventionnel », on a besoin d'améliorer ce procédé pour le traitement des charges non standards qui sont de plus en plus importantes en termes de volume, vu le contexte actuel de diminution globale des ressources fossiles [8]. Pour traiter ces charges, il est nécessaire de craquer des molécules de taille de plus en plus importantes tout en les désulfurant. La connaissance de la nature exacte de la phase active est donc nécessaire pour proposer des améliorations significatives de la formulation des catalyseurs en vue de l'obtention de procédés catalytiques plus efficaces.

La phase active de catalyseurs HDS se présente sous forme de particules de MoS_2 nanométriques promues par le Cobalt (ou le Nickel) et dispersées sur un support d'alumine- γ présentant une grande surface spécifique. Il existe une synergie entre le Mo et le Co (Ni), ainsi leur combinaison donne lieu à une meilleure activité catalytique et ceci en raison de la formation d'une phase active dite CoMoS [9]. Des progrès significatifs pour la caractérisation structurale de cette phase CoMoS ont été obtenus grâce aux développements des méthodes calculatoires (DFT) et à l'avènement de l'approche science de surface. Le modèle le plus populaire proposé pour la localisation du promoteur est ce que l'on appelle le modèle de décoration, où le cobalt serait localisé aux bords Mo (M) et / ou soufre (S) des feuillets du MoS_2 [10]. La preuve définitive quant à la structure en décoration de la phase CoMoS et de la localisation exacte de promoteur dans les catalyseurs HDS réelles (en opposition aux catalyseurs modèles) n'existe pas. En effet, le cobalt peut se trouver dans différentes phases oxyde (phase Co oxydes adsorbés la surface du support ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Co inséré dans les sites lacunaires tétraédriques du support Alumine (CoAl_2O_4), cobalt interagissant avec l'oxyde de molybdène, oxyhydroxydes de Co ...). Lors de l'étape d'activation du catalyseur (sulfuration), ces différentes phases oxydes vont donner différentes phases sulfure Co_xS_y , Co_xO_y , CoMoS...) certaines de ces phases oxydes sont réfractaires à la sulfuration et vont demeurer sous forme oxyde [11]. Par conséquent, le spectre expérimental enregistré va correspondre à la somme des différentes signatures spectrales de multiples espèces Co à l'état oxyde et sulfure. Pour surmonter cette limitation et pour déterminer la structure électronique et géométrique du Co dans la phase CoMoS, nous avons essayé dans le cadre de cette thèse de tirer parti des spectroscopies mentionnées ci-dessus, pour une meilleure séparation entre les contributions spectrales de la phase CoMoS, et celles correspondant aux autres non-actifs, pour obtenir un nouvel aperçu de la structure électronique et géométrique de la phase CoMoS.

Le chapitre 1 présente le contexte d'étude de cette thèse avec un état de l'art sur les catalyseurs hétérogènes d'HDS décrivant leur préparation, leur activation et la caractérisation de leur phase active. Un aperçu de l'ensemble des techniques spectroscopiques utilisées se trouve dans le chapitre 2 avec les conditions expérimentales. Le chapitre 3 présente les résultats de la caractérisation de la spectroscopie RIXS 1s2p et de la spectroscopie d'absorption X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS) à partir des raies d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ et $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt, sur des composés de référence à base de cobalt, ainsi que la méthodologie employée pour le traitement des données. Le dernier chapitre, le chapitre 4, regroupe les résultats de l'étude de l'activation *in situ* de catalyseurs HDS par spectroscopie RIXS 1s2p, spectroscopie XPS, spectroscopie Quick-XAS et spectroscopie d'absorption X

hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS) à partir des raies d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ et $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt. Une dernière partie présente une conclusion générale de ce travail de thèse avec les perspectives envisagées.

Références

- [1] F. Zaera, "New challenges in heterogeneous catalysis for the 21st century," *Catal. Letters*, vol. 142, pp. 501–516, 2012.
- [2] E. Payen *et al.*, "Spectroscopie d'absorption de rayons X et catalyse hétérogène," *Actual. Chim.*, vol. 356–357, pp. 1–9, 2011.
- [3] G. Hollinger, "Spectroscopie de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS," *Tech. l'ingénieur-Archives*, p. P2625 1-18, 1986.
- [4] P. Glatzel and U. Bergmann, "High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - Electronic and structural information," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 65–95, 2005.
- [5] J. P. Rueff and A. Shukla, "A rixs cookbook: Five recipes for successful rixs applications," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 188, pp. 10–16, 2013.
- [6] F. M. F. De Groot *et al.*, "1s2p Resonant Inelastic X-ray Scattering of Iron Oxides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 20751–20762, 2005.
- [7] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, and F. Diehl, "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 278, pp. 143–172, 2005.
- [8] "International Energy Agency Website, Report 2016." [Online]. Available: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016EnergyandAirPollution.pdf>.
- [9] H. Topsøe and B. S. Clausen, "Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 25, pp. 273–293, 1986.
- [10] P. Raybaud, "Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 76–91, 2007.
- [11] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 3–8, 2007.

Chapitre 1

Caractérisation de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement : étude bibliographique

1. Introduction

Les catalyseurs hétérogènes supportés se présentent généralement sous forme de particules nanométriques de métal de transition (sous forme métallique, oxyde ou sulfure) dispersées sur un support oxyde de grande surface spécifique. La réaction catalytique implique de nombreuses étapes d'adsorption/ désorption de réactifs / intermédiaires / produits sur les sites de surface du catalyseur. Par conséquent, pour comprendre les processus catalytiques, il faut déterminer le plus finement possible la structure de ces sites (appelés sites actifs). Les techniques modernes de caractérisation de catalyseurs hétérogènes ont largement bénéficié de l'avènement de techniques d'imagerie (microscopie électronique à transmission, tomographie et diffraction cohérente) et de sources de rayonnement synchrotron (SR) permettant le développement de spectroscopies et de techniques de diffraction avec un haut niveau de résolution [1]. Dans le cas des catalyseurs d'hydrotraitement qui se présentent sous la forme de particules de MoS₂ nanométriques promues par le Cobalt (ou le Nickel) et dispersées sur d'alumine- γ , de nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer la nature des sites actifs comme la microscopie électronique à transmission (MET) [2], la spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (XPS) [3], la spectroscopie Mössbauer [4], la spectroscopie Raman [5], la spectroscopie d'absorption X [6]... Parallèlement à ces techniques de caractérisation de solides divisés, une approche science des surfaces a été également appliquée pour caractériser la phase active des catalyseurs HDS en utilisant notamment la microscopie à effet tunnel (STM) [7]. En plus de ces études expérimentales, et grâce au développement des méthodes de calcul (DFT), de nombreuses études théoriques portant sur la nature de la phase active dite Co(Ni)MoS ont été aussi menées [8].

Toutes ces études issues à la fois de la littérature expérimentale et théorique ont fourni de nombreuses et précieuses informations, quant à la nature de la phase active de Co(Ni)MoS, telle que la morphologie, la taille, l'empilement des feuillets MoS₂, la structure électronique, l'environnement local du promoteur....

Après une remise en contexte rapide du procédé HDS, nous allons au cours de ce premier chapitre, présenter l'état de l'art concernant la caractérisation de catalyseurs HDS aussi bien via l'approche science des surfaces et la modélisation DFT, que par des techniques de caractérisation utilisées pour les surfaces divisées. A l'issue de chapitre, nous serons en mesure de dresser les avantages et les limites de chaque technique de caractérisation et de discuter le potentiel de deux nouvelles techniques spectroscopiques (la spectroscopie RIXS 1s2p et la spectroscopie XAS hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence,

HERPFD-XAS au seuil K du cobalt) et leurs valeurs ajoutées par rapport aux techniques de caractérisation « conventionnelles » utilisées pour la caractérisation des catalyseurs HDS.

2. Procédé HDS

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) présentent une importance environnementale et économique majeure : l'hydrodésulfuration est un procédé qui vise à amener la teneur en soufre dans les carburants aux normes établies par la législation et à protéger les catalyseurs de raffinage du soufre en tant que poison [9]. La Figure 1-1 présente les deux voies prédominantes pour la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène. Cette réaction peut se réaliser suivant deux mécanismes : la désulfuration directe (DDS) et l'hydrogénation (HYD).

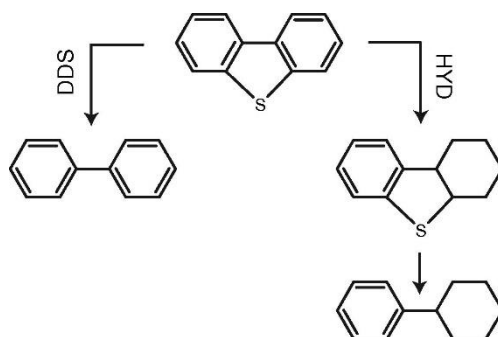


Figure 1-1 : Illustration des 2 voies prédominantes d'hydrodésulfuration en prenant l'exemple du dibenzothiophène. La voie DDS implique directement la formation de biphenyle, tandis que la voie HYD implique d'abord l'hydrogénation d'un des cycles aromatiques, suivie de la formation de cyclohexylbenzène [10].

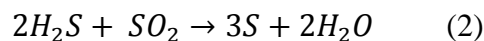
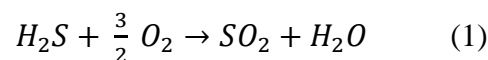
La voie HYD implique l'hydrogénation préalable d'au moins un cycle aromatique. Elle présente donc plusieurs étapes d'hydrogénation suivies d'une étape de désulfuration. Cette voie est moins sensible aux effets stériques et prédomine pour les composés soufrés les plus lourds. La désulfuration directe (DDS) ne fait pas intervenir d'étapes d'hydrogénation, elle est prédominante avec des composés peu encombrés, tels que les thiophènes ou benzothiophènes. Lors de la réaction d'hydrodésulfuration, plusieurs produits sans soufre peuvent être obtenus correspondant à l'hydrogénation plus ou moins complète du produit de départ [10].

Le procédé HDS peut être considéré comme un procédé de « purification » visant à éliminer les impuretés (le soufre) des coupes pétrolières séparés en amont par distillation. Ce procédé de purification intervient donc avant les procédés de conversion telles que l'hydrocraquage (augmentation de l'indice d'octane via la coupure des liaisons C-C) et le reformage (obtention d'essences de haute qualité à partir de la coupe naphta (C6-C10)). Même si le procédé HDS peut être considéré comme mature pour le pétrole « conventionnel », il nécessaire qu'il soit amélioré pour le traitement des charges non standards, qui sont de plus en

plus importantes en termes de volume, au vu du le contexte actuel de diminution globale des ressources fossiles. La connaissance donc de la nature exacte de la phase active est nécessaire pour proposer des améliorations significatives de formulation en vue de l'obtention de procédés catalytiques plus efficaces.

Le procédé HDS revêt également une importance environnementale majeure, puisque les composés soufrés laissés dans les coupes pétrolières peuvent être émis dans l'atmosphère sous forme de gaz d'oxyde de soufre (SO_2). Ces gaz réagissent avec l'eau dans l'atmosphère pour former des sulfates et des pluies acides qui peuvent déséquilibrer les écosystèmes. Les émissions de soufre créent également des particules atmosphériques et engendrent des maladies respiratoires. Les automobiles sont également affectées par la présence de soufre dans les carburants : la concentration en soufre dans les carburants a un impact important sur l'efficacité des convertisseurs catalytiques (pots catalytiques) [11]. En conséquence, les réglementations environnementales, comme la norme Euro 5 en Europe, imposent aux industries pétrolières de réduire la teneur en soufre dans les carburants en dessous de 10 ppm [12].

Le procédé HDS conventionnel nécessite des conditions expérimentales sévères (pression comprise entre 3 et 5 MPa et température comprise entre 300 et 450°C) [11]. Dans les raffineries, le H_2S résultant de la réaction HDS est finalement transformé en soufre élémentaire par une version modifiée du procédé Claus [11]. Le procédé Claus est constitué de deux réactions chimiques successives dans lesquelles un tiers du H_2S est transformé en SO_2 en présence d'oxygène ou d'air dans un premier temps, puis dans un second temps, le H_2S en excès réagit avec SO_2 pour former du soufre et de l'eau (voir équations 1 et 2 [13]) :



3. Nature de la phase active des catalyseurs HDS

3.1 Structure de la phase active révélée par une approche science des surfaces et calculs DFT

3.1.1 Catalyseurs HDS non promus

Des progrès importants ont été réalisés en utilisant l'approche science des surfaces, ces vingt dernières années, pour la compréhension de la structure et l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement. Les catalyseurs HDS conventionnels sont à base de molybdène (Mo) supporté sur l'alumine- γ promus au Cobalt ou au Nickel. Le dépôt se fait généralement par imprégnation à humidité naissante du support par une solution le plus souvent aqueuse contenant les sels des précurseurs métalliques (*e.g.* heptamolybdate d'ammonium (HMA) et de nitrate de cobalt (nickel)), s'ensuit les étapes classiques de synthèse des catalyseurs hétérogènes supportés (maturation, séchage, calcination et activation). Dans l'approche science des surfaces, le dépôt de Mo se fait en phase gaz sur un support inerte (comme l'or, Au).

Dans cette approche, on fait croître les nanoclusters de Mo sur la surface (111) de l'or reconstruite. En effet, cette dernière est stabilisée par facettage conduisant à la formation de sites, dits « nanotemplates », situés sur les points de dislocation des lignes de reconstruction de l' Au(111) (voir Figure 1-2) [14] [15]. Ces « nanotemplates » constituent les sites de nucléation du Mo, qui est évaporé sous atmosphère d'H₂S à une pression égale à 10⁻⁶ mbar. L'échantillon est ensuite chauffé à une température de 400°C, tout en maintenant une pression constante d'H₂S. Le système ainsi obtenu présente un haut degré de dispersion, et la taille moyenne des particules de Mo est à peu près égale à 3 nm. Ce qui correspond à la distribution et à la taille des nanoclusters actifs dans les catalyseurs HDS réels (voir Figure 1-2) [16]. Les images STM haute résolution des nanoclusters de MoS₂ montrent que ces particules ont une morphologie triangulaire (voir Figure 1-3.a et c), se présentant sous la forme de monocouches S-Mo-S orientées selon la direction (0001) parallèle au plan du substrat.

Dans le cas de support alumine, ces feuillets peuvent s'orienter de deux manières possibles : parallèlement à la surface du support (basal bonding), ou perpendiculairement à la surface (edge bonding). Une étude récente utilisant l'approche science des surfaces avec un dépôt du Molybdène en phase aqueuse sur des monocristaux d'alumine- α orientées montre qu'après sulfuration, l'orientation des nanoclusters de MoS₂ (basal bonding vs edge bonding) est dépendante de l'orientation de l'alumine. Sur la face C (0001) de l'alumine, une orientation des feuillets parallèle à la surface est prédominante, tandis que sur les faces M (10 $\bar{1}$ 0) et R (1 $\bar{1}$ 02),

les feuillets sont orientés de façon aléatoire : parallèlement à la surface du support, ou perpendiculairement à la surface [17].

Parallèlement, des études DFT (voir Figure 1-3.c) ont été menées et montrent que les bords (10 $\bar{1}$ 0). recouvert en totalité par des dimères S_2 , sont les plus stables énergétiquement [18].

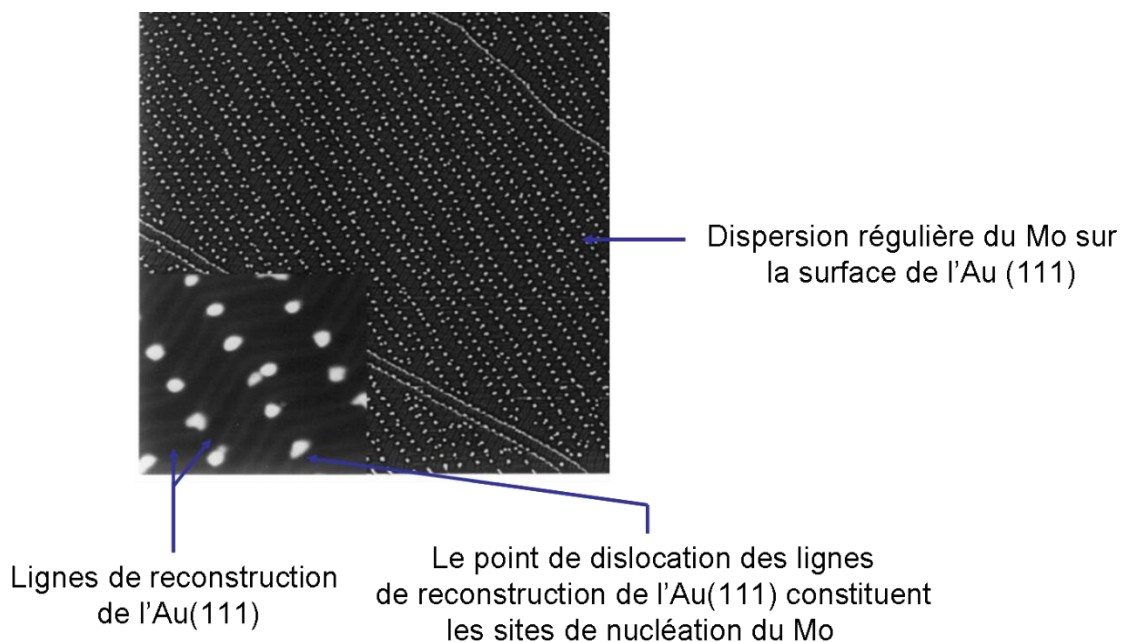


Figure 1-2 : Image STM obtenue après dépôt de Mo sur des monocristaux d'Au(111) à 307 K. D'après Helveg *et al* [14].

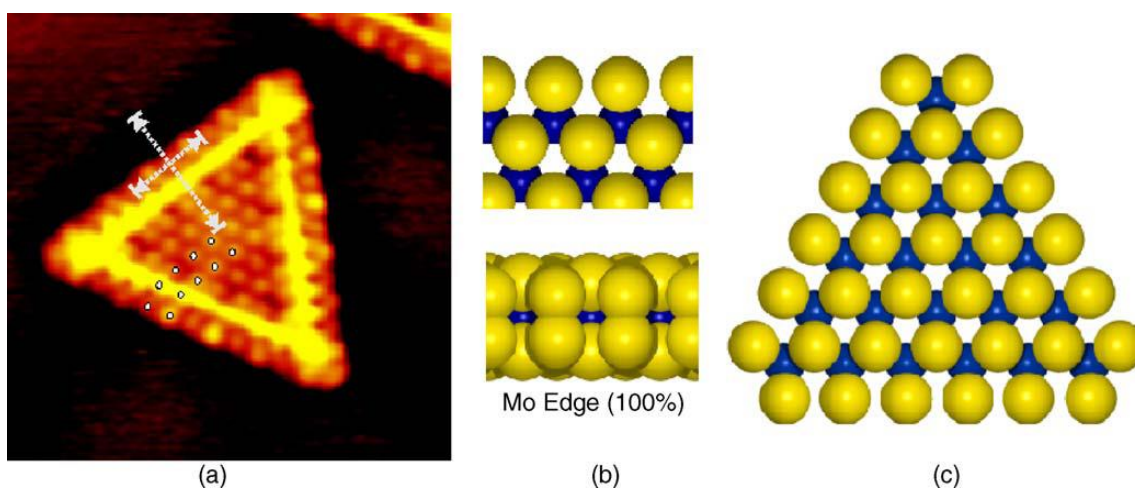


Figure 1-3 : a) Image STM d'un nanocluster MoS_2 préparé par évaporation de Mo sur la surface (111) de l'or. b) et c) Calculs DFT montrant la structure de bord des composés MoS_2 . Le bord Mo (b) est recouvert par des dimères S_2 (bleu : atome de Mo, jaune : atome de S). D'après Lauritsen *et al* [18].

La nature exacte de sites actifs impliqués dans le mécanisme des réactions d'hydrotraitement a fait et fait toujours débat dans la littérature. En effet, si on considère que

tous les ions molybdènes présents dans la structure MoS_2 présentent la même coordination et le même degré d'oxydation (Mo^{IV}), les atomes de Molybdène ne peuvent pas être différenciés par leur localisation dans la structure MoS_2 et il existe alors un seul type de site catalytique. Ce résultat contredit avec les études montrant des sélectivités différentes, selon les conditions opératoires (composition, conditions de sulfuration), laissant penser à la présence de plus qu'un site actif. L'étude STM montrant la formation de lacunes aux bords du nanoclusteur MoS_2 (voir Figure 1-4) a permis d'atteindre un consensus général : l'observation de lacunes implique donc la présence de sites molybdène de coordination métalliques insaturés (coordinatively unsaturated sites CUS) actifs en hydrogénation et en hydrodésulfuration. Ce consensus fut remis en cause après l'observation en STM de sites dits « brim », qui ne sont pas des sites insaturés de Molybdènes mais des sites à caractère métalliques permettant aux molécules soufrées de s'adsorber de manière préférentielle et qui sont actives dans les réactions d'hydrogénation. Ainsi la rupture de la liaison C-S lors de la réaction d'HDS peut également avoir lieu sur un site ne possédant pas de lacune [19] .

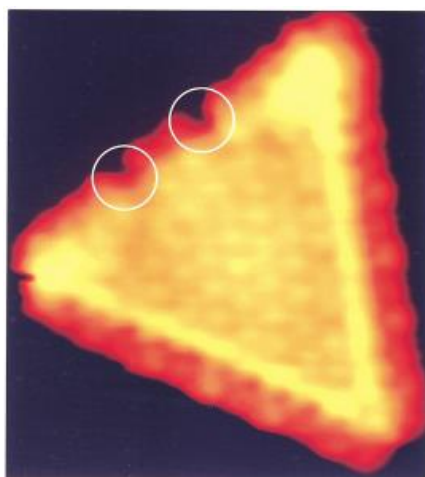


Figure 1-4 : Image STM d'un nanocluster de MoS_2 exposé à de l'hydrogène atomique à 600 K. D'après Helveg *et al* [14].

La Figure 1-5 montre une image STM des sites « brim ». Ces derniers sont très brillants et s'étendant le long des bords du nanoclusteurs MoS_2 . Ceci suggère donc que les électrons sont fortement localisés selon une direction perpendiculaire au bord MoS_2 , mais délocalisés selon les autres directions. Le calcul théorique (DFT) de la structure électronique des nanoclusteurs MoS_2 est en accord avec les mesures STM, montrant que les états électroniques des arrêtes du MoS_2 possèdent bien un caractère métallique. Les images STM supportées par des calculs DFT ont montré que le thiophène et l'hydrogène sont adsorbés sur les sites « brim » saturés de MoS_2 , conduisant à une hydrogénation partielle du thiophène, suivie de l'activation de liaison C-S et une ouverture de cycle des molécules de thiophène (voir Figure 1-5.b).

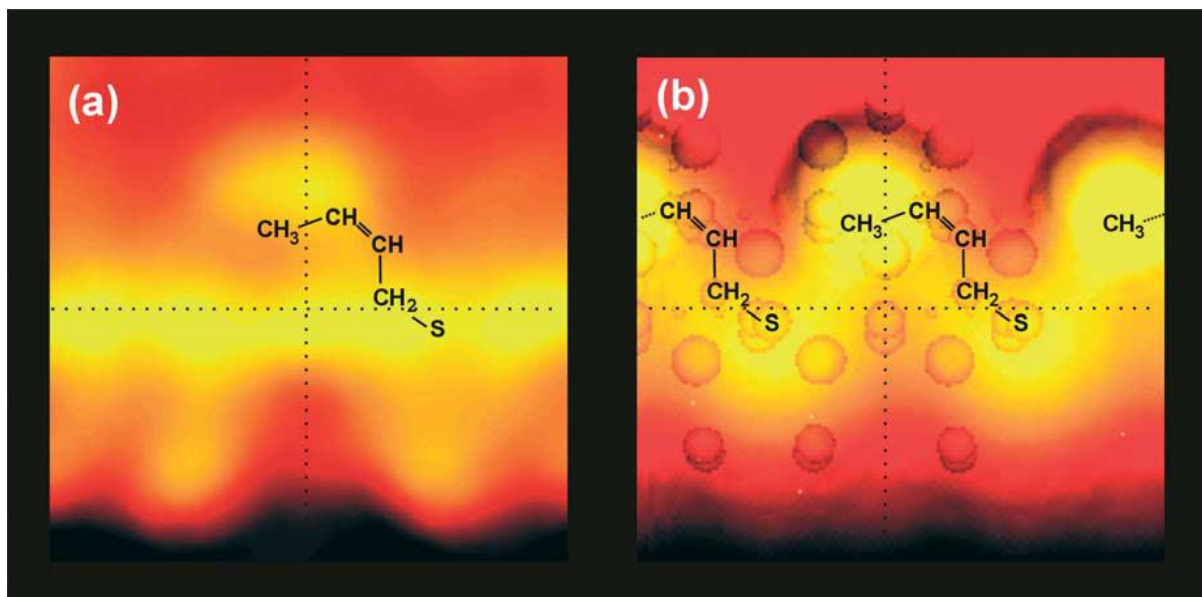


Figure 1-5 : a) Zoom d'une image STM montrant une seule molécule de cis-but-2-ène-thiolate (C_4H_7S) adsorbée sur le bord métallique, b) Simulation STM de cette même partie du nanocluster MoS_2 . Les billes atomiques incrustées dans la simulation STM indiquent la position des atomes Mo (grand) et S (petit) du bord du nanocluster MoS_2 . Le modèle de squelette moléculaire montre la structure de thiolate et sa configuration la plus stable trouvée à partir des calculs DFT. D'après Lauritsen *et al* [18].

3.1.2 Catalyseurs HDS promus au Co (Ni)

Pour les catalyseurs HDS promus, l'utilisation de la microscopie électronique à effet tunnel combinée avec les calculs DFT, a permis également d'avoir une image précise de la nature de la phase active. Une étude de Lauritsen *et al* [20] a permis d'observer la morphologie des phases $CoMoS$ et $NiMoS$ sur des supports modèles à base d'or, $Au(111)$. Les auteurs ont montré que la structure de la phase active change en cas d'ajout du promoteur : la morphologie qui se présentait sous forme de triangles réguliers devient hexagonale en cas de promotion par le Cobalt. Tout comme dans les catalyseurs non promus, on observe deux types de bord : soufrés « S-edge », qui sont les bords situés selon la direction $(\bar{1}010)$ et métalliques « M-edge », qui sont situés selon la direction $(10\bar{1}0)$. Dans les conditions de sulfuration utilisées dans le cadre de cette étude, les atomes de cobalt sont situés sur les bords soufrés (taux de substitution du Molybdène par le cobalt est de 100%) (voir Figure 1-6), alors que les bords M demeurent sous forme « MoS_2 » : pas de promotion du bord par le cobalt. Toujours dans le cadre de cette étude, les calculs DFT ont montré que le cobalt présente une géométrie tétraédrique, lorsque tous les atomes de molybdène situés sur les bords S des feuillets MoS_2 , ont été substitués par les atomes de cobalt.

Notant également que les bord S, où le cobalt s'est substitué aux atomes du Mo, apparaissent plus brillant que les bords M suggérant la forte localisation des électrons selon cette direction, révélant le caractère métallique des atomes de cobalt localisés aux arrêtes du nanocluster CoMoS.

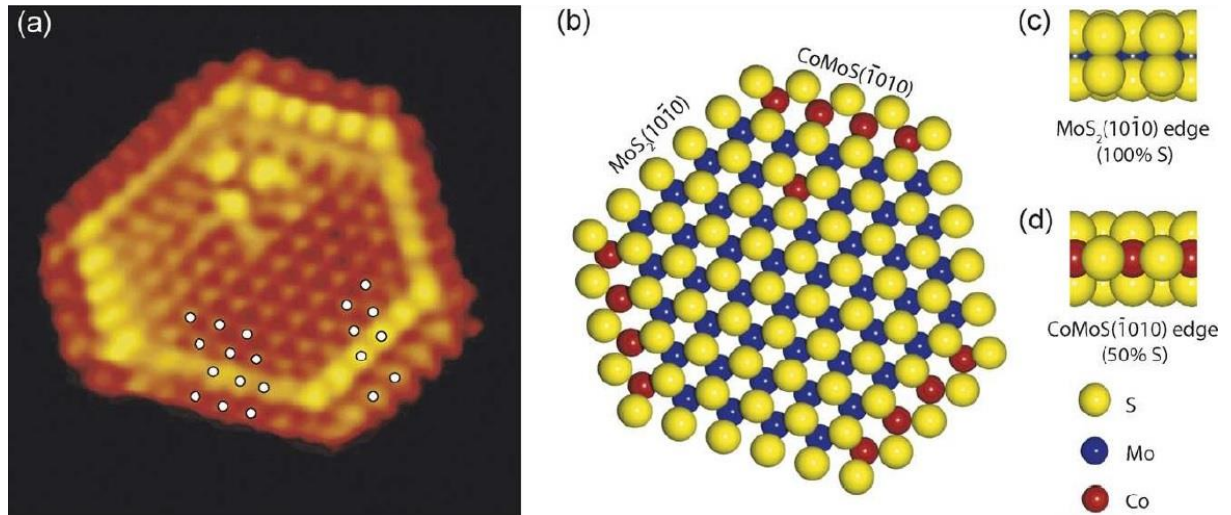


Figure 1-6 : (a) Image STM d'un feuillet CoMoS, (b) Modèle hexagonal de la phase CoMoS, (c) Vue de côté du bord métallique (M-edge), (d) Vue du côté du bord sulfuré (S edge), S : atome de soufre (jaune), Mo : atome de molybdène (bleu), Co : atome de cobalt (rouge). D'après la référence [20].

D'autres travaux, mené par Krebs *et al* [21], portant sur la structure de la phase active CoMoS par calcul DFT, montrent que le modèle le plus favorable énergétiquement dans les conditions de sulfuration, correspond aux atomes de cobalt substitués sur le bord sulfuré. En effet, comme le montre le diagramme de phase (voir Figure 1-7), pour un potentiel du soufre élevé ($\Delta\mu_S > -0,6$ eV), l'affinité du Cobalt pour les bords S et M est similaire : les deux droites bleues (bleu foncé trait continu- bord M, bleu claire trait continu bord S) sont presque superposables. Ainsi pour un ratio $p(\text{H}_2\text{S}) / p(\text{H}_2)$ élevé, le promoteur va se substituer aux atomes de Mo sur les deux bords S et M. En revanche, si la pression partielle de H₂S diminue ($\Delta\mu_S < -0,6$ eV), le Co va avoir une plus forte affinité pour le bord S, que pour le bord M (voir Figure 1-7: droite bleu claire trait continu (bord S) en dessous de la droite bleu foncé trait continu (bord M)). En particulier, dans les conditions HDS ($-1 < \Delta\mu_S < -0,8$ eV), l'énergie du bord S ayant 100% de taux de couverture de Co est d'environ 0,20 eV (par atome de cobalt) inférieure à l'énergie du bord M. Ainsi, dans le cas de 100% de taux de couverture de Co, les conditions d'hydrodésulfuration sont thermodynamiquement favorables pour que le Co soit situé sur le bord S, en cohérence avec les résultats STM décrits plus haut. Notons que si le taux

de couverture de Co est de 50%, les deux bords S et M sont favorables (trait en pointillé sur la Figure 1-7). Ce taux de couverture ne fut pas observé par STM pour le cas du CoMoS.

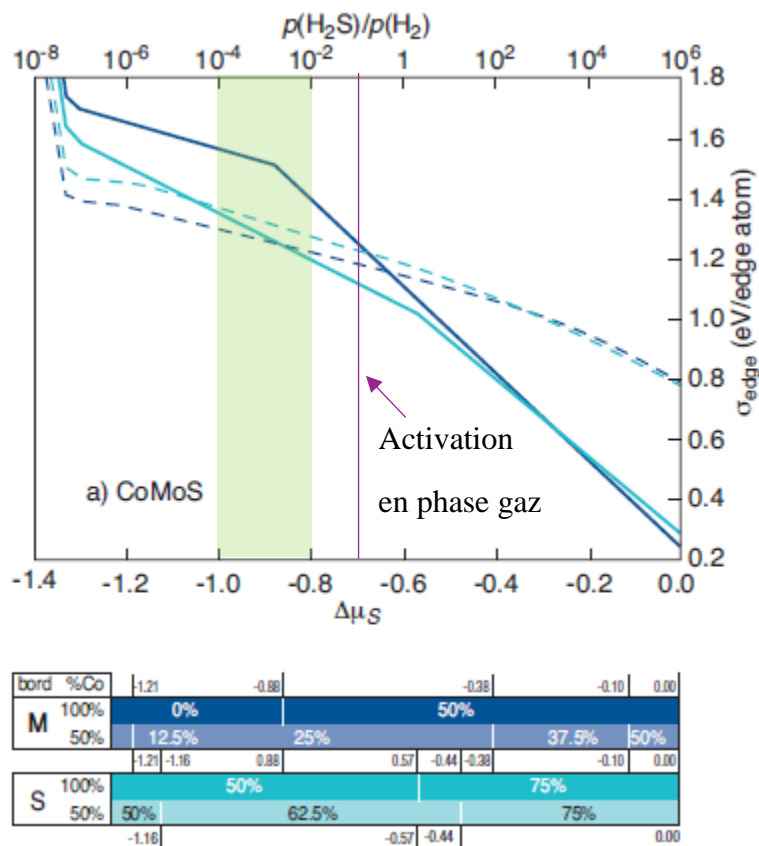


Figure 1-7 : Diagrammes d'énergie des bords S et M en fonction de $\Delta\mu_S$ et $p(H_2S)/p(H_2)$ (pour $T = 525$ K): a) Bord M co-promu (bleu foncé) et bord S (bleu clair). D'après la référence [21].

La Figure 1-8 montre les modèles CoMoS. Pour les Figure 1-8.a) et b) le cobalt se trouve sur le bord M avec un taux de couverture de 100% et 50% respectivement. Pour un taux de couverture de 100% de cobalt et 50% de soufre, le cobalt adopte une géométrie très distordue avec cinq liaisons Co-S, alors que pour un taux de couverture de 50% de cobalt et 25% de soufre, la symétrie du cobalt est plan carré. Pour la Figure 1-8.c), le taux de couverture du cobalt est de 100% et de 50% de soufre et le cobalt adopte une géométrie tétraédrique. Ceux sont ces deux dernières configurations (Figure 1-8.b) et (Figure 1-8.c), qui sont les plus stables thermodynamiquement (voir paragraphe au-dessus).

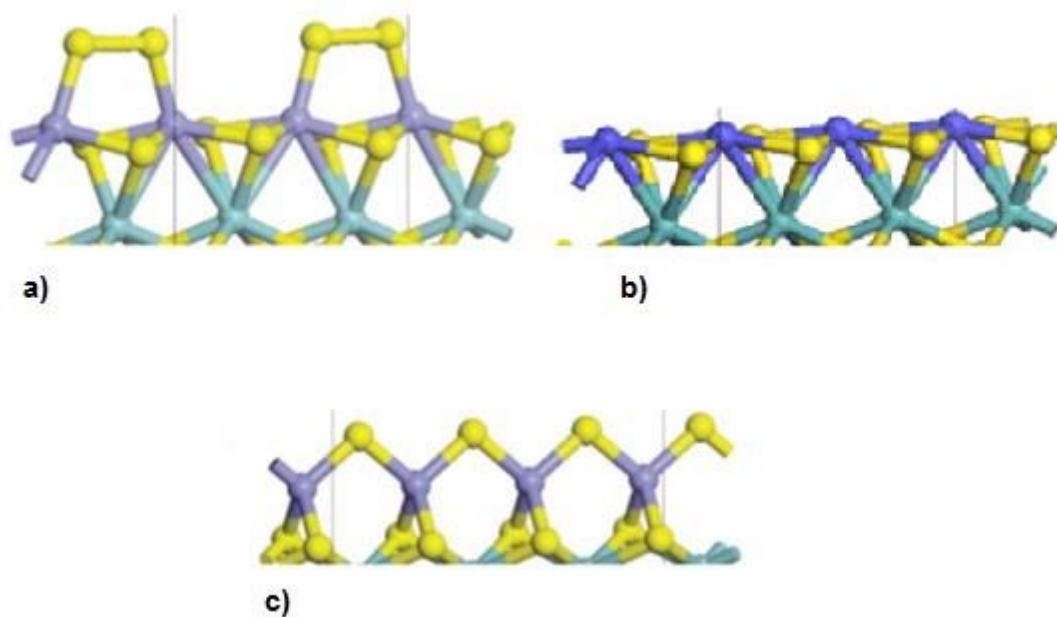


Figure 1-8 : Structures locales des bords après l'optimisation de la géométrie des deux bords CoMoS: a) bord M avec 100% Co et 50% S, b) bord M avec 50% de Co dans une position alternative et 25% de S, c) bord S avec 100% Co et 50% S. Jaune: atomes de soufre, vert: atomes de molybdène, bleu: atomes de cobalt. D'après la référence [21].

Concernant la phase NiMoS, sa morphologie est similaire à la phase CoMoS mais peut présenter une autre structure [20] [19]. Dans les travaux de Lauritsen *et al* [20], l'addition du nickel conduit à deux types de morphologies le type A et le type B. Le type A concerne les grands feuillets, qui possèdent une structure similaire à la phase CoMoS, montrant des bords soufrés complètement substitués par le nickel avec une couverture en soufre de 50% et des bords métalliques non promus. Le type B concerne les petits feuillets, qui ont une forme dodécagonale délimitée par trois types de bords contenant tous du nickel substituant partiellement ou complètement les atomes de molybdène (voir Figure 1-9).

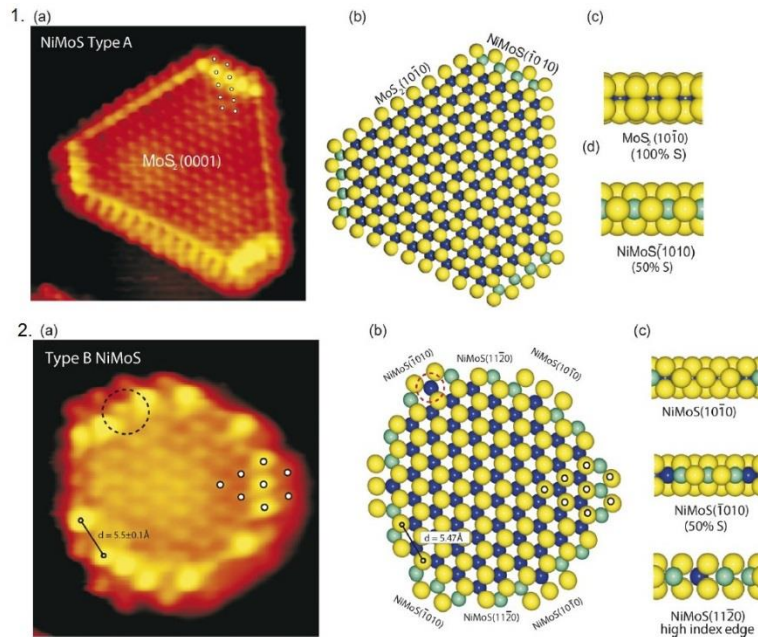


Figure 1-9 : 1. (a) Image STM d'un feuillet NiMoS type A, (b) Modèle hexagonal de la phase NiMoS type A, (c) Vue de côté du bord métallique (M-edge), (d) Vue du côté du bord sulfuré (S edge), 2. (a) Image STM d'un feuillet NiMoS type B, (b) Modèle de la phase NiMoS type B, (c) Vues de côté des trois différents types de bord, S : atome de soufre (jaune), Mo : atome de molybdène (bleu), Ni : atome de nickel (vert). D'après la référence [20].

3.2 Catalyseurs HDS (surfaces divisés)

3.2.1 Synthèse des catalyseurs HDS

Comme discuté plus haut, dans l'approche science des surfaces, le dépôt de Mo se fait en phase gaz sur un support inerte (l'or), ce qui est une méthode très différente des méthodes de synthèses classiques de catalyseurs HDS, où le dépôt se fait en phase aqueuse sur un support oxyde de grande surface spécifique. En effet, pour les catalyseurs HDS conventionnels, le dépôt se fait généralement par imprégnation à humidité naissante du support oxyde par une solution le plus souvent aqueuse contenant les sels des précurseurs métalliques (*e.g.* heptamolybdate d'ammonium (HMA) et de nitrate de cobalt (nickel)). Le support le plus utilisé est l'alumine, en raison de ses bonnes propriétés texturales et mécaniques et de son faible coût [22]. De plus, les catalyseurs HDS à base de molybdène/tungstène supporté sur l'alumine et promus au Cobalt/Nickel sont parmi les catalyseurs les plus actifs et les plus stables dans les réactions HDS [23]. D'autres supports ont été utilisés dans la préparation de catalyseurs HDS comme le dioxyde de titane (TiO_2) et le dioxyde de zirconium (ZrO_2). Dans le cas d'utilisation du TiO_2 , comme support pour la synthèse de catalyseurs non promus (catalyseurs à base de molybdène sans ajout de Co), l'activité catalytique est bien supérieure (quatre à cinq fois) à celle des catalyseurs non promus ayant comme support l'alumine- γ [24]. Beaucoup d'hypothèses ont été

avancées pour expliquer cet effet de support : effet électroniques du TiO₂ [25], orientation de la phase active sur le support : épitaxie entre le support TiO₂ et la phase molybdène adsorbé [26], effet promoteur du Ti [27], ainsi que la non formation de l'hétéropolyanion d'Anderson (NH₄)₃[Al(OH)₆Mo₆O₁₈] sur le support Al₂O₃ conduisant à une meilleur dispersion de la phase active sur le support TiO₂ (dans le cas du support alumine, on peut observer la dissolution de la surface oxyde conduisant à la formation d'une nouvelle phase mixte entre les ions du support et ceux du molybdène. Cette nouvelle phase peut précipiter à la surface de l'oxyde [28]).

Toutefois, si le support alumine est utilisé pour la synthèse des catalyseurs HDS promu au Co (Ni), l'activité catalytique des catalyseurs CoMo supportés sur TiO₂ et ZrO₂ est beaucoup plus faible, comparée à l'activité catalytique d'un catalyseur CoMo supporté sur alumine. En effet, une étude de Mazurelle *et al* [29] présentant les résultats de l'activité catalytique de catalyseurs CoMo (avec une teneur de 10% en MoO₃, ratio Co/Mo de 0,5) supportés sur alumine, TiO₂ et ZrO₂ montre que la conversion en thiophène est de 22% pour le catalyseur supporté sur alumine, 15% pour le catalyseur supporté sur TiO₂ et de 10% pour le catalyseur supporté sur ZrO₂. Ceci est dû à un meilleur effet de promotion par les atomes de cobalt sur l'alumine, en raison de son plus grand volume poreux (0,8 cm³/g, contre 0,4 cm³/g, pour TiO₂ et ZrO₂) et de sa plus grande surface spécifique (200 m²/g contre 100 m²/g, pour TiO₂ et ZrO₂).

En conclusion et même si ces études ont montré que le choix du support joue un rôle important sur les propriétés finales du catalyseur HDS, il n'en demeure pas moins que c'est bien le support alumine qui est le plus adapté et que les études menées jusqu'à présent et portant sur la modification du support oxyde n'ont pas permis d'améliorer de manière significative les propriétés finales du catalyseur HDS. Néanmoins d'autres voies d'amélioration des performances catalytiques du catalyseur HDS sont possibles. En effet de nombreuses voies de synthèse ont été développées ces trente dernières années et ont permis l'obtention de catalyseurs beaucoup plus performants, montrant une grande dispersion de la phase active et des taux de promotions élevés. Ces méthodes de synthèse peuvent influencer l'étape de sulfuration via l'ajout d'additifs (complexant ou non complexant) ou encore via l'utilisation des hétéropolyanions (HPA), ce qui permet d'augmenter la dispersion de la phase active sur le support, ainsi que de diminuer le pourcentage des espèces oxydes réfractaires à la sulfuration. Par exemple, la solution d'imprégnation peut être modifiée avec l'ajout d'un dopant comme le phosphore (catalyseurs de type CoMoP/Al₂O₃). Ce dernier a des effets sur la dispersion des métaux à la surface du catalyseur ainsi que sur les interactions entre les métaux et le support [30]. Morales *et al* [31] ont suggéré que le P occupe les sites tétraédriques de l'alumine, limitant

la formation de la phase $(\text{Ni})\text{CoAl}_2\text{O}_4$ et augmentant ainsi la quantité d'ions $(\text{Ni})\text{Co}^{2+}$ en environnement octaédrique disponibles pour la formation de la phase $(\text{Ni})\text{CoMoS}$. Bergwerff *et al* [32] ont récemment montré, par microscopie Raman *in-situ*, que la formation de complexes P-Mo facilite le transport des entités à base de Mo à l'intérieur des extrudés d'alumine en diminuant l'interaction entre le Mo et le support pendant l'imprégnation.

Comme agent complexant, on peut citer l'éthylène diamine, ce ligand basique, utilisé dans les travaux de thèse de Pascal Blanchard [33], a permis d'augmenter la solubilité du molybdène en solution et de former des complexes de cobalt plus stables, assurant ainsi une bonne dispersion du cobalt, même avec une teneur élevée. L'ajout d'un agent complexant dans les solutions d'imprégnation à forte teneur en métal, permet aussi d'éviter la formation d'oxydes massiques indésirables tels que MoO_3 , CoMoO_4 ou Co_3O_4 , et donc d'augmenter l'activité catalytique du catalyseur [34].

Citons finalement l'exemple de l'utilisation de structure HPA $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ comme précurseur lors de la synthèse des catalyseurs HDS [35]. Ce sel de cobalt est un des meilleurs candidats pour la préparation de catalyseurs HDS avec des performances améliorées par rapport à celles des catalyseurs HDS conventionnels. En effet, dans les travaux de Mazurelle *et al* [29], la conversion en thiophène atteint 37% pour le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (avec une teneur de 15% de MoO_3 , ratio Co/Mo de 0,5) préparé par imprégnation à humidité naissante avec l'HPA, alors qu'elle n'est que de 22% avec le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (avec une teneur de 14% de MoO_3 , ratio Co/Mo de 0,5) préparé par imprégnation à humidité naissante avec le nitrate de cobalt et l'heptamolybdate d'ammonium. Avec cet HPA comme précurseur, les interactions Molybdène-promoteur (Ni et/ou Co) se trouvent renforcées. La solubilité et la stabilité de ces sels métalliques permettent d'éviter la formation d'oxydes indésirables tels que CoMoO_4 au cours de l'étape de calcination du catalyseur et de bien disperser la phase active à la surface du catalyseur [30].

3.2.2 Modèles de la phase active des catalyseurs HDS

Les voies utilisées pour la synthèse de catalyseurs HDS sont donc riches et complexes et par conséquent, différentes de celles utilisées dans la science des surfaces, où le dépôt de la phase active se fait de manière contrôlée. Cette complexité du système catalytique (métaux de transition dispersés sur un oxyde de grande surface spécifique et différentes spéciations du cobalt et du molybdène) rend souvent sa caractérisation à l'échelle moléculaire très difficile. Ainsi, le modèle « CoMoS » ou le modèle en décoration ne fut admis qu'après les études des catalyseurs HDS par une approche science des surfaces et via le calcul DFT. Avant les études

par science des surfaces, un autre modèle de la phase active des catalyseurs HDS avait cours : Le modèle du Remote Control (contrôle à distance) de Delmon [36], où les cristallites de Co_9S_8 et de MoS_2 présentent à la surface du catalyseur interagissent à l'interface via un transfert électronique à la jonction $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-MoS}_2$. Le modèle CoMoS fut proposé aussi avant les études sciences des surfaces par l'identification dans les années 1980 d'un signal spécifique en spectroscopie Mössbauer (déplacement isométrique : 0,22 mm/s et couplage quadripolaire : 1,33 mm/s) par Wivel *et al* [37], lors de la sulfuration de catalyseurs $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. Les auteurs ont pu quantifier la proportion de chaque phase de cobalt présente dans les catalyseurs, et ont montré que la phase CoMoS était majoritairement responsable de l'activité catalytique. D'autres études, comme les travaux de Candia *et al* [38], ont montré la corrélation entre l'activité catalytique et la proportion de phase CoMoS. Il s'avère que le catalyseur est plus actif lorsque la phase CoMoS est prépondérante. Toutefois, ces résultats furent remis en cause par les études menés par Kraan van der *et al* [39], montrant que cette signature « spécifique » de la phase CoMoS est également celle obtenue dans le cas du cobalt supporté sans molybdène (voir Figure 1-10). Ainsi, d'après ces auteurs, la formation d'une espèce de cobalt telle que celle présente dans la phase dite "CoMoS", ne nécessite pas forcément la présence de MoS_2 . Le postulat de ces auteurs est également celui de Vissers *et al* [40] : l'activité catalytique des catalyseurs HDS est uniquement due aux sites de cobalt, le MoS_2 joue le rôle de support permettant une dispersion optimale des ions de cobalt.

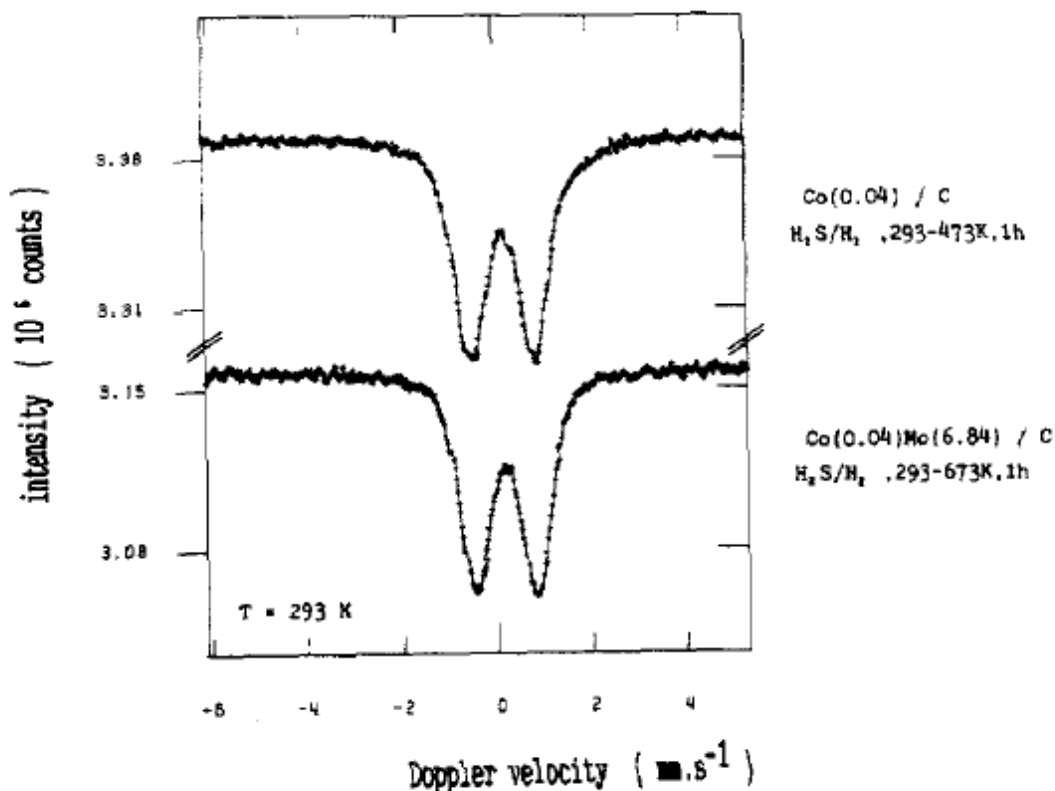


Figure 1-10 : Spectres d'émission Mössbauer *in situ* des catalyseurs Co (0,04) /C et Co (0,04) Mo (6,84) /C à 293 K. D'après la référence [39].

Le consensus final de la nature de la phase active des catalyseurs HDS vient donc de l'approche science des surface validant le modèle "CoMoS" de Topsøe pour les catalyseurs « réels » [41] : le cobalt existe sous trois formes distinctes : CoMoS, Co₉S₈ et CoAl₂O₄, mais uniquement la phase CoMoS est la phase active (voir Figure 1-11). Quant au Molybdène, il se présente sous forme de feuillets de sulfure de molybdène (MoS₂). Ces derniers présentent une structure lamellaire bidimensionnelle avec une géométrie hexagonale, composée de couches d'atomes de molybdène entre deux couches d'atomes de soufre. La cohésion entre les feuillets est assurée grâce à des forces de type Van der Waals. [42] Toujours, selon Topsøe, deux type de phase CoMoS sont à distinguer [41] :

- La phase CoMoS I, caractérisée par de fortes interactions avec le support via des liaisons Mo-O-Al avec un faible empilement (monofeuillets) des feuillets de MoS₂.
- La phase CoMoS II, définie par des feuillets très empilés avec de faibles interactions avec le support. D'après Topsøe [41], cette phase serait la plus active et serait formée à haute température de sulfuration ou via l'utilisation d'agents complexant dans la solution d'imprégnation dans la synthèse du catalyseur.

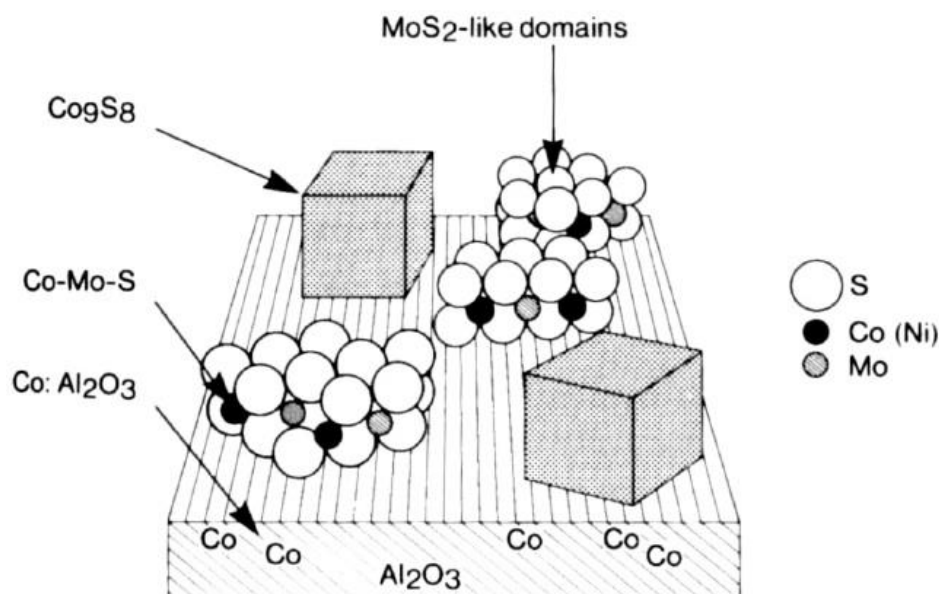


Figure 1-11 : Modèle de la phase mixte CoMoS de Topsøe. D'après les références [30]et [43].

3.2.3 Caractérisation des catalyseurs HDS (surfaces divisés)

Nous avons vu que, grâce à l'approche science des surfaces et notamment à l'utilisation de la microscopie à effet tunnel (STM), il a été possible d'identifier la nature de la phase active des catalyseurs HDS. Toutefois, la grande majorité des techniques sciences des surfaces ne peuvent pas être appliquées aux supports poudres et d'autres techniques de caractérisation ont été utilisées dans le but d'identifier la phase active des catalyseurs HDS comme le MET (microscopie électronique à transmission), la spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X (XPS), le Mössbauer (voir paragraphe 3.2.2), la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption X... Ces techniques ont été utilisées en conditions *in situ* (Raman et XAS) permettant le suivi de la genèse de la phase active et l'identification des intermédiaires ayant lieu lors de l'activation des catalyseurs HDS, et également en conditions *ex situ* (TEM et XPS) donnant ainsi accès à la taille, l'empilement des feuillets MoS₂, le taux de promotion et la quantification de la phase active.

3.2.3.1 Caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM)

La caractérisation par microscopie électronique à transmission (TEM) est la technique de choix pour caractériser la dispersion de la phase active via la détermination de la morphologie des feuillets de MoS₂, leur longueur moyenne et de leur empilement [3]. L'échantillon est

observé en champ clair avec un faisceau parallèle. Le transfert de l'échantillon peut être fait à l'air ou sous vide ou encore en utilisant une chambre de traitement (sous flux de H_2/H_2S).

A titre d'exemple de l'utilisation de la microscopie MET pour les catalyseurs HDS, nous présentons une étude récente de Hamiye *et al* [44] montrant l'effet des sulfones sur la morphologie des feuillets de la phase active par microscopie électronique à transmission. Les catalyseurs étudiés sont de type CoMoP/ Al_2O_3 (teneur en MoO_3 à 14%, avec un ratio P/Mo de 0,7 et un ratio Co/Mo variant entre 0,1 et 0,7), et ont été modifiés par une sulfone à différentes teneurs variant entre 0,01 et 10% en masse. La Figure 1-12 présente un cliché de microscopie HRTEM d'un catalyseur CoMoP/ Al_2O_3 sulfuré en phase liquide (mélange de gazole et de diméthylsulfide). Les feuillets de MoS_2 sont visibles sous la forme de bâtonnets noirs.

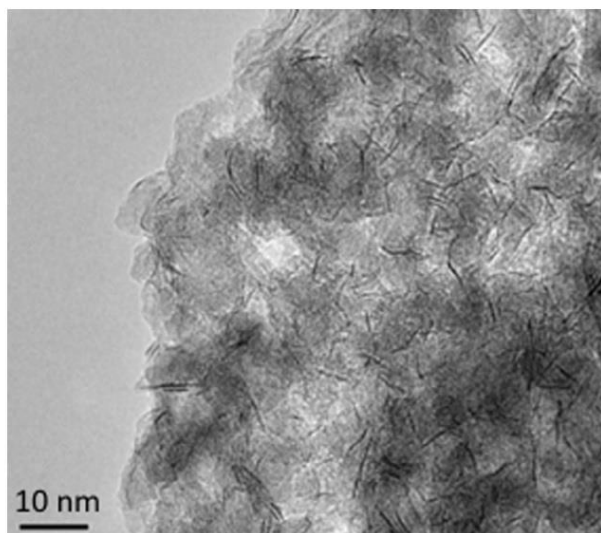


Figure 1-12 : Cliché de microscopie HRTEM du catalyseur CoMoP sulfuré, non modifié par une sulfone. D'après la référence [44].

Ces clichés sont ensuite utilisés pour déterminer le nombre de sites actifs via une analyse statique de la longueur et de l'empilement des feuillets MoS_2 . La Figure 1-13 présente la distribution de la longueur et de l'empilement des feuillets de MoS_2 pour le catalyseur CoMoP sulfuré en phase liquide non modifié par une sulfone et pour les catalyseurs CoMoP modifiés avec 0,5% et 10% en sulfone. Le catalyseur CoMoP non modifié par une sulfone, présente une longueur moyenne des feuillets à 3,1 nm avec un empilement moyen de 1,1. Les catalyseurs CoMoP modifiés avec 0,5% et 10% en sulfone présentent la même moyenne d'empilement des feuillets à 1,1. Les sulfones ne semblent donc pas d'avoir d'influence sur les interactions entre le métal et le support. En revanche, la longueur moyenne des feuillets de MoS_2 , a largement diminué : 2,6 nm pour le catalyseur CoMoP modifié avec 0,5% en sulfone et 2,3 nm pour le catalyseur CoMoP modifié avec 10% en sulfone [44].

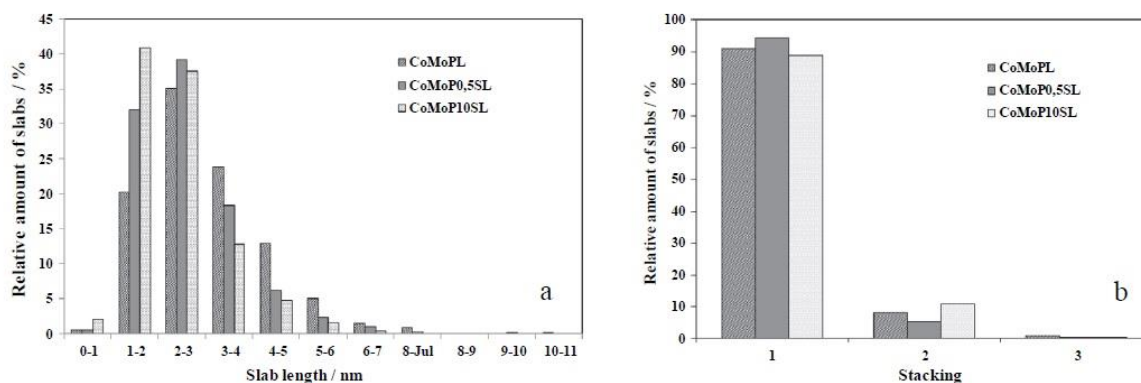


Figure 1-13 : Distribution des longueurs (a) et de l'empilement (b) des feuillets de MoS₂ pour le catalyseurs CoMoP sulfuré, non modifié par une sulfone, et CoMoP modifiés avec 0.5% et 10% en sulfone. D'après la référence [44].

Notons néanmoins que les mesures MET présentent certaines limites. En effet, la visualisation des feuillets MoS₂ par MET dépend de l'orientation des particules de MoS₂ sur le support : Les feuillets orientés parallèlement au faisceau d'électrons sont visibles tandis que les feuillets orientés perpendiculairement au faisceau d'électrons ne peuvent pas être détectés. Ainsi, seul un certain pourcentage des particules MoS₂ sont visibles via les mesures TEM. Toutefois, comme la poudre est polycristalline, on peut considérer, au moins en première approximation, les mesures de la longueur et de l'empilement des feuillets MoS₂ par TEM assez représentative de l'échantillon sondé. Notons également que les particules de petites tailles ne sont pas détectées par TEM et il n'est pas possible d'exclure leur présence. Finalement, le TEM est une sonde locale et ne permet pas d'avoir une image globale, l'analyse statistique ne remédie qu'en partie à cette limitation.

L'utilisation du HRTEM (microscopie électronique en transmission à haute résolution) permet d'accéder à la structure à l'échelle atomique. Toutefois, l'interprétation de ces images est rendue très compliquée à cause du fait que le contraste observé est basé sur le contraste de phase, qui est influencé par les aberrations des lentilles du microscope. Ce contraste est le résultat d'interférence entre l'onde d'électrons incidente et les ondes d'électrons diffusés par l'échantillon. L'onde sortante (superposition de l'onde incidente et des ondes diffusés) traverse les lentilles du microscope et est donc déphasée, ce qui explique que l'image observée n'est pas « une représentation réelle » de la structure sondée. Il faut corriger cette image par la fonction CTF (Contrast Transfer Function) du microscope. Cette dernière dépend de la focalisation et des aberrations des lentilles du microscope. Cette correction est très fastidieuse et peut amener à des résultats erronés. En pratique, l'interprétation de l'image HRTEM se fait via la simulation théorique de l'image par un modèle structural. Cette image théorique est ensuite comparée à

l'expérience (voir Figure 1-14 montrant l'image expérimentale et simulée pour la région d'interface entre les phases MoS₂ et Co₉S₈ [45]).

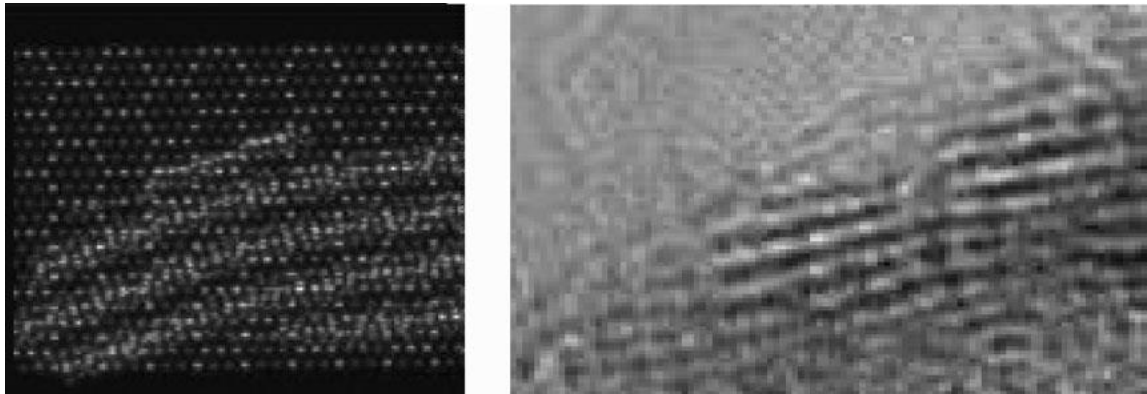


Figure 1-14 : Comparaison entre une image théorique HRTEM (gauche) et l'image expérimentale HRTEM (droite) pour la région d'interface entre les phases MoS₂ et Co₉S₈. D'après la référence [45].

En plus de la difficulté de l'interprétation des images, tout comme les mesures TEM, les mesures HRTEM ne permettent pas de visualiser les faces basales (les feuillets MoS₂ sont seulement visibles s'ils sont orientés sur le bord du faisceau d'électrons : les feuillets apparaissent comme des bâtonnets dans les images. En revanche, l'imagerie HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) utilise la diffusion d'électrons à des angles élevés pour créer une image de contraste proportionnel à Z^n (Z étant le numéro atomique, n varie entre 1,5 et 2 [19]).

La Figure 1-15 montre le nanocluster CoMoS/C adoptant une forme hexagonale tronquée, tandis que pour les feuillets MoS₂/C, on observe des triangles réguliers comme ceux observés en STM.

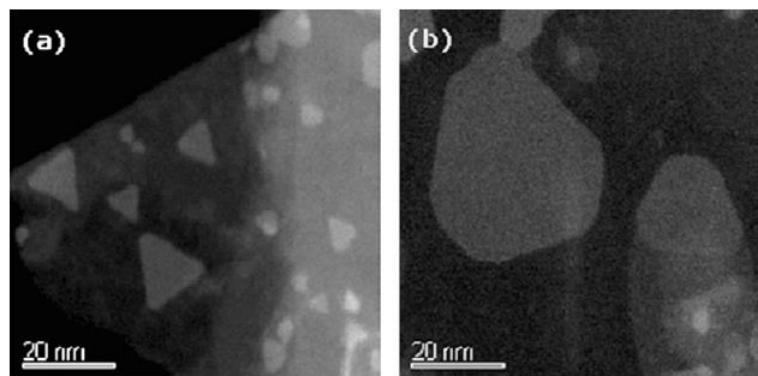


Figure 1-15 : Images HAADF-STEM des clusters de (a) MoS₂, (b) Co-Mo-S supportés sur une fine feuille de graphite orientée approximativement perpendiculairement à la ligne d'observation. D'après la référence [19].

3.2.3.2 Caractérisation par Spectroscopie XPS

Nous reviendrons plus en détails sur l'utilisation de la spectroscopie XPS pour la caractérisation des catalyseurs HDS au cours du chapitre 4 de ce manuscrit ou nous allons confronter nos résultats à ceux de ceux de la littérature. Pour le moment rappelons que la spectroscopie XPS est beaucoup utilisée pour quantifier les différentes phases formées dans les catalyseurs HDS mais également pour déterminer le taux de promotion et rationaliser ainsi les différentes activités catalytiques observées dans une série de catalyseur. Cependant, les analyses XPS, étant réalisées sous vide, il n'est pas possible de les réaliser en cours de sulfuration, comme celles-ci sont réalisées sous vide. Seule une caractérisation du catalyseur avant (catalyseur oxyde) et après la sulfuration (catalyseur sulfuré) est possible par spectroscopie XPS.

Une étude de Gandubert *et al* [46] montre le potentiel de la spectroscopie XPS pour déterminer la proportion de phase CoMoS formée au cours de la sulfuration d'une série de catalyseurs CoMoP supportés sur alumine, préparés par imprégnation à humidité naissante, avec différentes valeurs du ratio Co/Mo. La Figure 1-16.a montre la décomposition spectrale du spectre Co 2p du catalyseur sulfuré CoMoP/Al₂O₃ (ratio Co/Mo de 0,3). Cette décomposition est obtenue à partir des contraintes spectrales sur la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire des différentes contributions des différentes espèces et peuvent être trouvées dans la littérature [46]. Trois phases de cobalt sont identifiées : la phase CoMoS avec un pic principal à 778,6 eV, une phase oxyde Co²⁺ avec un pic principal à 781,4 eV et une phase de sulfure de cobalt Co₉S₈ dont le pic principal se trouve à 778,1 eV. Le graphe présenté dans la Figure 1-16.b montre la proportion de chaque phase de cobalt en fonction de la valeur du ratio Co/Mo dans chaque catalyseur. Jusqu'à une valeur du ratio Co/Mo inférieure à 0,5, la quantité de phase CoMoS demeure constante à 60%. On observe également une augmentation légère de la phase Co₉S₈ qui va de pair avec l'augmentation du ratio Co/Mo. Lorsque la valeur du ratio Co/Mo est supérieure à 0,5, la proportion de phase CoMoS diminue alors que celle de la phase Co₉S₈ augmente. Cela signifie, qu'à partir de la valeur du ratio Co/Mo à 0,6, le cobalt ajouté est transformé directement en Co₉S₈ et ne forme plus la phase CoMoS. De plus, il reste 30% de phase de cobalt oxyde, ce qui signifie que les catalyseurs ne sont pas sulfurés à 100% [46].

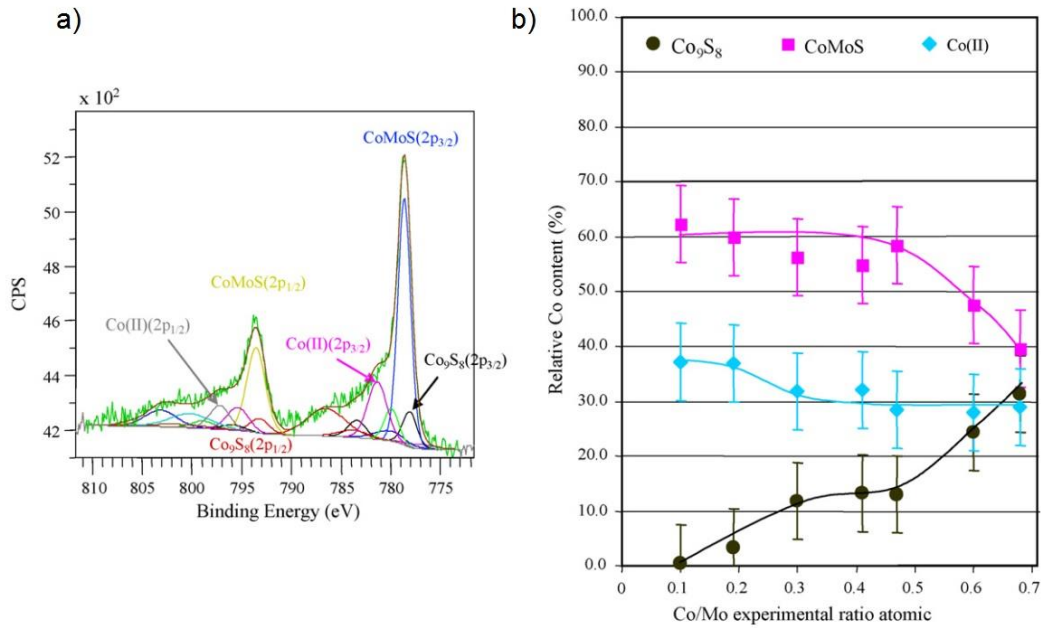


Figure 1-16 : a) Décomposition spectrale du spectre XPS Co 2p du catalyseur CoMoP/Al₂O₃ sulfuré (ratio Co/Mo de 0,3), b) Evolution de la proportion de phases de cobalt en fonction du ratio Co/Mo pour les catalyseurs CoMoP/Al₂O₃ sulfurés. D'après la référence [46].

En ce qui concerne la décomposition spectrale du spectre du molybdène Mo 3d du catalyseur sulfuré CoMoP/Al₂O₃ (ratio Co/Mo de 0,3), elle met en évidence trois espèces de molybdène : l'espèce oxyde initiale sous forme de Mo⁶⁺, présentant un doublet respectivement à 233 ± 0,1 eV (Mo 3d_{5/2}) et à 236,1 ± 0,1 eV (Mo 3d_{3/2}), l'espèce intermédiaire sous forme d'oxysulfure de molybdène MoS_yO_x, avec un doublet à 229,8 eV (Mo 3d_{5/2}) et à 232,9 eV (Mo 3d_{3/2}), et l'espèce finale sous forme de MoS₂, présentant un doublet respectivement à 229,1 ± 0,1 eV (Mo 3d_{5/2}) et à 232,2,1 ± 0,1 eV (Mo 3d_{3/2}) (voir Figure 1-17 [3]).

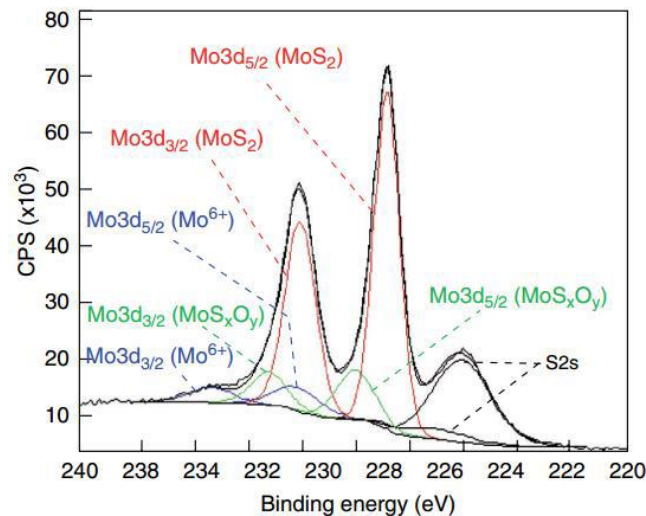


Figure 1-17 : Décomposition spectrale du spectre XPS Mo 3d du catalyseur CoMoP/Al₂O₃ sulfuré (ratio Co/Mo de 0,3) : rouge, MoS₂, vert, MoS_yO_x et bleu Mo⁶⁺ oxyde. D'après la référence [3].

3.2.3.3 Caractérisation par Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est également employée pour l'étude de la sulfuration des catalyseurs HDS, puisqu'elle peut être utilisée lors d'étude d'activation *in situ* (cellule adaptée aux conditions expérimentales). Une étude de Schrader *et al* [47] montre les résultats de la caractérisation par spectroscopie Raman lors de la sulfuration *in situ* d'une série de catalyseurs CoMo/Al₂O₃ (teneur en molybdène entre 5 et 15%, teneur en cobalt 3%). Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation à humidité naissante à partir des solutions d'imprégnation de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt. Ils ont été ensuite séchés à 110°C pendant 4 heures, calcinés à 500°C pendant 6 heures, puis chauffés jusqu'à 400°C sous flux d'hélium avant d'être sulfurés pendant 2 heures sous flux de H₂/H₂S (90/10 débit 60 mL/min). Pour le catalyseur sulfuré avec une teneur de 10% en molybdène et de 3% en cobalt, les résultats observés sur les spectres Raman montrent les vibrations de faible intensité de la phase MoS₂ à 386 et 407 cm⁻¹ et sont donc similaires à un catalyseur non promu. Ce propos est illustré dans la Figure 1-18, qui montre le spectre Raman de ce catalyseur sulfuré à 400°C durant 5 min. Les bandes de vibration de MoS₂ de ce même catalyseur sont devenues plus intenses après 15 min et après 2 heures à 400°C.

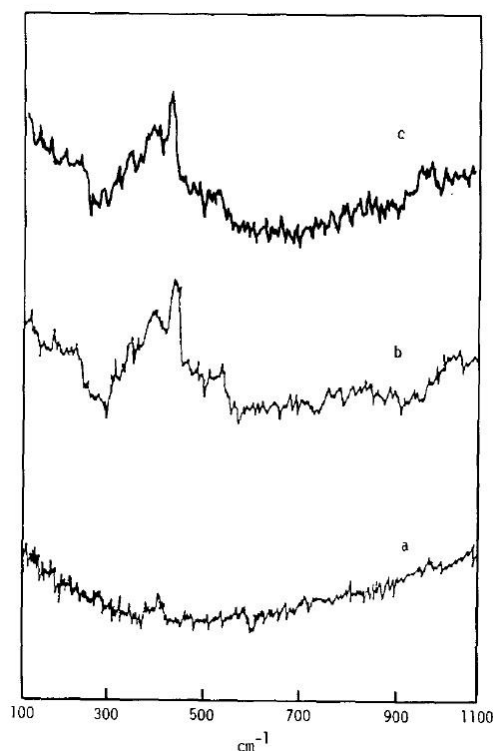


Figure 1-18 : Spectres Raman du catalyseur CoMo/Al₂O₃ (10% en Mo et 3% en Co) : a) à 400°C durant 5 min, b) à 400°C durant 15 min et c) à 400°C durant 2 heures. D'après la référence [47].

Pour le catalyseur sulfuré avec une teneur de 15% en molybdène et de 3% en cobalt, les spectres sont présentés dans la Figure 1-19 à différentes températures de sulfuration. A 150°C, les bandes de vibrations à 940, 819 et 998 cm^{-1} indiquent la présence respective de CoMoO_4 et de MoO_3 . La bande de vibration à 445 cm^{-1} indique la présence d'oxysulfure de molybdène. A 250°C, la bande de vibration de MoO_3 à 819 cm^{-1} , a disparu, seules les bandes de vibration de CoMoO_4 à 940 cm^{-1} et la bande de vibration à 445 cm^{-1} des espèces oxysulfure de molybdène restent visibles. A 350°C, le spectre montre une bande de vibration à 405 cm^{-1} , caractéristique de la phase MoS_2 [47].

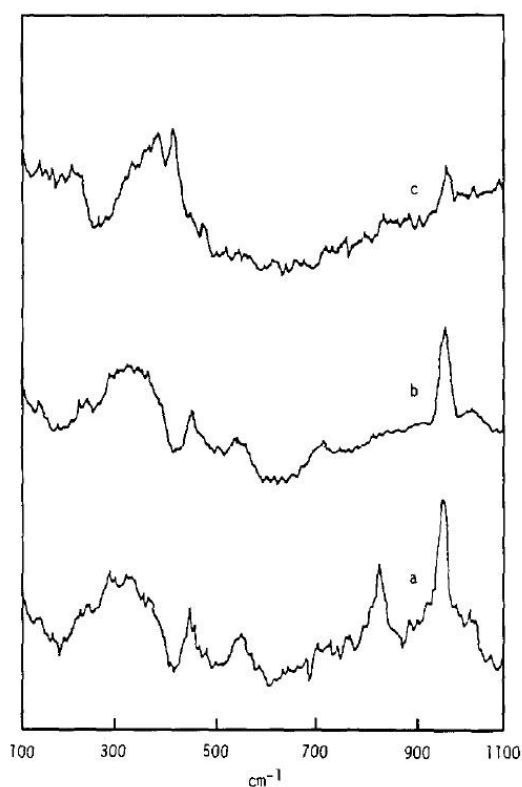


Figure 1-19 : Spectres Raman du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (15% en Mo et 3% en Co) : a) à 150°C, b) à 250°C et c) à 350°C. D'après la référence [47].

3.2.3.4 Caractérisation par Spectroscopie XAS

La spectroscopie XAS est sensible à l'environnement chimique et permet de suivre l'évolution de la morphologie de la phase active. La spectroscopie XAS résolue dans le temps (Quick-XAS) s'est beaucoup développée pour les études de sulfurations *in situ* des catalyseurs HDS [48]. En effet, la sulfuration est un processus dynamique et caractériser les espèces intermédiaires peut apporter une compréhension supplémentaire sur la genèse de la phase active. Dans les travaux de Geantet *et al* [49], la spectroscopie Quick-EXAFS a été utilisée pour étudier la cinétique de la réaction de sulfuration *in situ* d'un catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (teneur en pourcentage massique : 3% en Co et 12,3 % en Mo). Les auteurs ont également étudié cette

même réaction pour un catalyseur de référence composé uniquement à base de cobalt, noté Co/Al₂O₃ (teneur en pourcentage massique 2,36% en Co). Il s'est avéré que la sulfuration du catalyseur CoMo/Al₂O₃ se produit déjà à température ambiante, alors que pour le catalyseur Co/Al₂O₃, elle se produit à une température de 473 Kelvin (K). Ceci est illustré dans la Figure 1-20, où est présenté l'évolution de l'intensité de la raie blanche des spectres Quick-EXAFS au seuil K du cobalt, en fonction de la température de sulfuration pour les deux catalyseurs CoMo/Al₂O₃ et Co/Al₂O₃. Nous remarquons, que l'intensité de la raie blanche diminue fortement à température ambiante pour le catalyseur CoMo/Al₂O₃ sous flux de H₂/H₂S, alors qu'elle diminue progressivement pour ce même catalyseur sous flux d'hélium He, ce qui signifie que les atomes de cobalt commencent à réagir avec H₂S. Pour le catalyseur Co/Al₂O₃, nous observons une forte diminution de la raie blanche à une température de 473 K. Pour les deux catalyseurs, aucune variation d'intensité de la raie blanche n'est observée à partir de 523 K, montrant ainsi la sulfuration totale des atomes de cobalt [49].

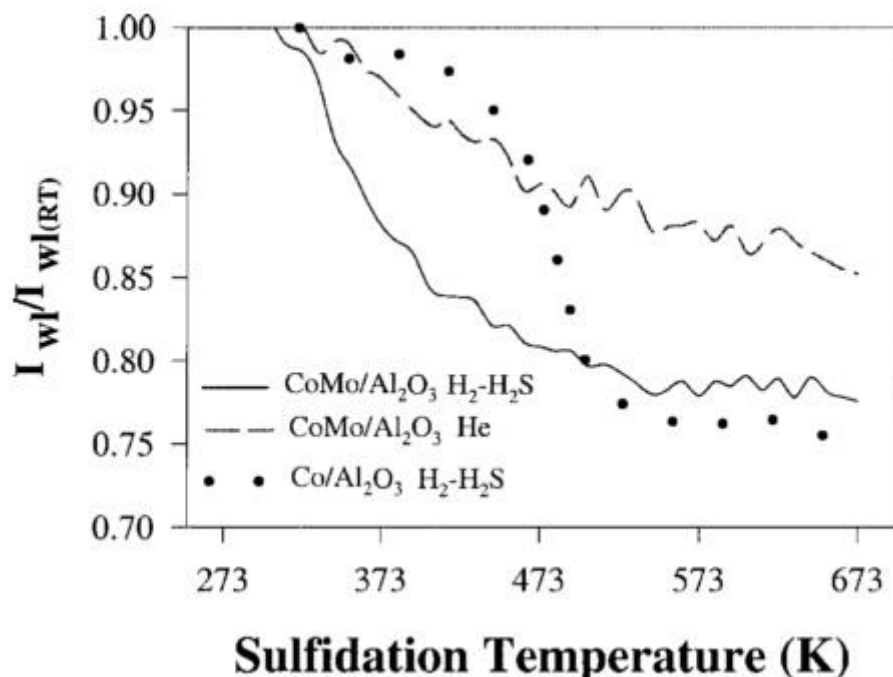


Figure 1-20 : Evolution de l'intensité de la raie blanche des spectres Quick-EXAFS au seuil K du cobalt en fonction de la température de sulfuration des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ sous He et sous H₂/H₂S et Co/Al₂O₃ sous H₂/H₂S. D'après la référence [49].

Dans les travaux de Rochet *et al* [48], la spectroscopie Quick-XAS a été employée pour le suivi de la sulfuration *in situ* de catalyseurs Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃. Elle a permis de suivre l'évolution de la spéciation du molybdène et du cobalt au cours de l'étape d'activation. Les spectres XANES expérimentaux au seuil K du cobalt du catalyseur CoMo/Al₂O₃ sont présentés

dans la Figure 1-21. Au cours de la sulfuration de ce catalyseur, nous observons la diminution de l'intensité de la raie blanche, caractéristique de l'espèce oxyde de départ, ainsi que l'apparition d'un épaulement vers 7720 eV, qui est caractéristique de l'espèce sulfure finale [48].

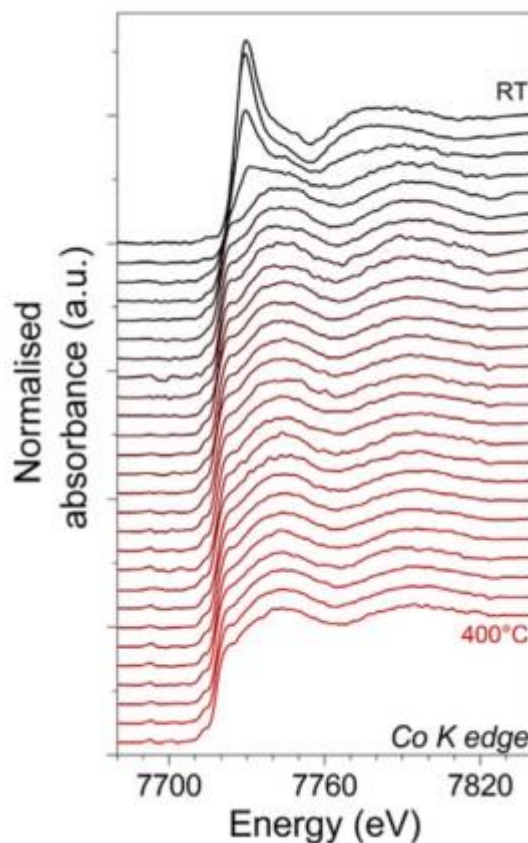


Figure 1-21 : Spectres XANES expérimentaux au seuil K du cobalt lors de la sulfuration *in situ* du catalyseur CoMo/Al₂O₃. D'après la référence [48].

Des méthodes chimiométriques¹ comme l'analyse multivariée MCR-ALS et l'analyse en composante principale ACP (ou PCA, Principal Component Analysis) ont été utilisées pour l'interprétation des spectres expérimentaux. Il s'est avéré que la présence de cobalt change le chemin de réaction de la sulfuration en formant la phase sulfure MoS₂ beaucoup plus rapidement que pour un catalyseur non promu. Les résultats de l'analyse multivariée (voir Figure 1-22) des spectres XAS obtenus au seuil K du Mo ont montré que trois espèces interviennent au cours de la sulfuration du catalyseur CoMo/Al₂O₃ : espèce oxyde, phase de type MoS₃ et phase de type MoS₂. Les spectres XANES au seuil K du molybdène des composantes 1 et 3 correspondent respectivement à l'espèce oxyde de départ (prépic à 20010 eV) et à la phase MoS₂ (épaulement à 20020 eV) formée en fin de sulfuration. Quant au spectre

¹ Chapitre 4, paragraphe 4.4.1

XANES au seuil K du molybdène de la composante 2, il possède un léger épaulement vers 20020 eV, qui est caractéristique de la phase MoS_3 . Pour le catalyseur non promu $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, quatre espèces ont été observées (espèce oxyde, espèce oxysulfure, phase de type MoS_3 et phase de type MoS_2). Comme pour le catalyseur promu, les spectres XANES au seuil K du molybdène des composantes 1 et 4 correspondent respectivement à l'espèce oxyde de départ (prépic à 20010 eV) et à la phase MoS_2 (épaulement à 20020 eV). Le spectre XANES au seuil K du molybdène de la composante 2 présente un prépic décalé vers les basses énergies vers 20000 eV avec un début d'épaulement à 20020 eV. Ces caractéristiques sont la signature d'une espèce oxysulfure. En ce qui concerne le spectre de la composante 3, il possède un épaulement vers 20020 eV et n'a plus de prépic. Il a été identifié comme une phase de type MoS_3 [48].

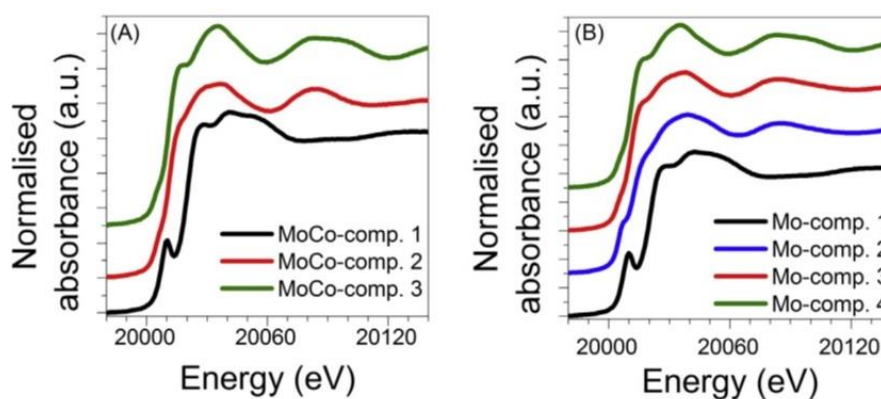


Figure 1-22 : Résultats de l'analyse multivariée (spectres XANES au seuil K du molybdène des composantes) pour le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) et pour le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B). Pour le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: composante 1 : espèce oxyde, composante 2 : MoS_3 , composante 3 : MoS_2 . Pour le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: composante 1 : espèce oxyde, composante 2 : espèce oxysulfure, composante 3 : MoS_3 , composante 4 : MoS_2 . D'après la référence [48].

Au seuil K du cobalt, l'analyse par composante principale a montré la présence de deux espèces de cobalt : l'espèce oxyde de départ et l'espèce sulfure finale à la fin de la sulfuration. La Figure 1-23 présente l'évolution des profils de concentration, déterminés par analyse multivariée, pour les deux composantes des espèces de cobalt, et des trois composantes des espèces de molybdène pour le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nous remarquons que la transformation des espèces oxyde en espèces sulfure se fait beaucoup plus rapidement au seuil K du cobalt. En effet, dès 50°C , la moitié des espèces oxyde de cobalt s'est transformée en espèce sulfure, alors qu'au seuil K du molybdène, nous avons encore un pourcentage d'espèce oxyde plus élevé (de l'ordre de 65%), avec une fraction de 35% des espèces MoS_3 et MoS_2 .

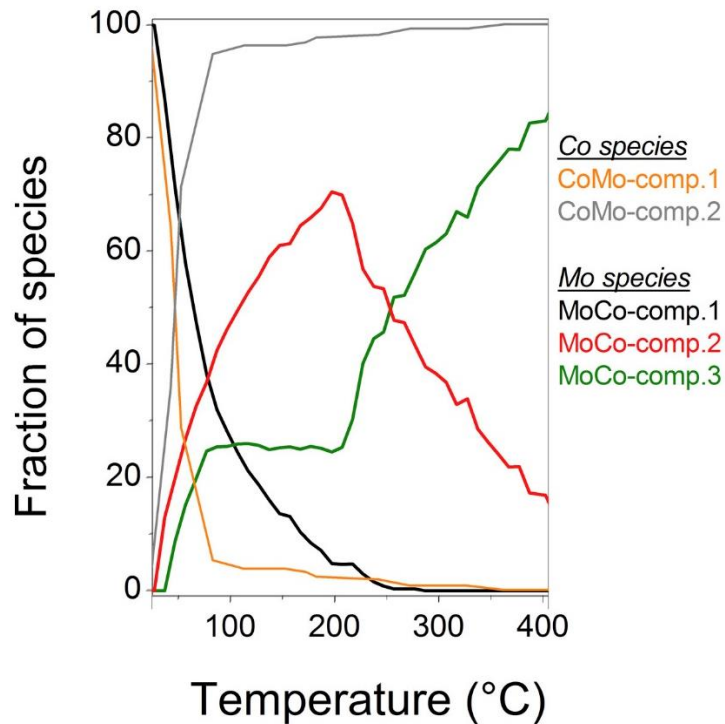


Figure 1-23 : Profil de concentration des composantes, obtenus par analyse multivariée) pour le catalyseur CoMo/Al₂O₃. Au seuil K du molybdène : composante 1 : espèce oxyde, composante 2 : MoS₃, composante 3 : MoS₂. Au seuil K du cobalt : composante 1 : espèce oxyde, composante 2 : espèce sulfure. D'après la référence [48].

4. Conclusion et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la détermination de la nature de phase active des catalyseurs HDS. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour expliquer la nature de ces sites actifs (modèle Remote control, modèle MoS₂ jouant le rôle de support qui disperse la phase active (ions Cobalt) et le modèle dit CoMoS ou le que le promoteur (Co/Ni) est en décoration sur les bords de feuillets MoS₂). C'est ce dernier qui fut admis après l'application de l'approche science des surfaces à l'étude des catalyseurs HDS. Ce résultat expérimental fut également validé par les calculs DFT ou en utilisant un modèle thermodynamique pour étudier la stabilité des bords S et M du CoMoS en fonction de la pression H₂/H₂S. Il a été montré que les conditions d'hydrodésulfuration sont thermodynamiquement favorables pour que le Co se situe sur le bord S pour un taux de couverture de 100% de Co. Pour un taux de couverture de Co de 50% les deux bords S et M sont également thermodynamiquement favorables.

La caractérisation de catalyseurs « réels » est beaucoup plus complexe faisant appel à des différentes techniques spectroscopiques et d'imagerie appliquées en mode *in situ* et *ex situ*. Les techniques d'imagerie (notamment le MET) ont permis d'obtenir des informations précieuses

quant à la morphologie, la taille, l'empilement des feuillets MoS₂, alors que la spectroscopie XPS a permis la quantification des différentes phases sulfures et oxydes présentes à la surface du catalyseur à l'issue de la sulfuration, ainsi que la détermination de taux de promotion. Les spectroscopies appliquées en mode *in situ* (Raman et Quick XAS), en s'appuyant sur l'analyse multivariée (XAS), donne accès aux différentes espèces intermédiaires au cours de la sulfuration. Au seuil K du Mo quatre intermédiaires ont pu être identifiés : espèce oxyde, phase oxysulfure, phase de type MoS₃ et le composé MoS₂. Au seuil K du cobalt, l'analyse multivariée réalisée dans les travaux de Rochet *et al* [48], a montré la présence de deux espèces de cobalt, qui sont l'espèce oxyde de départ au début de la rampe et l'espèce sulfure finale à la fin de la rampe de sulfuration.

L'application des techniques d'imagerie dans des conditions réelles de sulfuration n'est pas possible. En plus, l'échelle à laquelle les catalyseurs sont sondés (nm) est encore loin de l'échelle atomique nécessaire pour l'imagerie de la localisation du cobalt (à l'exception du STM et HAADF-STEM qui ne peuvent être appliqués qu'aux cas de catalyseurs modèles).

La technique d'analyse de choix pour la caractérisation des catalyseurs hétérogènes doit remplir de nombreuses conditions : i) travailler dans une large gamme de pression (1 bar à 30 bars) et de température (RT-500 ° C) ii) sonder sélectivement les différents éléments de phase active du catalyseur (Mo vs Co), iii) sondant à la fois la structure électronique et géométrique de la phase à l'échelle moléculaire, iv) ne nécessitant pas de préparation particulière de l'échantillon. Ces conditions sont remplies par des spectroscopies de niveau de cœur fonctionnant dans la gamme des rayons X durs comme l'absorption des rayons X (XAS).

Néanmoins, un spectre XAS standard est une moyenne pondérée des différents sites exposés par le métal absorbeur à la surface du catalyseur supporté et il n'est donc pas possible d'obtenir un ensemble de spectres purs correspondant aux différentes spéciations que le métal de transition adopte au cours de la réaction catalytique ou lors de l'étape d'activation du catalyseur. Pour pouvoir enregistrer sélectivement les différents spectres, il est possible d'utiliser les raies d'émission K_β (3p→1s). En effet, ces raies d'émission sont observées suite au processus d'absorption de photons X et correspondent au processus de désexcitation radiative où l'électron de l'orbitale 3p (P_{1/2} et P_{3/2}) va remplir le trou de cœur de l'orbitale 1s induit par le processus d'absorption. On peut donc considérer, avec certaines approximations, la fluorescence enregistrée, suite à un événement d'absorption comme proportionnelle à ce dernier. L'origine de la « sélectivité » du mode de détection par fluorescence K_β vient du recouvrement de l'orbitale 3p (état initial du processus d'émission) avec la bande de valence

(orbitales 3d dans le cas des métaux de transition) donnant lieu à des interactions échanges 3p-3d. La détection du signal XAS par de la fluorescence partielle des raies d'émission K_{β} est désormais possible grâce à l'avènement de nouveaux cristaux analyseurs montrant une grande acceptabilité spatiale angulaire et une haute résolution énergétique (0,1 eV) permettant de choisir un canal de désexcitation spécifique, ce qui donne lieu à une meilleure séparation entre les raies d'émission avant le comptage des photons.

Une seconde technique spectroscopique qui pourrait potentiellement nous permettre l'obtention de signatures « purs » est la diffusion inélastique résonnante des rayons X (RIXS 1s 2p), qui consiste à enregistrer les spectres d'émission à des énergies d'excitation autour d'une résonance (état 1s), et permet l'obtention des cartes : intensité vs énergie d'excitation (axe x) et énergie d'émission (axe y). La projection de cette carte bidimensionnelle sur l'axe des x donne accès au pré-seuil du spectre d'absorption global au seuil K tandis que la projection sur l'axe y donne lieu au spectre d'absorption global au seuil $L_{2,3}$. Il est possible, en effectuant des coupes judicieusement choisies dans la carte RIXS, d'obtenir sélectivement les signatures spectroscopiques des différentes spéciations. De façon surprenante, ces techniques prometteuses sont peu utilisées en catalyse hétérogène. À notre connaissance, un seul groupe à Utrecht [50] utilise ces techniques en catalyse hétérogène. Le but de cette thèse est de développer ces deux nouvelles méthodes spectroscopiques en mode *in situ* et d'établir des bases solides pour le traitement et l'interprétation des données pour la catalyse hétérogène en général, et pour la caractérisation des catalyseurs HDS en particulier. Dans ce but, le chapitre 2 de cette thèse sera dédié à la présentation de ces deux techniques expérimentales, le chapitre 3 et 4 seront dédiés à l'application de ces deux techniques pour la caractérisation de composés de référence (chapitre 3) et la caractérisation de catalyseurs HDS (chapitre 4).

Nous avons également montré tout au long de cette étude bibliographique que la preuve définitive quant à la localisation exacte de promoteur dans les catalyseurs HDS réelles (en opposition aux catalyseurs modèles) reste très difficile. Nous allons donc appliquer ces deux techniques à l'étude de la spéciation du promoteur dans la phase active des catalyseurs HDS et non de la phase MoS_2 , qui est bien caractérisée dans la littérature.

Références

- [1] E. Payen *et al.*, “Spectroscopie d’absorption de rayons X et catalyse hétérogène,” *Actual. Chim.*, vol. 356–357, pp. 1–9, 2011.
- [2] A. V. Mozhaev, P. A. Nikulshin, A. A. Pimerzin, K. I. Maslakov, and A. A. Pimerzin, “Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate,” *Catal. Today*, vol. 271, pp. 80–90, 2015.
- [3] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, and E. Payen, “X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts, Relation Between Activity and Promoted Sites, Part I: Influence of Co/Mo Ratio,” *Oil Gas Sci. Technol. IFP*, vol. 62, pp. 79–89, 2007.
- [4] C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Morup, and H. Topsøe, “Mössbauer emission studies of calcined CoMo/Al₂O₃ catalysts: Catalytic significance of Co precursors,” *J. Catal.*, vol. 87, pp. 497–513, 1984.
- [5] M. Digne, K. Marchand, and P. Bourges, “Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 62, pp. 91–99, 2007.
- [6] S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. De Beer, and R. Prins, “EXAFS determination of the structure of cobalt in carbon-supported cobalt and cobalt-molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts,” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 123–134, 1991.
- [7] J. V. Lauritsen and F. Besenbacher, “Atom-resolved scanning tunneling microscopy investigations of molecular adsorption on MoS₂ and CoMoS hydrodesulfurization catalysts,” *J. Catal.*, vol. 328, pp. 49–58, 2015.
- [8] P. Raybaud, “Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 76–91, 2007.
- [9] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, and F. Diehl, “On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 278, pp. 143–172, 2005.
- [10] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, “MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy,” *J. Catal.*, vol. 308, pp. 306–318, 2013.
- [11] V. Chandra Srivastava, “An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels,” *RSC Adv.*, vol. 2, pp. 759–783, 2012.
- [12] “International Energy Agency Website, Report 2016.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016EnergyandAirPollution.pdf>.
- [13] A. Czernichowski, P. Jörgensen, H. Lesueur, J. Chapelle, and K. Meguernes, “Destruction et valorisation complète de l’hydrogène sulfuré H₂S par des procédés plasma-chimiques,” *J. Phys. Colloq.*, vol. 51 (C5), pp. C5-65-C5-71, 1990.
- [14] S. Helveg *et al.*, “Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 951–954, 2000.

- [15] J. V. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, "Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects," *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 9307, 1990.
- [16] F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, and S. Wendt, "STM studies of model catalysts," *Nano Today*, vol. 2, pp. 30–39, 2007.
- [17] C. Bara *et al.*, "Surface-dependent sulfidation and orientation of MoS₂ slabs on alumina-supported model hydrodesulfurization catalysts," *J. Catal.*, vol. 344, pp. 591–605, 2016.
- [18] J. V. Lauritsen *et al.*, "Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy," *J. Catal.*, vol. 224, pp. 94–106, 2004.
- [19] F. Besenbacher *et al.*, "Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects," *Catal. Today*, vol. 130, pp. 86–96, 2008.
- [20] J. V. Lauritsen *et al.*, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 249, pp. 220–233, 2007.
- [21] E. Krebs, A. Daudin, and P. Raybaud, "A DFT Study of CoMoS and NiMoS Catalysts: from Nano-Crystallite Morphology to Selective Hydrodesulfurization," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 64, pp. 707–718, 2009.
- [22] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, and M. Vrinat, "Overview of support effects in hydrotreating catalysts," *Catal. Today*, vol. 86, pp. 5–16, 2003.
- [23] H. Toulhoat and P. Raybaud, *Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application*, Technip, 2013.
- [24] M. Breyse, J. L. Portefaix, and M. Vrinat, "Support effects on hydrotreating catalysts," *Catal. Today*, vol. 10, pp. 489–505, 1991.
- [25] J. Ramirez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat, and M. Breyse, "Promoting effect of fluorine on cobalt-molybdenum/ titania hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 71, pp. 351–361, 1991.
- [26] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, and F. Massoth, "Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts," *Catal. Letters*, vol. 26, pp. 25–35, 1994.
- [27] J. Ramirez, L. Cedeño, and G. Busca, "The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts," *J. Catal.*, vol. 184, pp. 59–67, 1999.
- [28] X. Carrier, J. F. Lambert, and M. Che, "Ligand-promoted alumina dissolution in the preparation of MoO_x/γ-Al₂O₃ catalysts: Evidence for the formation and deposition of an Anderson-type alumino heteropolymolybdate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 10137–10146, 1997.
- [29] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, and D. Guillaume, "Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]₆⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂," *Catal. Today*, vol. 130, pp. 41–49, 2008.
- [30] O. Chassard, "Etude de la genèse de précurseurs oxydes modifiés: influence du

- prétraitement sur leurs performances en HDS des gazoles,” Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2010.
- [31] A. Morales and M. M. R. de Agudelo, “Promoter role of octahedral Co (and Ni) in modified Co(Ni)Mo-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization reactions,” *Appl. Catal.*, vol. 23, pp. 23–34, 1986.
- [32] J. A. Bergwerff, T. Visser, B. R. G. Leliveld, B. D. Rossenaar, K. P. De Jong, and B. M. Weckhuysen, “Envisaging the physicochemical processes during the preparation of supported catalysts: Raman microscopy on the impregnation of Mo onto Al₂O₃ extrudates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 14548–14556, 2004.
- [33] P. Blanchard, “Synthèse de catalyseurs CoMo/Al₂O₃ par ajout d’un agent complexant. Amélioration de leurs performances catalytiques en hydrodésulfuration de gazoles lourdes par ajout de dopants,” Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [34] C. Martin, “Catalyseurs d’hydrodésulfuration Préparés à partir d’hétéropolyanions de type anderson,” Thèse, Université des Sciences et Technologie de Lille, 2003.
- [35] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, “Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, pp. 548–556, 2007.
- [36] B. Delmon, “New technical challenges and recent advances in hydrotreatment catalysis. A critical updating review,” *Catal. Letters*, vol. 22, pp. 1–32, 1993.
- [37] S. M. A. M. Bouwens *et al.*, “On the Structural Differences between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina-,Silica-,and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases Studied by XAFS, MES and XPS,” *J. Catal.*, vol. 146, pp. 375–393, 1994.
- [38] R. Candia, B. S. Clausen, and H. Topsøe, “The origin of catalytic synergy in unsupported CoMo HDS catalysts,” *J. Catal.*, vol. 77, pp. 564–566, 1982.
- [39] A. M. Van Der Kraan, M. W. J. Crajé, E. Gerkema, W. L. T. M. Ramsela, and V. H. J. De Beer, “So-called ‘CoMoS’ phase observed in carbon-supported cobalt sulfide catalyst by mössbauer emission spectroscopy,” *Appl. Catal.*, vol. 39, pp. L7–L10, 1988.
- [40] J. P. R. Vissers, V. H. J. de Beer, and R. Prins, “The Role of Co in Sulfidized Co-mo Hydrodesulfurization Catalysts Supported on Carbon and Alumina,” *J. Chem. Soc. Trans. I*, vol. 83, pp. 2145–2155, 1987.
- [41] H. Topsøe, “The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 3–8, 2007.
- [42] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, and J. P. Bonnelle, “A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 13, pp. 127–159, 1984.
- [43] H. Topsøe and B. S. Clausen, “Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 25, pp. 273–293, 1986.
- [44] R. Hamiye, C. Lancelot, P. Blanchard, J. Toufaily, T. Hamieh, and C. Lamonier, “Diesel HDS performance of alumina supported CoMoP catalysts modified by sulfone molecules produced by ODS process,” *Fuel*, vol. 210, pp. 666–673, 2017.
- [45] M. Ramos, G. Berhault, D. A. Ferrer, B. Torres, and R. R. Chianelli, “HRTEM and

- molecular modeling of the MoS₂–Co₉S₈ interface: understanding the promotion effect in bulk HDS catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 164–178, 2012.
- [46] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, and P. Raybaud, “Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study,” *Catal. Today*, vol. 130, pp. 149–159, 2008.
- [47] G. L. Schrader and C. P. Cheng, “Sulfiding of cobalt molybdate catalysts: Characterization by Raman spectroscopy,” *J. Catal.*, vol. 85, pp. 488–498, 1984.
- [48] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, “Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, pp. 1337–1351, 2016.
- [49] C. Geantet *et al.*, “In situ EXAFS investigation at Co K-edge of the sulfidation of a CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst,” *Catal. Letters*, vol. 73, pp. 95–98, 2001.
- [50] M. Al Samarai *et al.*, “1s3p Resonant Inelastic X-Ray Scattering of Cobalt Oxides and Sulfides,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 24063–24069, 2016.

Chapitre 2

Méthodes spectroscopiques expérimentales

1. Introduction

Les spectroscopies de niveaux de cœur sont basées sur le phénomène de création d'une lacune électronique, qui se définit par l'absence d'un électron sur une couche électronique (K, L ou M). La création d'un trou de cœur se réalise principalement lors des expériences d'absorption ou de photoémission de rayons X. Trois techniques basées sur ce phénomène sont majoritairement utilisées pour diverses applications : spectroscopie d'absorption X (XAS), spectroscopie de photoélectron X (XPS), et spectroscopie d'émission de rayons X (XES). Dans la spectroscopie XES, un électron de cœur est excité par un rayon X incident, puis l'état excité se désexcite en émettant un photon X pour combler le trou de cœur. On dit que la spectroscopie XES est une spectroscopie de second ordre. Elle se divise elle-même en deux catégories : la spectroscopie d'émission de rayons X normale (NXES), qui se définit par l'excitation du trou de cœur par un rayon X incident vers le continuum ; et la spectroscopie d'émission de rayons X résonante (RXES), où l'électron de cœur est excité aux alentours du seuil d'absorption [1]. La spectroscopie RXES se dissocie en deux sous-ensembles : lorsque l'énergie du photon émis est la même que l'énergie du photon incident, la technique se nomme diffusion élastique résonante de rayons X, alors que si l'énergie du photon émis est différente de celle de l'énergie du photon incident, on parle de spectroscopie de diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) [2].

D'un point de vue expérimental, les spectroscopies de niveau de cœur ont principalement recours à l'utilisation du rayonnement synchrotron. Grâce à l'arrivée des sources de rayonnement synchrotron de troisième génération avec une haute brillance (la brillance se caractérise par le nombre de photons émis par seconde par unité de surface et unité d'angle solide), les techniques de spectroscopies de cœur se sont beaucoup développées depuis les années 1990 [1].

Ce chapitre sera consacré à la description de l'ensemble des spectroscopies de niveau de cœur utilisées au cours de ce travail de thèse telles que la spectroscopie d'absorption de rayons X, la spectroscopie d'émission X, la spectroscopie d'absorption de rayons X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPF-XAS), la spectroscopie de diffusion inélastique résonnante de rayons X et la spectroscopie de photoélectrons. Les lignes de lumières où ont été réalisées les expériences sont également décrites.

2. Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS)

2.1 Principes physiques

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) est basée sur l'effet photoélectrique résultant de l'excitation d'électrons de cœur par photons X. En spectroscopie XAS, on mesure le coefficient d'absorption des rayons X (noté $\mu(E)$) en fonction de l'énergie des photons incidents [3] et les niveaux sondés sont différents selon l'énergie du photon incident.

Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ représente la probabilité pour qu'un photon X soit absorbé par un matériau. Dans les mesures en transmission, ce coefficient se déduit en appliquant la loi de Beer-Lambert (équation (1)) :

$$\mu(E) x = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (1)$$

où I_0 est l'intensité incidente et I_t l'intensité transmise après avoir traversé l'échantillon d'une épaisseur x . Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ s'exprime donc en fonction de l'énergie de photons X incidents. Or, la probabilité d'absorption augmente fortement, lorsque l'énergie des photons incidents est égale à l'énergie requise pour exciter un électron de cœur vers un niveau électronique inoccupé. Cette variation du coefficient d'absorption se traduira sur le spectre d'absorption par des sauts, dont l'énergie est caractéristique de chaque élément chimique [4].

Les seuils d'absorption possèdent une nomenclature précise en fonction de la couche électronique où se trouvait l'électron de cœur avant excitation. Ainsi, le seuil K correspond à l'excitation d'un électron 1s, le seuil L_1 à l'excitation d'un électron 2s et le seuil $L_{2,3}$ à un électron 2p (voir Figure 2-1). Le phénomène d'absorption de rayons X est principalement gouverné par des transitions dipolaires électriques et parfois par des transitions quadripolaires électriques dans la région des rayons X durs [1]. Pour une transition dipolaire électrique, les règles de sélections sont les suivantes : $\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$. ΔS représente la variation de moment cinétique de spin, ΔL désigne la variation de moment cinétique orbital et ΔJ celle du moment cinétique total ($J = L + S$). Pour les seuils K et L_1 , un électron s possède un nombre quantique l , égal à 0. D'après la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, les transitions vers les niveaux électroniques p sont possibles. Pour les seuils $L_{2,3}$, un électron p a un nombre quantique l , qui est égal à 1. Par conséquent, avec les règles de sélections, les transitions vers les niveaux électroniques s supérieurs et vers les niveaux électroniques d sont réalisables. Cependant, la création d'une lacune électronique à travers l'excitation d'un électron 2p entraîne un couplage

spin-orbite ($l=1$ et $s = 1/2$) et donne des valeurs du nombre quantique j , égales à $3/2$ et $1/2$. Ce qui donne deux états finaux : $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ auxquels correspondent respectivement les seuils L_3 et L_2 [5]. La nomenclature des différents seuils d'absorption X est résumée sur la Figure 2-1 [6].

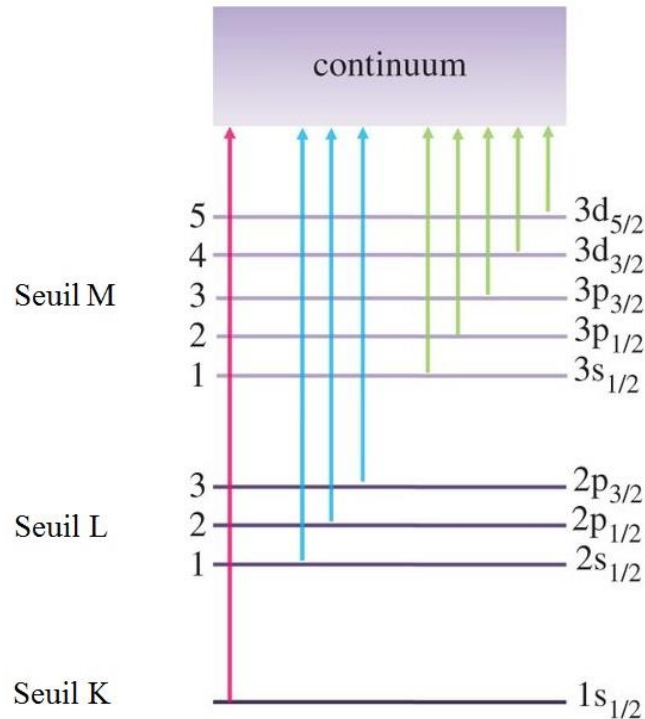


Figure 2-1 : Nomenclature des seuils d'absorption X et représentation de leurs relations avec les orbitales atomiques à partir desquelles l'électron de cœur est éjecté. D'après la référence [6].

En fonction de l'énergie incidente du photon, le spectre XAS possède différentes structures, qui sont associées à différents processus physiques. Les différentes régions d'un spectre XAS au seuil K sont représentées dans la Figure 2-2 avec leurs processus physiques respectifs [5]. On distingue la région du préseuil, le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

La région du préseuil se situe avant le seuil d'absorption et se caractérise par des transitions depuis des niveaux de cœur vers les premiers niveaux électroniques inoccupés. En effet, dans cette partie du spectre, l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de cœur mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation (ou énergie de seuil) E_0 .

Lorsque l'énergie du photon augmente et se rapproche de l'énergie du seuil E_0 , on observe une brusque augmentation du coefficient d'absorption. Il s'agit du seuil [3].

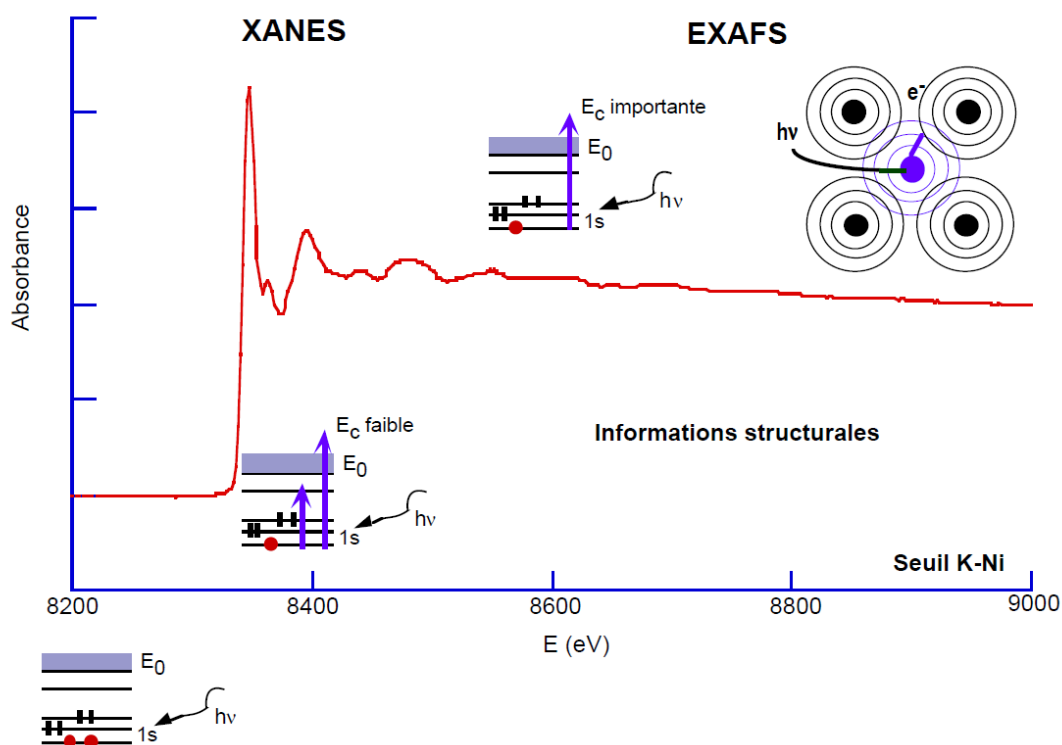


Figure 2-2 : Spectre XAS avec ses différentes régions (XANES et EXAFS) avec leurs processus physiques respectifs au seuil K du nickel pour le composé CsNi[Cr(CN)₆] [5].

La partie XANES se situe de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà. Lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à E_0 , le photoélectron est émis vers le continuum. Mais dans ce cas-là, il est émis avec une énergie cinétique faible et avec un libre parcours moyen important. Le photoélectron est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants [5]. Le spectre XANES au seuil K donne donc des informations sur la symétrie et sur la structure électronique de l'atome absorbeur.

Après la partie XANES, se trouve la partie EXAFS qui s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption. Elle correspond à des transitions depuis des niveaux de cœur vers le continuum avec une énergie cinétique beaucoup plus importante et un libre parcours moyen plus faible. Le photoélectron subit alors des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. Le spectre EXAFS présente des oscillations qui sont le résultat de l'interférence entre deux ondes. En effet, le photoélectron est décrit comme une onde sortante de l'atome absorbeur, se propageant dans la matière et rencontrant un atome voisin qui la rétrodiffuse ensuite. Le signal enregistré présente le résultat des interférences entre ces deux ondes, dont les phases et les amplitudes découlent de la nature, du nombre et de la distance des atomes voisins de l'atome absorbeur [3]. Le spectre EXAFS est donc sensible à la nature des

atomes voisins entourant l'atome absorbeur et permet d'évaluer les distances atome absorbeur-voisins ainsi que le désordre au sein d'un matériau. [5].

2.2 XANES : Aspect qualitatif

2.2.1 XANES au seuil K pour les métaux de transition 3d

D'un point de vue qualitatif, le XANES au seuil K permet de prédire la symétrie de l'atome absorbeur. La forme/intensité du préseuil dans les spectres XANES au seuil K et l'intensité du seuil présentent des signatures précises, si l'atome absorbeur se trouve dans une géométrie octaédrique (Oh) ou tétraédrique (Td). Une explication de cet effet de symétrie est donnée à travers l'exemple des spectres XANES au seuil K de complexes de métaux de transition $MnCl_6$ et $MnCl_4$ [5].

Dans une symétrie octaédrique, la théorie des groupes montre que la symétrie des niveaux 3d sont T_{2g} et E_g . Ces dernières vont se recouvrir avec les orbitales du ligand ayant la même symétrie ce qui donne naissance à une levée de dégénérescence de ces niveaux. (voir diagramme d'orbitales moléculaires de $MnCl_6$, Figure 2-3). Pour le cas de la symétrie tétraédrique, les orbitales atomiques du métal qui participent aux orbitales moléculaires du complexe sont celles issues des niveaux 4p et 3d, suite à une hybridation 4p-3d des orbitales atomiques du métal, puisque les niveaux 4p possèdent aussi une symétrie T_2 (voir diagramme d'orbitales moléculaires de $MnCl_4$, Figure 2-3). Ceci va se refléter sur le spectre d'absorption X au seuil K par un préseuil intense pour les symétries tétraédriques (voir les spectres XANES de la Figure 2-3). En effet on aura une transition dipolaire vers les états p qui sont hybridés avec les états d. Cette transition ne sera pas observée dans le cas d'une symétrie octaédrique parfaite puisque on n'a pas de niveaux dans la bande d et seule une transition quadripolaire de faible intensité pourra être observée (voir Figure 2-3) [5].

On a la même observation concernant l'intensité du seuil d'absorption. Pour un composé présentant une géométrie octaédrique, l'intensité du seuil devient très intense et cette particularité s'appelle la raie blanche. La faible largeur de cette raie et sa grande intensité sont dues à l'absence de dégénérescence des niveaux 4p dans cette symétrie [5]. En revanche, elle est moins intense pour un composé ayant une symétrie tétraédrique. Cette différence d'intensité de la raie blanche est due au fait que pour une symétrie tétraédrique, le nombre d'états vacants 4p est partagé entre les deux niveaux anti liants t_2^* (voir diagramme d'orbitales moléculaires de $MnCl_4$ Figure 2-3).

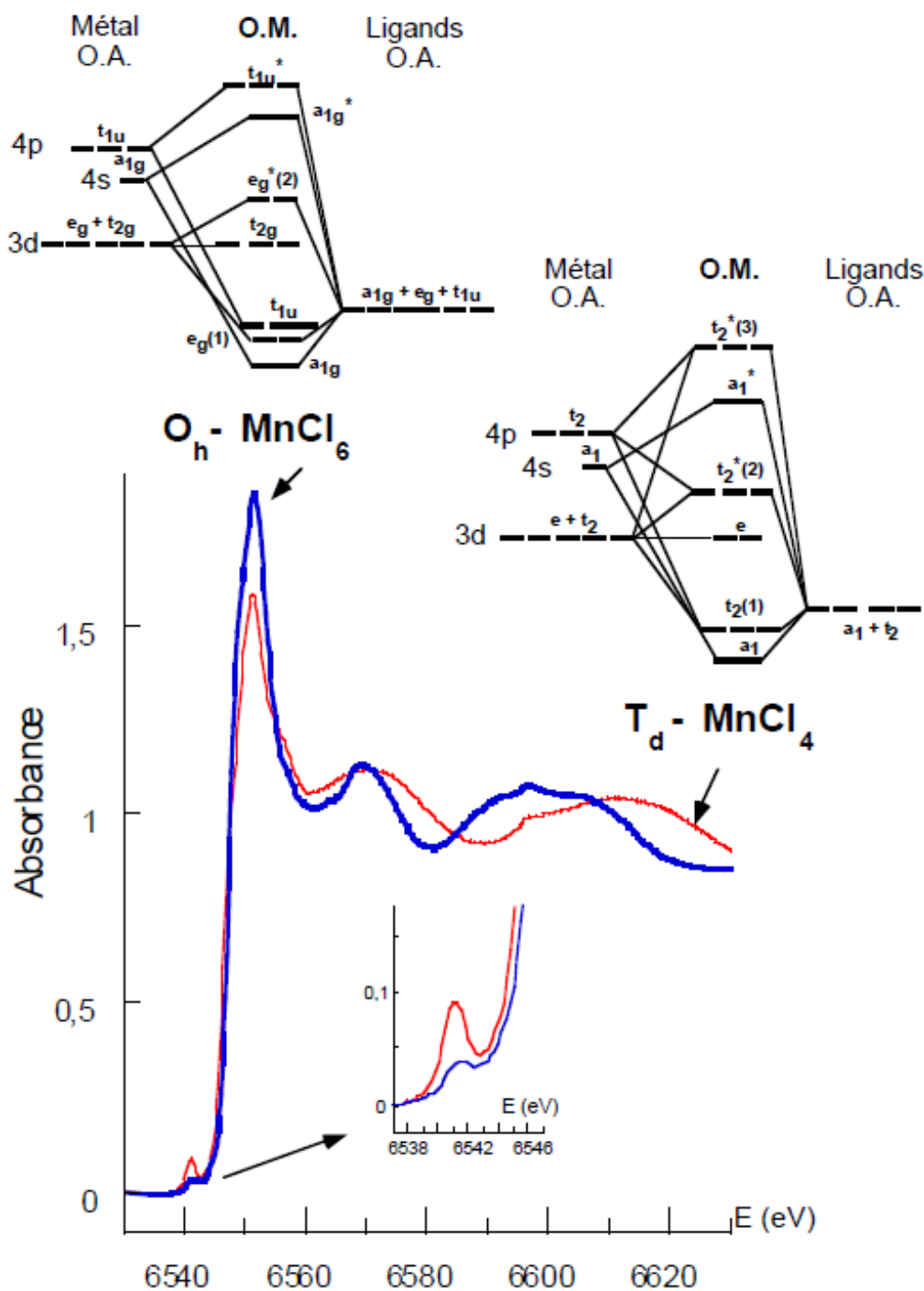


Figure 2-3 : Diagrammes d'orbitales moléculaires et spectres XANES au seuil K du manganèse des complexes $MnCl_6$ et $MnCl_4$ [5].

Les spectres XANES au seuil K renseignent sur le nombre d'oxydation de l'atome absorbeur. Généralement, on observe un décalage de la raie blanche et du préseuil vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation de l'élément augmente. En effet, lorsque le degré d'oxydation d'un métal augmente, les niveaux moléculaires profonds liants sont stabilisés grâce à une diminution de l'effet d'écran. L'augmentation de la charge provoque alors une déstabilisation des niveaux anti liants avec une diminution des distances métal-ligand. Cela

entraîne un déplacement de toutes les transitions vers les hautes énergies [7]. Pour illustrer ces propos, la Figure 2-4 présente des spectres XANES au seuil K de différents composés de référence à base de cobalt ayant différents degrés d'oxydation et différentes symétries [8].

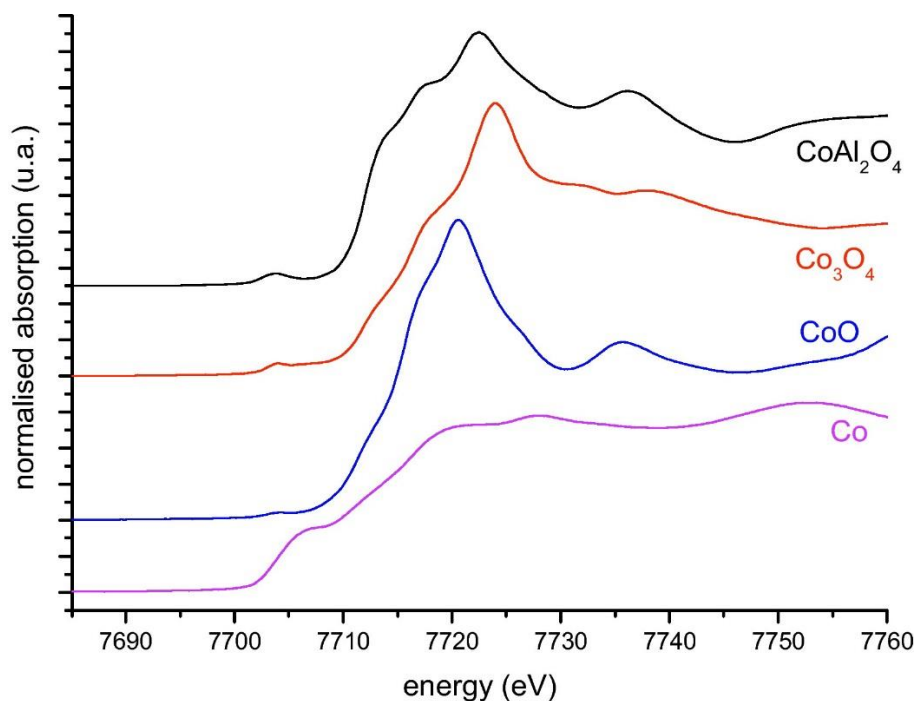


Figure 2-4 : Spectres XANES au seuil K de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4 , Co^{2+} Td), d'oxydes de cobalt (Co_3O_4 , Co^{2+} Td et Co^{3+} Oh ; CoO , Co^{2+} Oh) et du cobalt métallique [8].

2.2.2 XANES au seuil $L_{2,3}$ pour les métaux de transition 3d

Les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$ des métaux 3d sont issus de la transition d'un électron 2p vers les orbitales 3d. Du fait du couplage spin-orbite dans l'état final ($2p^5 3d^{n+1}$), on observe en réalité deux seuils : le seuil L_3 correspondant à l'état final $2p_{3/2}$ et le seuil L_2 correspondant à l'état final $2p_{1/2}$. Ces deux seuils sont séparés par une différence d'énergie entre 5 et 20 eV selon la force du couplage spin-orbite dans les états 2p. Les orbitales 3d étant très localisées spatialement, le phénomène est dominé par les interactions entre électrons 3d dans l'état final et on doit prendre explicitement en compte les effets multiélectroniques dans la description de l'état final pour décrire la structure du spectre. Il faut ajouter à cet effet de corrélation des électrons 3d la forte influence du couplage spin-orbite entre électrons 3d et surtout entre les électrons 3d et les électrons 2p. Celle-ci fait que le rapport d'intensité L_3/L_2 s'écarte souvent fortement du rapport attendu de 2/1. [9]. L'ensemble de ces effets de corrélations sont nommés effets multiplets [10]. Ils déterminent ainsi la forme du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ pour les métaux de transition 3d. La Figure 2-5 présente le spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du manganèse

de l'oxyde de manganèse MnO, comparé avec un calcul multiplet en champ cristallin [11]. MnO possède une configuration haut spin (HS) $3d^5$ dans un état initial avec un état de symétrie 6A_2 [1]. Les seuils L_2 et L_3 sont totalement différents. La structure du spectre n'est pas affectée par le couplage spin-orbite $3d$ [11], mais elle est déterminée par les états excités (finaux) de configuration $2p^53d^6$ [12].

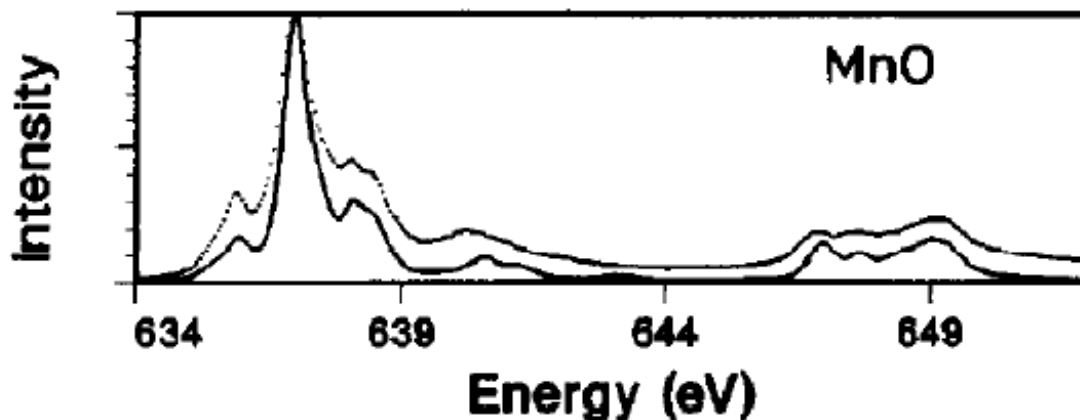


Figure 2-5 : Spectre expérimental XANES au seuil $L_{2,3}$ du manganèse de MnO (pointillés) comparé avec un calcul multiplet en champ cristallin (courbe noire) avec une valeur de $10Dq$ de 0.8 eV [11].

Un autre exemple de spectre où le couplage spin-orbite $3d$ est important est celui de l'oxyde de cobalt CoO. La Figure 2-6 présente des spectres XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt, calculés avec l'approche multiplets en champ cristallin [11]. La forme du spectre calculé de CoO change également en fonction de la température et de la prise en compte ou pas du couplage spin-orbite $3d$ dans le calcul multiplet. Par comparaison avec le spectre de CoO expérimental, l'allure du spectre calculé de CoO sans le couplage spin-orbite $3d$ est très différente. En revanche, le spectre calculé avec un couplage spin-orbite $3d$ à une température proche de 0 Kelvin (K) se rapproche du spectre expérimental mais la correspondance n'est pas parfaite surtout au niveau du seuil L_2 . Le spectre expérimental peut être reproduit en considérant l'état initial n'est pas uniquement l'état fondamental (symétrie E_2) mais contient une contribution de 20 % du premier état excité (symétrie G). Cette dépendance en température provient de la population thermique de différents états électroniques de la configuration électronique fondamentale [1]. Les espèces de symétrie ($G, E_2 \dots$) correspondent à celles obtenus dans le groupe double de l'octaèdre (O'). Elles seront explicitées dans le chapitre 3.

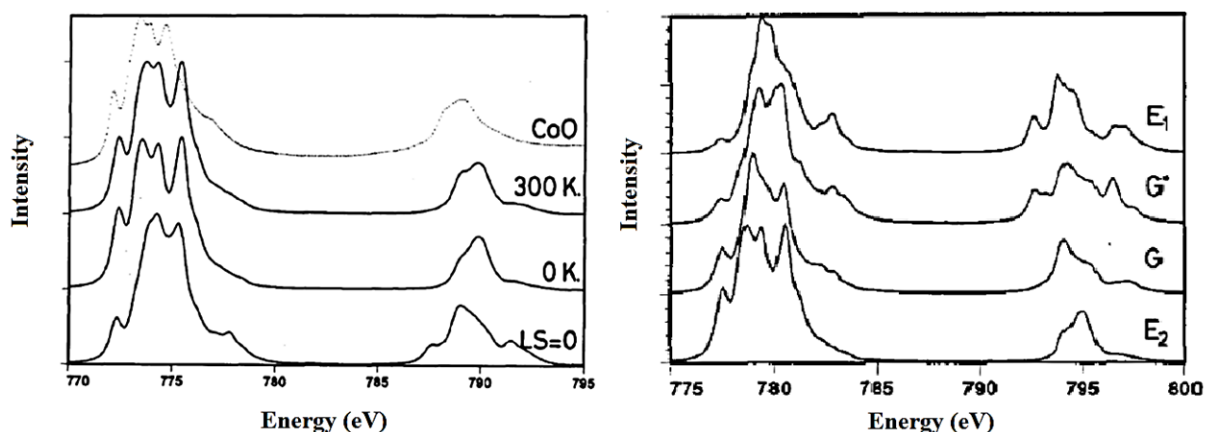


Figure 2-6 : Gauche (de haut en bas) : spectre expérimental XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de CoO comparé avec les spectres calculés pour une température de 300K, 0 K et sans couplage spin-orbite 3d. Droite : spectres calculés avec le couplage spin-orbite 3d représentant les différents états de symétrie E_2 , G, G^* , E_1 (de bas en haut) [11].

Les différences observées pour des composés ayant une symétrie différente sont assez faibles dans les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$. Cela est principalement dû à l'existence de transitions qui sont liées aux interactions entre les niveaux électroniques 2p et 3d. Bien que ces transitions dépendent également de la symétrie locale, l'énergie moyenne de ces transitions n'est pas suffisamment différente pour que les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$ permettent d'identifier la symétrie d'un atome absorbeur de façon très précise. Les variations de distances métal-ligand induisent de faibles changements puisque les niveaux 3d impliqués dans les transitions ont principalement un caractère non liant et sont donc moins perturbés par une diminution des distances que les niveaux anti liants 4p [5]. Toutefois l'intérêt des seuils $L_{2,3}$ par rapport au seuil K est qu'ils sondent directement les niveaux 3d et donnent un accès direct à la configuration électronique du métal de transition [13]. Il est également possible de distinguer les différents états de spin d'un métal de transition avec les seuils $L_{2,3}$. En effet, le spin est directement relié aux orbitales d, qui sont les états finaux des transitions impliqués dans le XANES au seuil $L_{2,3}$ (transition d'un niveau 2p vers un niveau 3d). Les allures de spectres sont différentes suivant que le métal se trouve dans une configuration haut-spin ou bas spin (voir Figure 2-7). Le rapport d'intensité des différents seuils L_2 et L_3 s'en trouve également modifié. L'interprétation des spectres nécessite des calculs basés sur l'approche multiplet afin d'extraire les différents paramètres de champs cristallin [14].

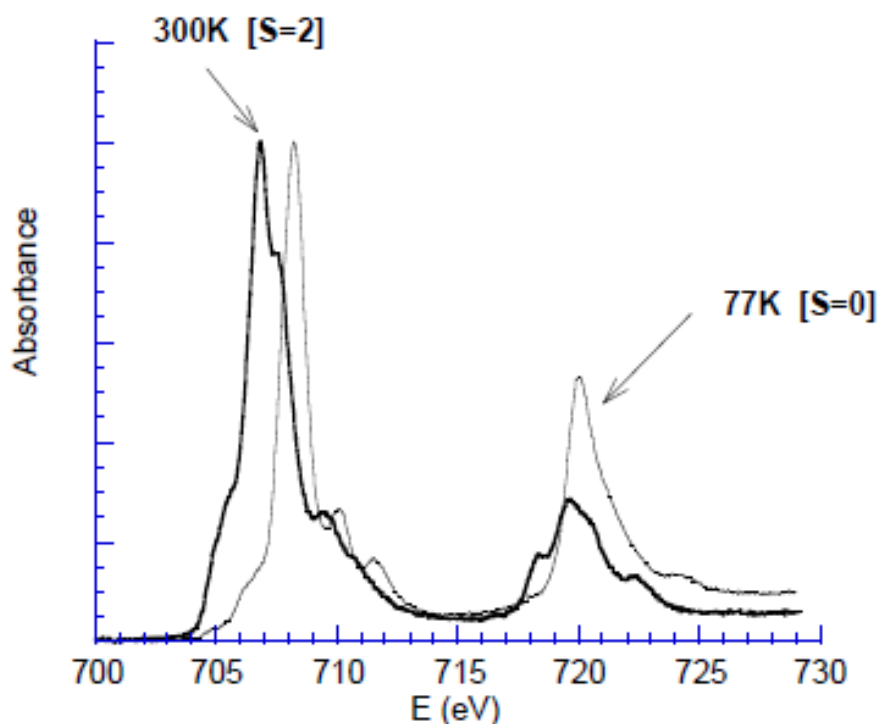


Figure 2-7 : Spectres XANES expérimentaux au seuil $L_{2,3}$ du fer pour le composé $Fe(phen)_2(NCS)_2$ dans l'état haut spin ($T=300\text{ K}$, $S=2$) et bas spin ($T=77\text{ K}$, $S=0$) [5] et [14].

Lorsque le degré d'oxydation augmente, un déplacement vers les hautes énergies est également observé sur les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$. Cela s'explique par la stabilisation du niveau profond $2p$. Dans les travaux de Cressey *et al* [15], les seuils $L_{2,3}$ ont été utilisés pour caractériser des minéraux ayant une valence multiple. Les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$ d'un métal de transition $3d$ sont donc des outils puissants pour l'étude de la structure électronique d'un système donné.

Pour une approche quantitative des spectres XANES et pour avoir une analyse fine de leurs structures, il est nécessaire de recourir à la modélisation. La modélisation d'un spectre XANES au seuil K fait appel à l'approche monoélectronique (théorie de la fonctionnelle densité, théorie de la diffusion multiple), tandis que pour modéliser un spectre XANES au seuil $L_{2,3}$, la théorie des multiplets a été plus utilisée (approche multiélectronique). Ces deux approches seront détaillées dans le chapitre 3 de cette thèse portant sur l'étude de composés de référence à base de cobalt.

2.3 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Cette partie du spectre d'absorption X n'a pas été utilisée au cours de ce travail de thèse. Nous allons donc nous limiter dans ce paragraphe à présenter très brièvement les étapes de traitement du signal EXAFS et les informations structurales auxquels on peut y accéder. Pour le formalisme et l'analyse des données EXAFS en détail, on peut se reporter aux références [4], [16] et [17].

Le signal EXAFS est extrait du spectre d'absorption X selon l'expression suivante (relation (2)) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu} \quad (2)$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption mesuré, $\mu_0(E)$ une fonction de background représentant l'absorption d'un atome isolé et $\Delta\mu$ le saut d'absorption mesuré à l'énergie du seuil.

L'énergie est ensuite convertie en nombre d'onde k du photoélectron :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}} \quad (3)$$

où m est la masse de l'électron, E_0 l'énergie d'ionisation, E l'énergie du photon incident et \hbar la constante de Planck.

Après ces deux étapes, le spectre d'absorption en énergie devient un spectre EXAFS dans l'espace des k (noté $\chi(k)$). Pour analyser les oscillations EXAFS en termes de coordination atomique, on utilise la transformée de Fourier. Celle-ci permet de convertir les données EXAFS, initialement exprimées en fonction de k , en fonction de la distance R entre deux atomes voisins (Figure 2-8).

Dans le cas de l'approximation dipolaire électrique et de la diffusion simple, les différentes contributions des atomes voisins du signal EXAFS peuvent être décrites dans « l'équation de l'EXAFS », dont l'expression simplifiée est écrite dans l'équation 4 [16] :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (4)$$

où $f_j(k)$ et $\delta_j(k)$ sont des termes liés à la diffusion du photoélectron émis dans le processus d'absorption par les atomes voisins de l'atome excité, N_j le nombre d'atomes voisins dans la j -ème sphère de coordination, σ_j le facteur de Debye-Waller qui traduit l'effet de désordre sur la

couche j et R_j qui est la distance moyenne entre l'atome absorbeur et la j -ème sphère de coordination. L'ajustement du signal EXAFS en utilisant cette équation permet ensuite de déterminer les paramètres de distance atome absorbeur- atomes voisins, de la nature et du nombre d'atomes voisins autour de l'atome absorbeur [3].

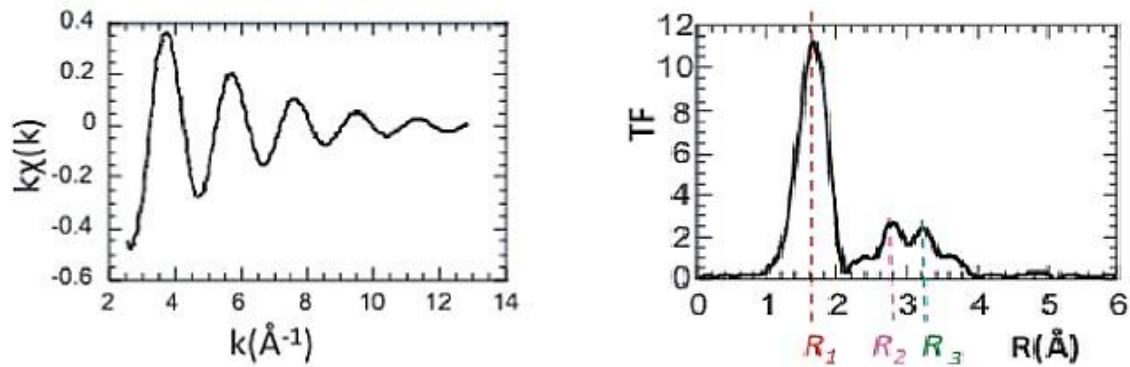


Figure 2-8 : Oscillations EXAFS (gauche) et module de la transformée de Fourier correspondant (droite). D'après la référence [3].

3. Mesures des spectres XAS : modes de détection

La radiation générée par un synchrotron est de nature polychromatique. Or, pour enregistrer un spectre d'absorption X dans la gamme d'énergie désirée, on doit avoir un faisceau incident monochromatique. C'est pour cette raison que les lignes de lumières sont équipées de monochromateurs, qui permettent de sélectionner l'énergie incidente des rayons X voulue. Un monochromateur est constitué d'un ou de deux cristaux. Ils sont fabriqués à partir de matériaux monocristallins comme le silicium ou le germanium. Le faisceau incident est diffracté sur le cristal et la longueur d'onde du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (relation 5) :

$$N\lambda = 2d \sin\theta \quad (5)$$

où d est la distance entre les plans réticulaires du cristal parallèles à sa surface, θ l'angle défini entre le faisceau incident et la surface du cristal, λ la longueur d'onde du faisceau diffracté et N un nombre entier [4]. Les cristaux de monochromateurs les plus utilisés sont les cristaux de silicium Si (111) et Si (311). Ils donnent une assez bonne résolution en énergie. Dans le cas d'un monochromateur à double cristaux, le faisceau sortant est parallèle au faisceau incident [1]. Après que le faisceau incident ait traversé le monochromateur, l'intensité I_0 du signal est mesurée. Le faisceau interagit ensuite avec l'échantillon et le signal d'absorption peut être

mesuré de différentes manières. La détection par transmission et par rendement d'électron sont exposées brièvement dans cette section, la fluorescence fera l'objet de la section suivante.

3.1 Transmission

Dans le mode de détection par transmission, l'intensité I_0 est mesurée dans une première chambre d'ionisation, qui est placée après le monochromateur. Ensuite, le faisceau interagit avec l'échantillon et l'intensité I , mesurée après celui-ci, est mesurée via une seconde chambre d'ionisation. Un des avantages de la détection par transmission est de mesurer directement la section efficace d'absorption absolue [1]. En revanche, comme limitation, elle nécessite d'avoir des échantillons homogènes et ne présentant pas de trop faibles concentrations de l'atome absorbeur. Pour des échantillons pas homogènes ou avec de très faibles concentrations de l'élément absorbeur, la détection par fluorescence est préférable [16].

3.2 Rendement d'électron

Avec la méthode de détection à rendement d'électrons (Total Electron Yield, TEY), le signal détecté provient de tous les électrons émergeant de la surface de l'échantillon, indépendamment de leur énergie. Cette méthode de détection est plus utilisée dans la région des rayons X mous, lorsque le phénomène de relaxation Auger est plus important que le phénomène de fluorescence, pour tout type d'échantillons solides qu'ils soient dilués ou concentrés [4].

4. Spectroscopie d'émission de rayons X (XES) : Fluorescence

4.1 Principe et nomenclature des raies de fluorescence

La spectroscopie d'émission de rayons X (XES) ou de fluorescence est la conséquence du phénomène d'absorption de rayons X et elle est référencée comme une spectroscopie de second ordre. En spectroscopie XES, le trou de cœur qui a été créé lors du phénomène d'absorption X, est rempli par un électron issu d'une couche électronique supérieure à celle du trou de cœur initial. Ce processus de désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon X, et c'est ce signal de fluorescence qui est enregistré [18]. Les photons X émis sont répertoriés à partir des raies de fluorescence [19]. La nomenclature des raies de fluorescence dépend du niveau électronique de l'électron qui remplit le trou de cœur. Ainsi, si l'électron qui remplit le trou de cœur $1s$ provient d'un niveau $2p_{3/2}$ ou $2p_{1/2}$, les raies de fluorescence se nomment

respectivement K_{α_1} et K_{α_2} . Si l'électron provient d'un niveau $3p_{3/2}$ ou $3p_{1/2}$, les raies de fluorescence se nomment K_{β_1} et K_{β_3} . Les raies $K_{\beta_{2,5}}$ et $K_{\beta''}$ désignent les niveaux de valence (niveaux 4p, seuils $N_{2,3}$). La Figure 2-9 présente la nomenclature de ces différentes raies de fluorescence en fonction des différents seuils d'absorption [20].

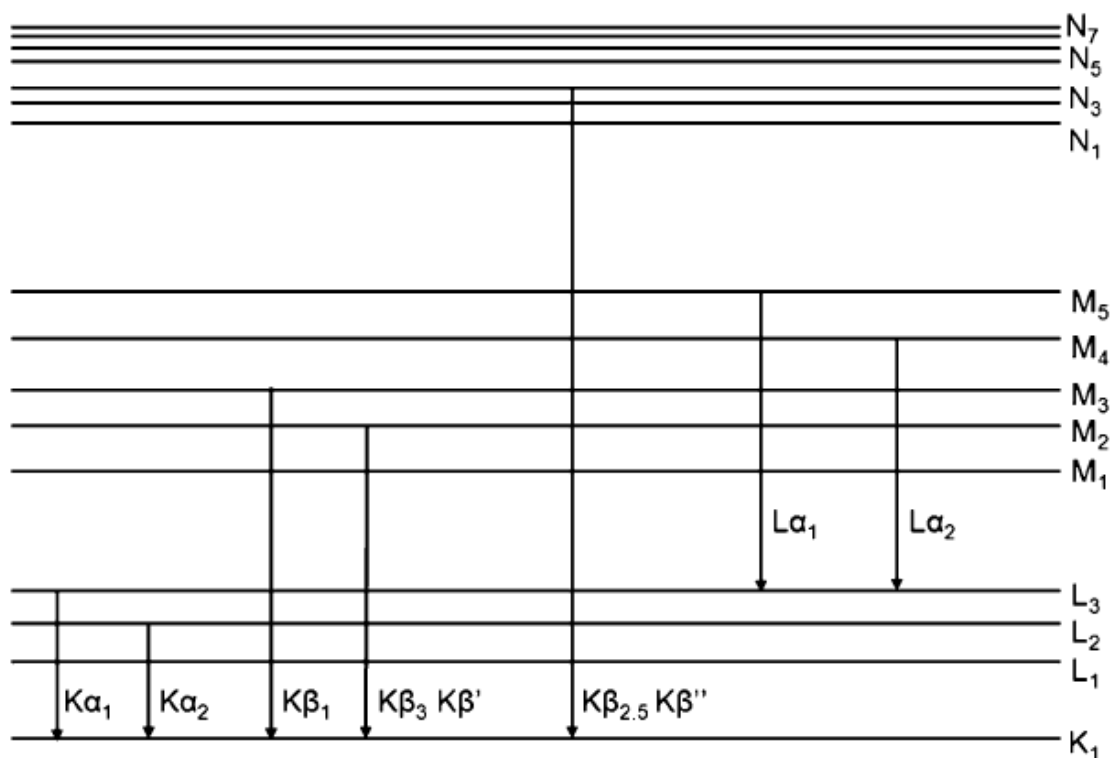


Figure 2-9 : Nomenclature des raies de fluorescence en fonction des différents seuils d'absorption [20].

4.2 Sensibilité chimique des raies de fluorescence K_{α}

L'intensité de ces différentes raies de fluorescence n'est cependant pas la même pour toutes. En ce qui concerne les métaux de transition 3d, les raies de fluorescence les plus intenses sont les raies K_{α_1} et K_{α_2} . Elles sont 8 fois plus intenses que les raies K_{β} . Elles présentent une séparation distincte des raies K_{α_1} et K_{α_2} sur les spectres d'émission. Ceci est dû au fort couplage spin-orbite des niveaux 2p, permettant ainsi la séparation des niveaux d'énergie des orbitales 2p. Cependant, les interactions entre les niveaux 2p et les niveaux de valence sont plus faibles que les interactions qu'il y a entre les niveaux 3p et les niveaux de valence. Les raies K_{α} sont donc des outils moins puissants que les raies K_{β} pour caractériser la structure électronique des électrons de valence pour les métaux de transition 3d [20]. La Figure 2-10 montre les spectres d'émission des raies K_{α_1} et K_{α_2} des composés $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ et Fe_2O_3 . Les structures

sont beaucoup moins prononcées si on les compare avec les spectres d'émission des raies principales K_{β} [21].

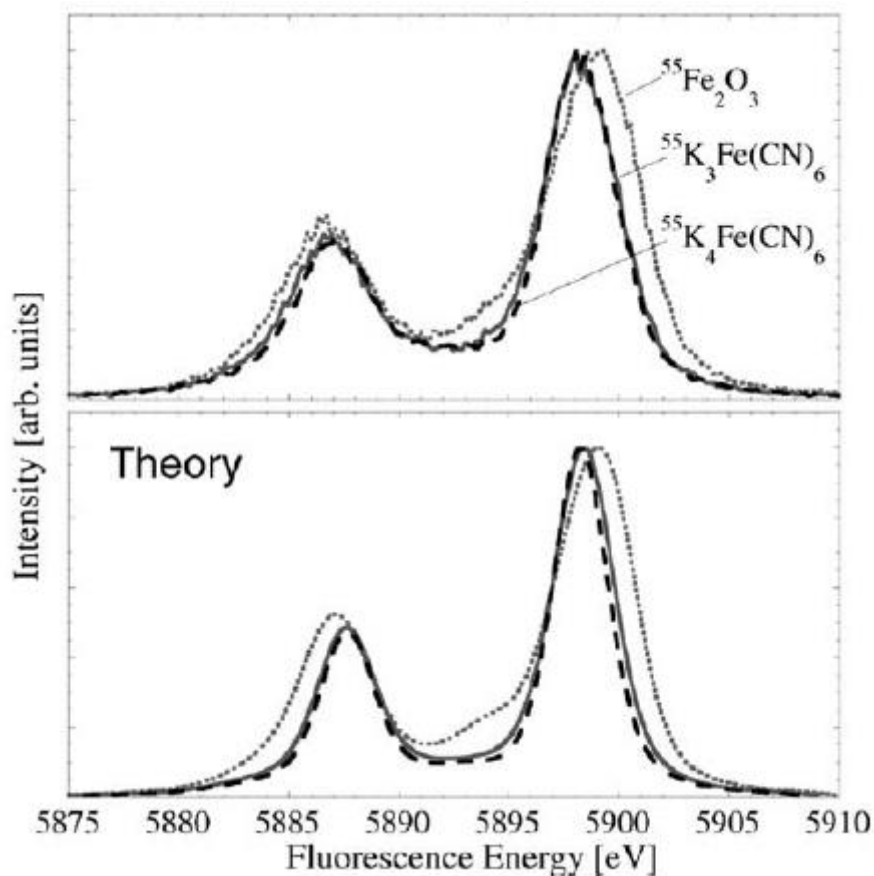


Figure 2-10 : Spectres d'émission des raies K_{α_1} et K_{α_2} des composés Fe_2O_3 , $K_3Fe(CN)_6$ et $K_4Fe(CN)_6$ avec les spectres d'émission calculés correspondants [21].

4.3 Sensibilité chimique des raies de fluorescence K_{β}

Sur les spectres d'émission des raies principales K_{β} , les raies K_{β_1} et K_{β_3} apparaissent ensemble sans aucune distinction et sont notées $K_{\beta_{1,3}}$. Cela s'explique par le fait que le couplage spin-orbite des niveaux 3p n'est pas assez important pour séparer les différents niveaux d'énergie des orbitales 3p, et par conséquent de permettre la distinction des raies K_{β_1} et K_{β_3} sur les spectres d'émission. Les spectres d'émission des raies K_{β} montrent des structures asymétriques qui dépendent du métal de transition considéré et de différents types de ligands. Une autre structure est également présente sur les spectres d'émissions des raies K_{β} : la raie $K_{\beta'}$, qui est due aux interactions d'échange entre les niveaux 3p et 3d dans les métaux de transitions 3d. La Figure 2-11 présente les spectres d'émission des raies K_{β} des composés Fe_2O_3 , $K_4Fe(CN)_6$ et $K_3Fe(CN)_6$ [21]. Dans le cas de $K_3Fe(CN)_6$, la raie $K_{\beta'}$ n'est pas observée. Ceci s'explique par le fait que les électrons de valence ont une configuration bas-spin et que par

conséquent, les interactions d'échange entre les niveaux 3p et 3d sont beaucoup plus faibles. En revanche, la raie $K\beta'$ est observée pour Fe_2O_3 comme les interactions d'échange entre les niveaux 3p et 3d sont plus importantes. Ainsi, la structure des spectres d'émission des raies principales $K\beta$ est sensible au degré d'oxydation et à la configuration de spin du métal (voir Figure 2-11) [21].

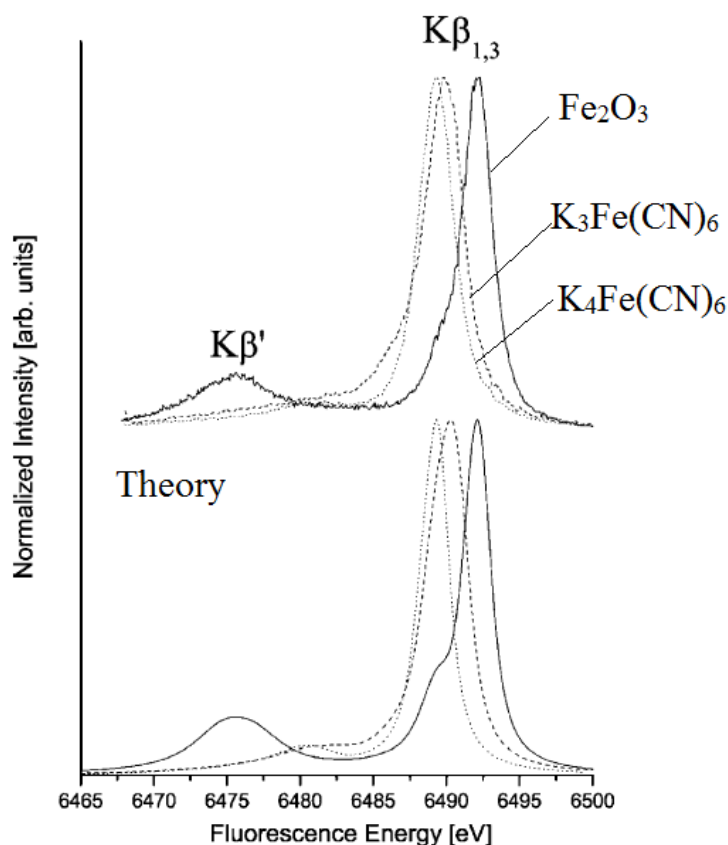


Figure 2-11 : Spectres d'émission des raies $K\beta_{1,3}$ et $K\beta'$ des composés Fe_2O_3 , $K_3Fe(CN)_6$ et $K_4Fe(CN)_6$ avec les spectres d'émission calculés correspondants [21].

4.4 Raies satellites de la raie de fluorescence $K\beta$

En ce qui concerne les transitions des raies satellites de la $K\beta$ (raies $K\beta_{2,5}$ et $K\beta''$), elles sont sensibles à la structure électronique et à la coordinence locale d'un élément considéré. Lorsque l'on mesure ces signaux, cette méthode est appelée valence to core XES. Cependant, les raies satellites de la $K\beta$ sont très peu intenses (environ 100 fois plus faibles que les raies de fluorescence de la $K\alpha$) et leurs mesures représentent un défi expérimental [20]. Les raies $K\beta_{2,5}$ et $K\beta''$ donnent des informations sur les transitions à partir des niveaux 4p du métal ou à partir des niveaux des orbitales de valence des ligands vers le niveau 1s du métal [21]. Elles contiennent donc des informations sur les différents types de ligands et par conséquent, des informations sur la liaison chimique [18].

4.5 Instrumentation de la spectroscopie XES

La spectroscopie XES requiert un spectromètre capable d'analyser les rayons X émis qui se propagent dans toutes les directions. Le composant principal d'un spectromètre d'émission est le cristal analyseur de Bragg qui permet de sélectionner les énergies des différentes transitions de désexcitation venant du signal de fluorescence, et de réfléchir ces signaux vers un détecteur de photons. Le cristal analyseur peut être répertorié en deux catégories : les analyseurs sphériques et les analyseurs cylindriques. Dans le cas d'un analyseur sphérique, il est placé dans une géométrie de Rowland et fournit un rayonnement monochromatique (voir Figure 2-12 gauche). Le spectre est enregistré en changeant à la fois l'angle de l'analyseur et la position du détecteur. Pour enregistrer un spectre XES, l'analyseur scanne les différentes énergies d'émissions [22].

L'analyseur cylindrique, est, quant à lui positionné dans la géométrie de Von Hamos et il fournit un rayonnement polychromatique (voir Figure 2-12 droite). Sa fonction est de disperser les rayons X avec différentes énergies qui sont collectés ensuite avec un détecteur PSD (Position Sensitive Detector). Le spectre est directement enregistré sur le détecteur PSD. Les analyseurs cylindriques ont plusieurs avantages tels que l'immobilité de l'analyseur et du détecteur PSD, une meilleure résolution en énergie et l'ensemble est enregistré en une seule fois. [18].

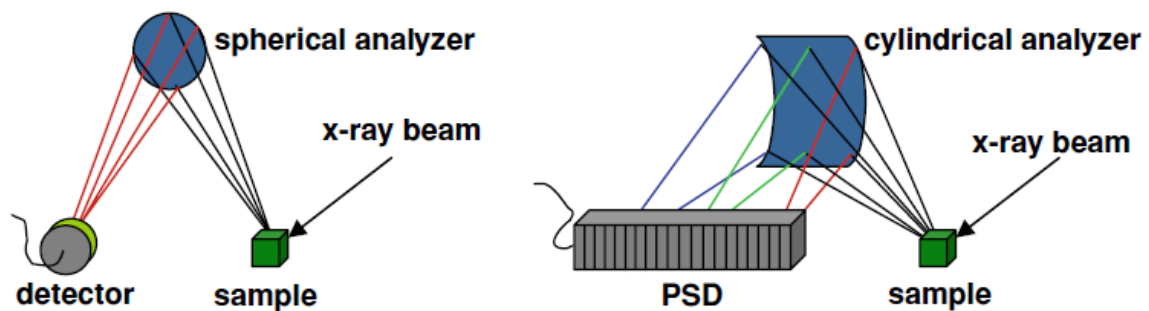


Figure 2-12 : Schémas des analyseurs XES : analyseur sphérique dans une géométrie de Rowland (gauche) et analyseur cylindrique dans une géométrie de Von Hamos (droite) [18].

La plupart des spectromètres XES sont installés dans une géométrie de Rowland (voir Figure 2-13), où idéalement le signal de fluorescence est collecté sur le cristal analyseur sous le même angle de Bragg. L'angle solide d'acceptance est ainsi déterminé par la taille et le rayon de courbure de chaque cristal analyseur multiplié par le nombre de cristaux analyseurs. Le spectromètre est scanné en énergie en changeant simultanément les angles de Bragg de tous les cristaux analyseurs. Dans cette configuration d'optique, la résolution en énergie est plutôt limitée par la courbure des cristaux et par d'autres paramètres géométriques. Lors d'une

expérience en spectroscopie XES, l'énergie d'émission requise, la résolution en énergie, la réflexion de Bragg et l'intervalle de scan en énergie varient. Ces paramètres déterminent ainsi la configuration du spectromètre avec le type de cristal de Bragg, leur taille, leur nombre et leur rayon de courbure. Les nouveaux spectromètres XES construits aujourd'hui sur les lignes de lumières des différents synchrotrons sont construits de manière à ce que ces paramètres puissent être changés dans un temps raisonnable pendant une expérience où plusieurs domaines d'énergie d'émission sont utilisés [18].

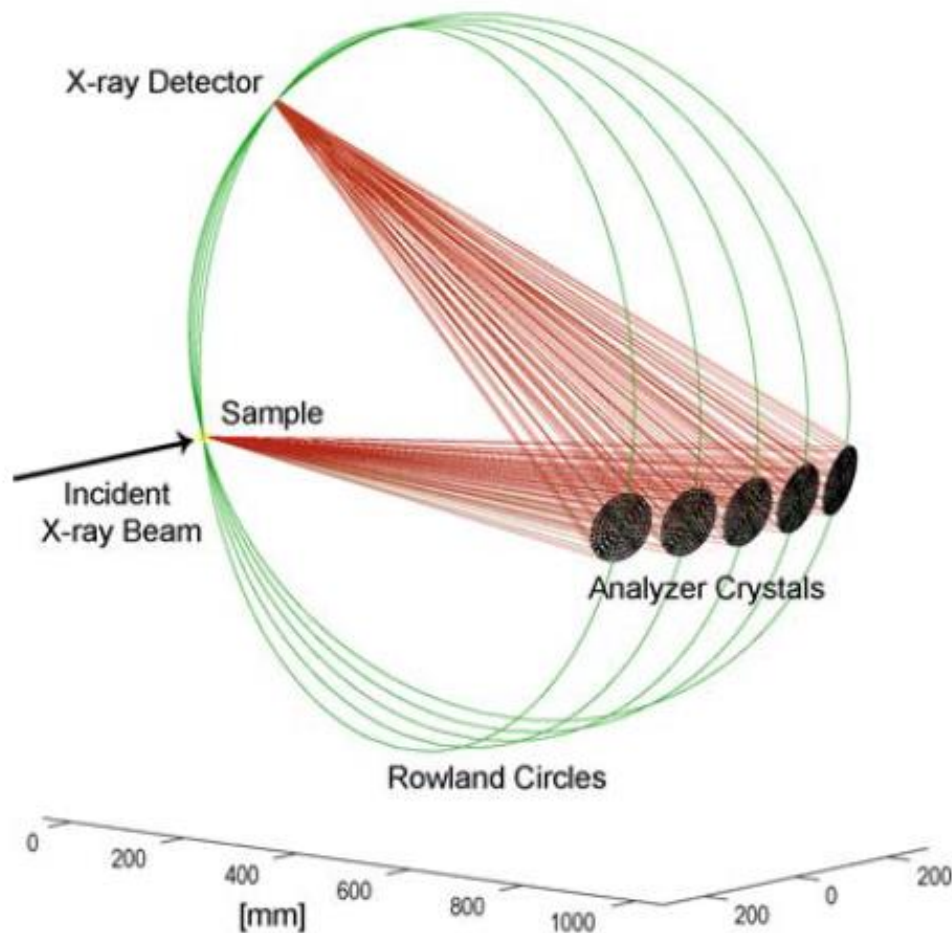


Figure 2-13 : Schéma d'un spectromètre XES configuré dans la géométrie de Rowland avec plusieurs cristaux analyseurs [18].

5. Spectroscopie d'absorption X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS)

Dans une expérience XAS classique, on enregistre le signal des photons transmis ou des photons émis lors d'une transition de désexcitation tout en scannant une gamme d'énergie incidente. En effet, l'intensité du signal de fluorescence est proportionnelle à l'intensité du

signal d'absorption X. Ceci permet donc d'enregistrer un spectre XAS tout en détectant le signal de fluorescence [23]. Cependant, certains artefacts peuvent apparaître sur le spectre en raison du phénomène d'auto-absorption, où les photons émis sont réabsorbés [23]. Néanmoins ce mode de détection permet d'acquérir des spectres de haute résolution par rapport à un mode de détection en transmission. Cette technique a été employée pour la première fois par Hämäläinen *et al* [24] en 1991. Les auteurs ont mesuré une série de spectres d'absorption au seuil L_3 du dysprosium à partir de la raie de fluorescence L_{α_1} , et les spectres obtenus ont montré une meilleure résolution. Cependant, il existe une limite à la résolution en énergie, qui n'est pas instrumentale, mais qui est liée à la largeur du temps de vie du trou de cœur [20].

Pour obtenir des spectres hautement résolus, on sélectionne une seule transition de désexcitation dans le signal de fluorescence, en ayant une largeur de résolution instrumentale en énergie de l'ordre ou en dessous de la largeur de la durée de vie du trou de cœur [19]. Cette méthode s'appelle spectroscopie d'absorption hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS). Si l'énergie du photon incident est autour de l'énergie du cœur de l'élément sondé (région du préseuil du spectre XAS), des phénomènes de résonances peuvent être observés dans ce canal de désexcitation. Ces phénomènes sont à la base de la spectroscopie de diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) [23], qui est détaillée dans la section 7.

Pour enregistrer un spectre HERPFD-XAS, le spectromètre utilisé est le même que pour la spectroscopie XES (voir section 4.5). L'intensité d'une seule transition de désexcitation est sélectionnée via le cristal analyseur. En règle générale, le maximum d'intensité de la raie de fluorescence K_{α} ou de la K_{β} est utilisé pour enregistrer les spectres HERPFD-XAS. Cette valeur d'énergie d'émission est fixe, tandis que le monochromateur scanne le domaine d'énergie incidente [22].

La résolution d'un spectre HERPFD-XAS dépend de la durée de vie de l'état intermédiaire (Γ_{INT}) obtenu suite à la transition d'un électron de cœur vers les états non occupés, et de l'état final (Γ_{FIN}), obtenu après désexcitation [25]. La largeur spectrale mesurée sur un spectre HERPFD-XAS va donc dépendre à la fois de la largeur du trou de cœur de l'état intermédiaire (trou de cœur $1s$ pour un seuil K) et l'état final (trou de cœur $2p$ pour une détection en raie de fluorescence K_{α}) et peut être donnée par la relation (6) [23] [25], ce qui explique la meilleure résolution des spectres XAS en utilisant la détection par fluorescence partielle :

$$\Gamma_{APP} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\Gamma_{int}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Gamma_{fin}}\right)^2}} \quad (6)$$

La Figure 2-14 montre les spectres XAS classiques et HERPFD-XAS du ferrocène [22]. On remarque que les structures du pré pic et du seuil sont plus accentuées pour le spectre HERPFD-XAS. En effet, le préseuil a une intensité plus forte et le seuil montre un épaulement plus marqué. Lorsque l'on compare avec le spectre XAS classique, ces détails ne sont pas visibles.

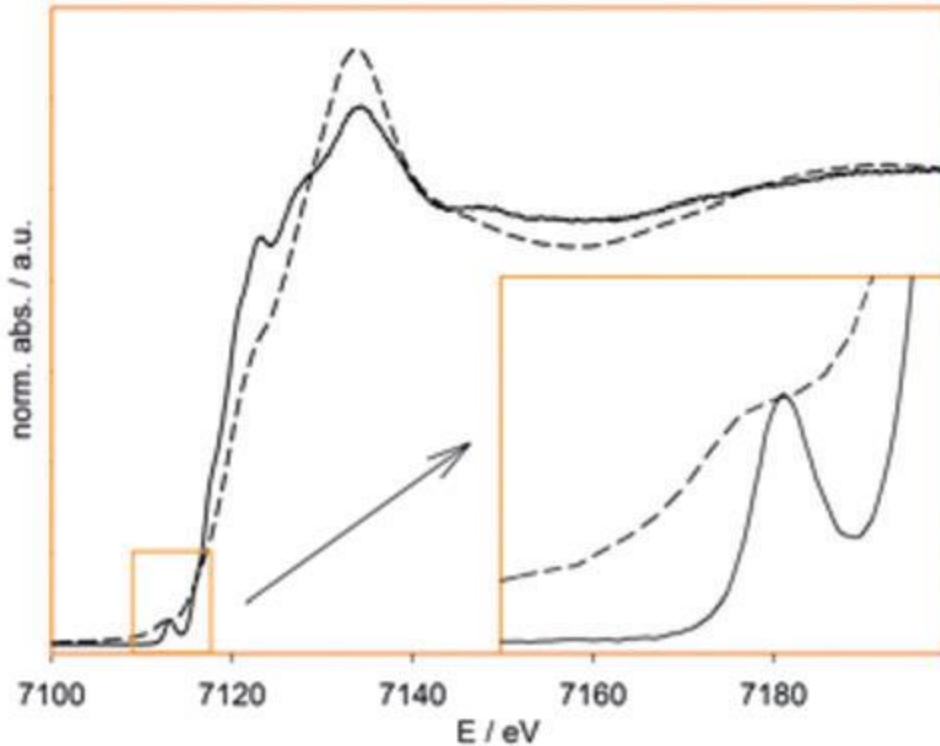


Figure 2-14 : Spectre HERPFD-XAS (ligne solide) enregistré à partir de la raie de fluorescence $K\beta$ et spectre XAS classique (en pointillés) du ferrocène [22].

La spectroscopie HERPFD-XAS a été utilisée en catalyse hétérogène lors d'études d'activation de catalyseurs *in situ*. Un exemple est donné dans les travaux de Heijboer *et al* [26]. Les auteurs ont suivi par spectroscopie HERFD-XAS à partir de la raie fluorescence $K\beta$, l'activation de catalyseur de type fer sur zéolithe (FeZSM-5). Les spectres d'absorption ont montré des changements de structures plus prononcés au niveau du préseuil. La Figure 2-15 montre les préseuils des spectres d'absorption respectivement à 25°C et 350°C sous flux de dioxygène (proportion à 7,7 % dans l'hélium) pour la forme protonée du catalyseur FeZSM-5 préparé par voie hydrothermale et pour le catalyseur FeZSM-5 préparé par dépôt chimique en phase vapeur. Grâce à ces évolutions, des informations sur la structure électronique et sur la symétrie locale du fer ont pu être élucidées. Ainsi, pour les deux catalyseurs étudiés, le spectre mesuré à 350°C sous flux de dioxygène montre un prépic plus intense que celui mesuré à 25°C.

Les auteurs expliquent que, pour la forme protonée du catalyseur FeZSM-5, le prépic intense est une signature du fer en coordinence tétraédrique, alors que pour le catalyseur FeZSM-5 préparé par dépôt chimique en phase vapeur, le prépic intense indique que le fer est dans une symétrie d'un octaèdre distordu à 350°C. Ces travaux ont également rendu possible une quantification précise des différentes espèces du fer, qui sont actives lors du traitement d'activation.

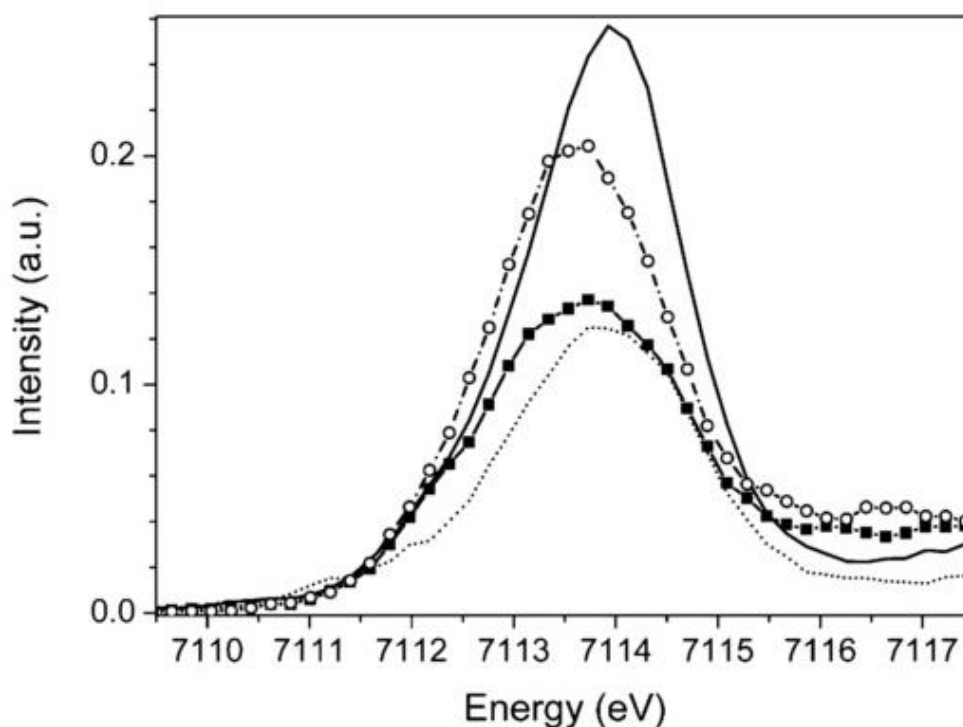


Figure 2-15 : Zoom sur le préseuil des spectres HERPFD-XAS au seuil K du Fer, enregistrés à partir de la raie de fluorescence K_{β} sous flux de O_2 (proportion à 7,7% dans l'hélium), pour le catalyseur FeZSM-5 : Forme protonée préparé par voie hydrothermale à 25°C (ligne en pointillée) et à 350°C (ligne solide), catalyseur préparé par dépôt chimique en phase vapeur à 25°C (ligne avec les carrés) et à 350°C (ligne avec les cercles blancs). D'après la référence [26].

6. « Site sélective » HERPFD-XAS

La sensibilité chimique de la raie de fluorescence $K_{\beta_{1,3}}$ peut être exploitée afin d'enregistrer des spectres « site sélective » HERPFD XAS. Il s'agit de calibrer l'énergie de l'analyseur sur une énergie de fluorescence spécifique et d'enregistrer ensuite un spectre d'absorption en détectant le signal de fluorescence à cette énergie d'émission. Un des premiers exemples d'utilisation de cette technique de site sélective-XAS a été réalisé avec l'étude du bleu de Prusse [27]. Le bleu de Prusse est un composé à valence mixte où le fer possède deux degrés d'oxydation +II et +III dans des configurations électroniques bas-spin et haut-spin. Le spectre

d'émission à partir des raies de fluorescence K_{β} du bleu de Prusse est présenté dans la Figure 2-16 avec deux autres composés de références (Fe_2O_3 et $K_4Fe(CN)_6$) où le fer se trouve en configurations haut-spin (HS) et bas-spin (BS). En enregistrant un spectre d'absorption à une énergie d'émission précise, il est possible d'obtenir un spectre d'absorption pur des espèces haut-spin et bas-spin du bleu de Prusse. La meilleure sélectivité a été obtenue en calibrant le spectromètre sur les énergies d'émission qui sont indiquées par les flèches sur la Figure 2-16. Cependant, les spectres d'absorption ainsi enregistrés ne sont pas les spectres « purs » des espèces, car les signaux des raies de fluorescence de la K_{β} des sites HS et BS se recouvrent. Le spectre expérimental enregistré possède les contributions des différentes espèces. Il est décrit comme une combinaison linéaire de la forme (relation 7) :

$$S_i^{exp} = c_i^{BS} S^{BS} + c_i^{HS} S^{HS} \quad (7)$$

où S^{BS} et S^{HS} représentent les spectres « purs » des configuration bas-spin et haut-spin, c_i^{BS} et c_i^{HS} la concentration des espèces respectivement en configuration bas-spin et haut-spin. Afin d'extraire les spectres d'absorption « purs » de ces différentes espèces, il est nécessaire d'enregistrer au moins deux spectres à deux énergies d'émission différentes. L'expression mathématique des deux spectres expérimentaux donne un système d'équation à deux inconnues (où les inconnues sont les spectres d'absorption purs de chaque espèce) qu'il faut résoudre. Après résolution de ce système d'équation, on obtient l'expression des spectres d'absorption purs pour chaque espèce [28]. Nous reprendrons en détail cette procédure d'extraction des spectres dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit de thèse.

Cette technique peut s'appliquer à divers types de composés présentant de sites ayant des configurations de spin différentes ou des valences différentes, afin d'extraire le signal XAS pur d'un site donné. Une des limitations est la séparation insuffisante des raies de fluorescence de la K_{β} des différents sites. Un domaine d'application potentiel de cette technique est la catalyse hétérogène, où par exemple les déplacements des raies K_{β} entre la forme métal et la forme oxydée du catalyseur sont bien distinctes, permettant ainsi d'obtenir les spectres purs des différents sites de surface du catalyseur, lors de l'étape d'activation ou de la réaction catalytique.

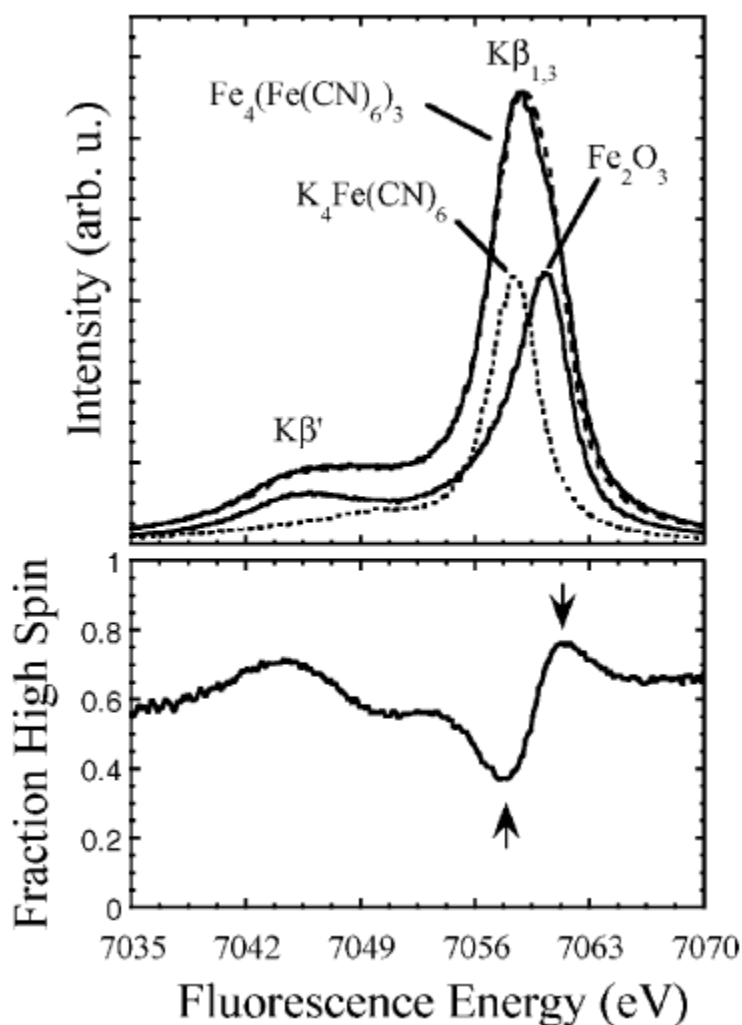


Figure 2-16 : Haut : Spectres d'émission issu des raies $\text{K}\beta$ du bleu de Prusse ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) avec les deux composés de références (Fe_2O_3 et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Bas : Estimation de la fraction en configuration haut-spin dans le bleu de Prusse en utilisant les références Fe_2O_3 et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Les flèches indiquent l'énergie de fluorescence à laquelle les spectres d'absorption ont été enregistrés [27].

7. Spectroscopie de diffusion inélastique résonnante de rayons X (RIXS)

7.1 Généralités sur le RIXS 1s2p et 1s3p

Lors de son développement dans les années 1990, la spectroscopie RIXS a surtout été employée pour l'étude de la structure électronique des oxydes de métaux de transition et des terres rares, des matériaux semi-conducteurs, isolants et des matériaux fortement corrélés [2]. Elle est également utilisée dans divers domaines tel que la chimie de coordination, protéines, géoscience, batteries, piles à combustibles, catalyse homogène et hétérogène... [29].

La spectroscopie RIXS 1s2p est une spectroscopie de photon entrant/photon sortant (photon-in photon-out spectroscopy) dans laquelle les phénomènes d'absorption et d'émission sont

combinés. Le principe du RIXS 1s2p est présenté dans la Figure 2-17. C'est un processus en deux étapes. Dans un premier temps, sous l'effet d'un photon incident, un électron de cœur 1s est excité vers plusieurs états intermédiaires donnant lieu à une configuration électronique de type $1s^1 2p^6 3d^{n+1}$. Puis s'ensuit un phénomène d'émission, où le remplissage de la couche électronique de l'électron de cœur 1s se fait par un électron 2p, donnant lieu à un état final de configuration $1s^2 2p^5 3d^{n+1}$. Pour le RIXS 1s2p l'énergie du photon incident est avant le seuil d'absorption (région du préseuil du spectre XAS au seuil K) [30].

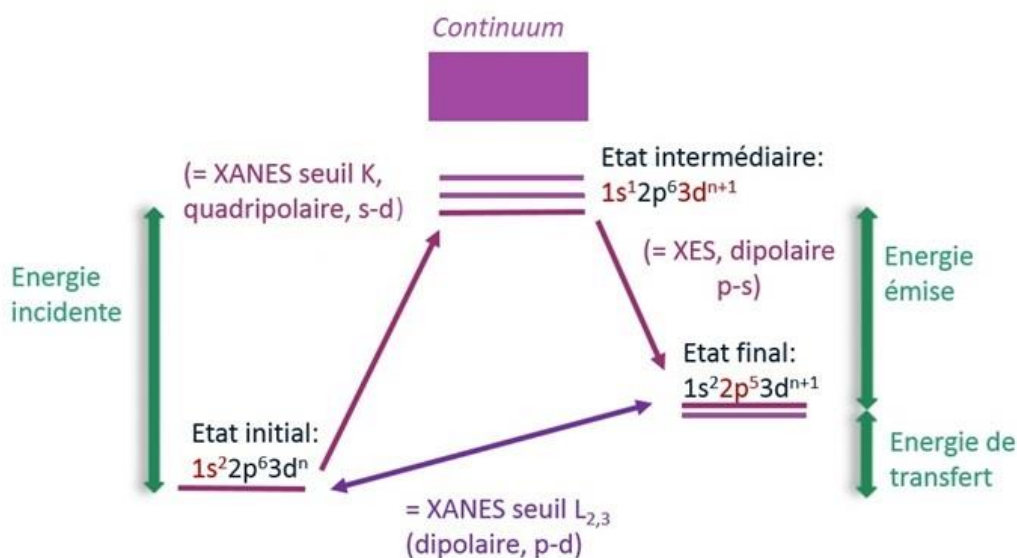


Figure 2-17 : Principe de la spectroscopie RIXS 1s2p. Schéma adapté d'après la référence [21].

La transition observée entre l'état initial ($1s^2 2p^6 3d^n$) et l'état intermédiaire ($1s^1 2p^6 3d^{n+1}$) est celle que l'on observe pour un spectre XANES au seuil K. Entre l'état intermédiaire et l'état final, on a un spectre de fluorescence à partir des raies K_α . Lorsque l'on observe la différence entre les configurations de l'état initial ($1s^2 2p^6 3d^n$) et de l'état final ($1s^2 2p^5 3d^{n+1}$), on retrouve la transition issue d'un spectre XANES au seuil $L_{2,3}$. Ce spectre est reconstruit de manière indirecte et un des avantages du RIXS 1s2p est d'avoir les mêmes informations sur la structure électronique (comme la valeur de $10Dq$, la symétrie de l'atome absorbeur, le couplage spin-orbite...), en utilisant les rayons X durs [21]. Ces paramètres sont expliqués en détail dans le chapitre 3. Comme on l'a vu plus haut dans ce chapitre, ces informations sont obtenues par la spectroscopie XAS au seuil $L_{2,3}$.

Au lieu de détecter les raies d'émissions K_α on peut enregistrer les raies K_β . L'état intermédiaire est le même et Les états finaux ont alors une configuration de type $1s^2 3p^5 3d^{n+1}$. Le processus du RIXS se déroule de la même façon que précédemment et se nomme RIXS

1s3p. Les spectres ainsi reconstruits en faisant la différence entre les configurations des états finaux et initiaux, donne un accès aux mêmes informations obtenues par spectroscopie XAS au seuil $M_{2,3}$. Les états finaux 3p sont dominés par les interactions d'échanges qu'il y a entre les niveaux 3p et 3d, contrairement aux états finaux 2p qui sont plus sensibles au couplage spin-orbite [31].

Le processus du RIXS peut être décrit comme une diffusion inélastique du photon incident au niveau de l'atome du métal de transition 3d et, est théoriquement décrit par la formule de Kramers-Heisenberg (équation 8) [30] :

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|T_2|n\rangle \langle n|T_1|g\rangle}{E_g - E_n + \Omega - i\Gamma_k/2} \right|^2 \times \frac{\Gamma_f/2\pi}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \Gamma_f^2/4} \quad (8)$$

où $F(\Omega, \omega)$ désigne l'amplitude de diffusion du signal RIXS en fonction de l'énergie incidente Ω et de l'énergie émise ω ; $|n\rangle$ est l'état intermédiaire, $|g\rangle$ est l'état initial, $|f\rangle$ est l'état final avec leurs énergies respectives E_n , E_g et E_f ; T_1 et T_2 désignent respectivement les opérateurs de transition quadripolaire et dipolaire; et Γ_k , Γ_f sont les largeurs de la durée de vie des trous de cœurs respectivement pour les états intermédiaires et pour l'état final.

L'acquisition des cartes RIXS 1s2p se réalise en faisant varier à la fois l'énergie incidente et autour du seuil d'absorption (région du préseuil). Pour chaque valeur d'énergie incidente, un spectre de fluorescence (émission) est enregistré à partir des raies de fluorescence K_α . Les données RIXS se présentent alors sous la forme d'une carte en deux dimensions. Lors de l'enregistrement, la carte RIXS se présente en fonction de l'énergie émise et de l'énergie incidente. Quand on réalise la différence entre l'énergie incidente et l'énergie émise, on obtient l'énergie de transfert ($\Omega - \omega$). La carte RIXS reconstruite est appelée carte en énergie de transfert (voir Figure 2-18 [21]).

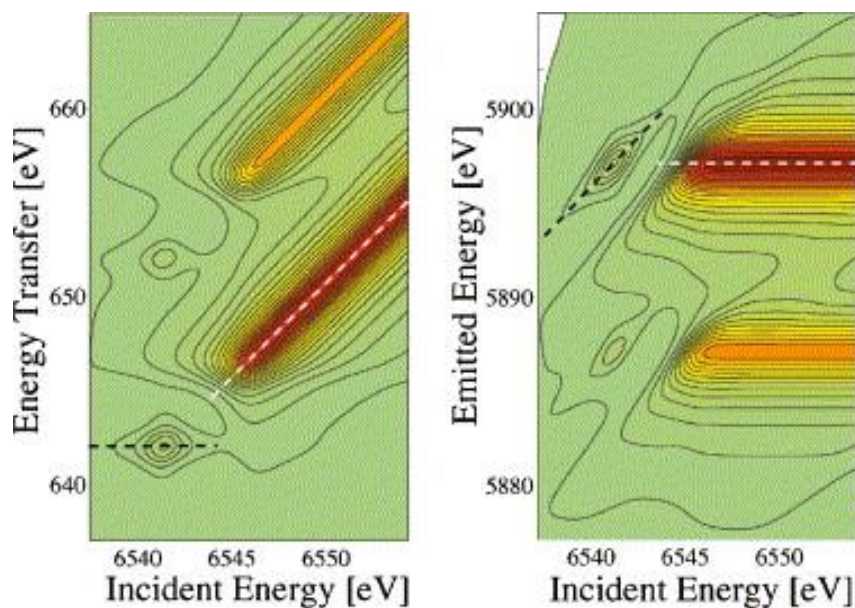


Figure 2-18 : Cartes RIXS 2D d'un modèle théorique en énergie de transfert (gauche) et en énergie émise (droite). Les longues tâches continues désignent des excitations vers la montée du seuil [21].

Différents types de spectres peuvent être obtenus à partir des cartes RIXS en réalisant des coupes : horizontales, verticales et diagonales. La Figure 2-19 présente une carte RIXS théorique en énergie de transfert avec les différentes coupes qui donnent différents spectres [21].

Une coupe horizontale (constant energy transfert, CET) correspond à un spectre d'absorption au seuil K (zone du préseuil). La particularité de ce spectre est que les mêmes états finaux sont sondés et la largeur de la durée de vie du trou de cœur provient de l'état 1s (Γ_k) [21]. Une coupe verticale (constant incident energy, CIE) se rapporte au XANES au seuil $L_{2,3}$ reconstruit dans le cas du RIXS 1s2p. La largeur de la durée de vie du trou de cœur provient de l'état 2p dans le cas du RIXS 1s2p, ou de l'état 3p dans le cas du RIXS 1s3p ($\Gamma_{L,M}$) [21]. La coupe diagonale (constant emission energy, CEE) fait référence au spectre XANES au seuil K en haute résolution (HERPFD XAS). La largeur de la durée de vie du trou de cœur provient des états 1s et 2p (cf. équation 6). Cependant, ce spectre est juste une partie d'un spectre XANES en haute résolution (HERPFD-XAS) au niveau du préseuil. En effet, le spectre issu de la coupe diagonale, présente des caractéristiques supplémentaires dans la région du préseuil à cause des effets d'interférences qu'il y a entre les phénomènes d'absorption et d'émission dans le processus du RIXS [32].

Sur la Figure 2-19, nous observons deux tâches (appelées également résonances) distinctes situées respectivement à 6542 et à 6544 eV sur la carte RIXS théorique. Le spectre CET (coupe horizontale) est le résultat d'une intégration réalisée sur l'ensemble des valeurs de l'énergie de

transfert. Il est représenté en fonction de l'énergie incidente et est composé de deux pics à 6542 et 6544 eV. Le spectre CIE (coupe verticale) est le résultat d'une intégration réalisée sur l'ensemble des valeurs de l'énergie incidente. Il est représenté en fonction de l'énergie de transfert et est composé de trois pics, situés respectivement à 640 eV, 641 eV et 642 eV. Le pic observé à 641 eV résulte d'une interaction entre les états finaux. Le spectre CEE (coupe diagonale) est lui aussi composé de trois pics à 6542 eV, 6543 eV et 6544 eV. Comme le spectre CIE, le pic situé à 6543 eV, provient d'une interaction entre les états finaux et non pas d'une résonance, puisque nous n'observons pas une troisième tâche sur la carte RIXS [21].

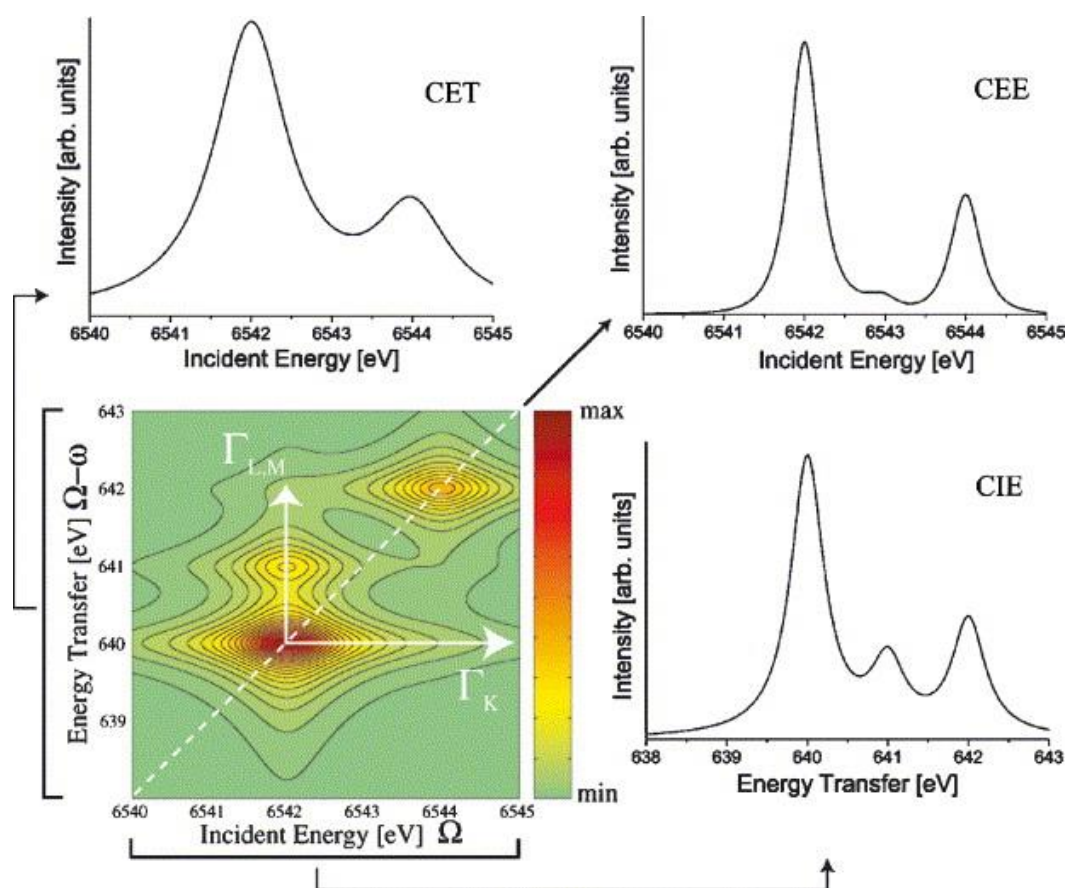


Figure 2-19 : Carte RIXS théorique en énergie de transfert avec les différentes coupes : coupe horizontale (constant energy transfert, CET), coupe verticale (constant incident energy, CIE) et coupe diagonale (constant emission energy, CEE) [21].

En résumé, le RIXS 1s2p permet d'avoir des structures spectrales plus détaillées dans la zone du préseuil d'un spectre XANES au seuil K. C'est une technique qui utilise les rayons X durs et qui nous donne des informations sur la structure électronique, qui est conventionnellement accessible par spectroscopie d'absorption X au seuil $L_{2,3}$ [18].

Dans cette thèse, on s'intéresse en particulier aux cartes RIXS 1s2p en énergie de transfert comme les coupes verticales sont reliées aux informations données par le XANES au seuil L_{2,3} reconstruit. L'analyse et l'exploitation des cartes RIXS en détail sont présentées dans le chapitre 3 sur les composés de références à base de cobalt.

7.2 Instrumentation

L'instrumentation pour la spectroscopie RIXS est la même que pour la spectroscopie XES qui a été exposée dans la section 4.5. La description et l'instrumentation détaillées de la ligne de lumière GALAXIES, où ont été effectuées les analyses HERPFD-XAS ainsi que les analyses RIXS sont présentées dans les sections suivantes.

7.3 Utilisation de la spectroscopie RIXS dans la littérature

Dans les années 2000, la spectroscopie RIXS commence à être appliquée pour caractériser des complexes de coordination, où le métal de transition se trouve dans différents degrés d'oxydation, différentes géométries et différents états de spin. En 2005, une série de composé à base de fer a été étudiée avec la spectroscopie RIXS 1s2p dans les travaux de De Groot *et al* [30]. Les auteurs montrent surtout la sensibilité de la spectroscopie RIXS 1s2p à la structure électronique du système, quel que soit son degré d'oxydation, son état de spin et sa coordinence, en combinant les données RIXS expérimentales avec la simulation des cartes RIXS.

La Figure 2-20 présente les cartes RIXS 1s2p expérimentales et calculées des composés FeAl₂O₄ et FePO₄. Dans le composé FeAl₂O₄, le fer a le degré d'oxydation +II dans une symétrie octaédrique, alors que dans le composé FePO₄, le fer possède le degré d'oxydation +III dans une coordinence tétraédrique. On remarque que les cartes RIXS expérimentales ont des évolutions différentes suivant l'état d'oxydation et la coordinence du fer. Pour le composé FeAl₂O₄, la tâche sur la carte RIXS expérimentale est verticale avec un contour supplémentaire à 7114 eV. La carte RIXS calculée de ce même composé présente cette même évolution de tâche verticale avec une tâche supplémentaire à 7114 eV. Pour le composé FePO₄, la carte RIXS expérimentale présente une tâche localisée à 7114 eV. Quant à la carte RIXS calculée de ce composé, elle présente un ensemble de deux tâches verticales situées à 7114 eV. Les deux composés FeAl₂O₄ et FePO₄ ont ainsi pu être différenciés grâce à la spectroscopie RIXS.

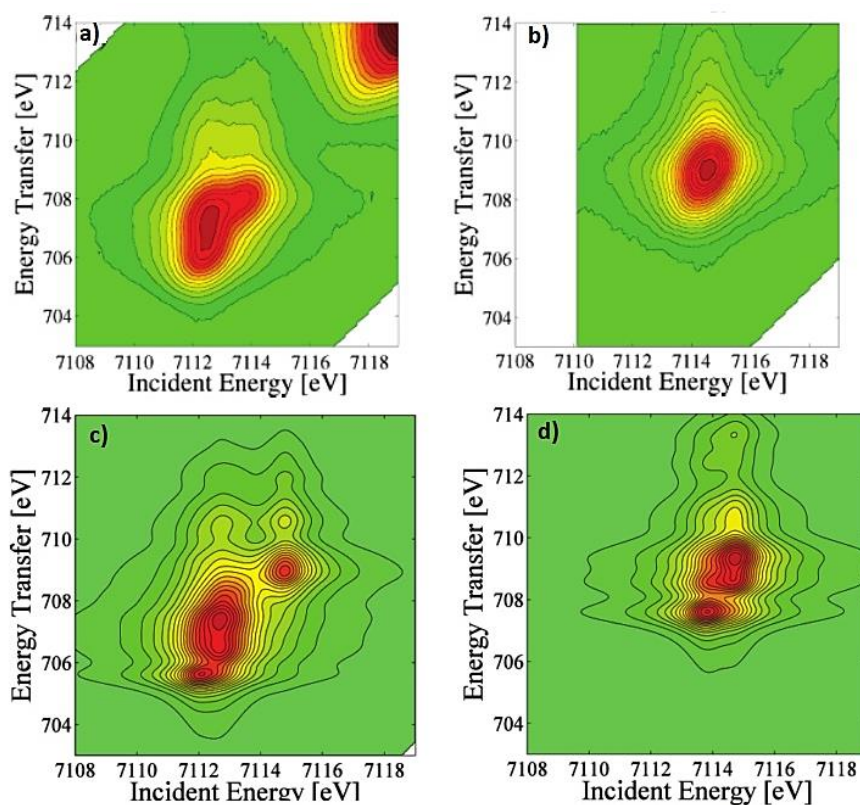


Figure 2-20 : Cartes RIXS 1s2p de : a) FeAl_2O_4 expérimentale, b) FePO_4 expérimentale, c) FeAl_2O_4 calculée, d) FePO_4 calculée (résolution de l'analyseur à 0,3 eV). D'après la référence [30].

Glatzel *et al* confirment également la sensibilité de la spectroscopie RIXS 1s2p à l'état de spin [33] mais montrent également les limites de résolution et les différences qui existent entre les spectres aux seuils $L_{2,3}$ et les coupes à CIE. Ils ont enregistré des spectres RIXS de composés à base d'oxydes de manganèse (MnO , MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 et $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$). La résolution de l'analyseur a été de 1 eV durant l'acquisition. La Figure 2-21 présente les spectres RIXS expérimentaux, issus des coupes verticales sur les cartes RIXS en énergie de transfert, des composés MnO , Mn_2O_3 et MnO_2 avec leurs spectres XANES expérimentaux aux seuils $L_{2,3}$ du manganèse. Ils ont été également comparés au spectre de l'ion Mn^{2+} calculé avec l'approche multiplet. Dans cette série de composés, le manganèse se trouve dans une géométrie octaédrique, seul le degré d'oxydation du manganèse change. Les spectres RIXS issus des coupes verticales des cartes RIXS en énergie de transfert sont totalement différents des spectres XANES expérimentaux au seuil $L_{2,3}$ du manganèse. Ils présentent moins de structures par rapport aux spectres d'absorption. Ce qui peut s'expliquer par le fait que, la résolution de l'analyseur à 1 eV ne permet pas de visualiser toutes les structures multiplets et que, les spectres RIXS expérimentaux issus des coupes verticales des cartes RIXS en énergie de transfert, ont été reconstruits d'une manière indirecte. Ils n'ont pas été mesurés directement en absorption, comme dans le cas de la spectroscopie XANES au seuil $L_{2,3}$ du manganèse.

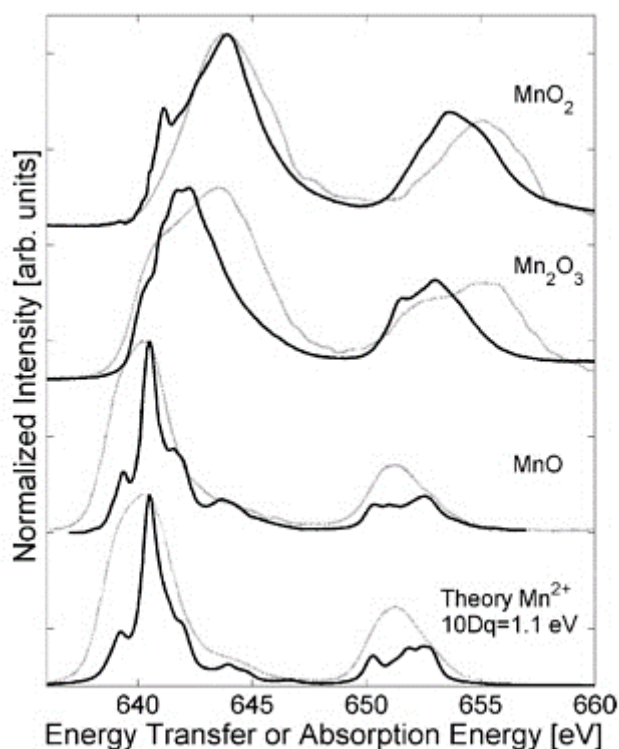


Figure 2-21 : Comparaison entre les spectres RIXS issus des coupes verticales des cartes RIXS en énergie de transfert (gris) et les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$ du manganèse (noir) respectivement pour l'ion Mn^{2+} calculé, MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 [33].

A partir des années 2010, les expériences en conditions *in situ* par la spectroscopie RIXS se sont considérablement développées. Cela a été un essor pour le domaine de la catalyse hétérogène.

Un exemple récent d'utilisation de la spectroscopie RIXS *in situ* en catalyse hétérogène est présenté dans les travaux de thèse de Mustafa Al Samarai [34] lors de la sulfuration *in situ* de catalyseurs HDS de type $CoMo/Al_2O_3$ et $CoNiMo/Al_2O_3$. Le but de cette étude a été de déterminer la structure électronique du cobalt au cours de la sulfuration. La spectroscopie RIXS $1s3p$ a permis de suivre l'évolution de la symétrie du cobalt lors de la sulfuration de ces deux catalyseurs. La Figure 2-22 montre les cartes RIXS $1s3p$ du catalyseur $CoNiMo/Al_2O_3$ à température ambiante sous air, à température ambiante sous flux de H_2/H_2S (90/10) et à $400^\circ C$ sous H_2/H_2S . L'aspect des tâches sur les cartes RIXS évolue au cours de la sulfuration et rend compte de l'évolution de la structure électronique du cobalt. La carte RIXS du catalyseur oxyde à température ambiante montre deux tâches distinctes. A température ambiante sous flux de H_2/H_2S , ces deux tâches deviennent moins intenses. A $400^\circ C$ sous H_2/H_2S , seule une tâche sur la carte RIXS est observée. Il a été montré dans cette étude que, lors de la sulfuration des deux types de catalyseurs $CoMo/Al_2O_3$ et $CoNiMo/Al_2O_3$, le cobalt possède une coordinence octaédrique avec un degré d'oxydation +II à température ambiante sous flux de H_2/H_2S (90/10)

et évolue vers une symétrie plan carré (groupe D_{4h}) en gardant le même degré d'oxydation +II à une température de 400°C sous flux de H_2/H_2S .

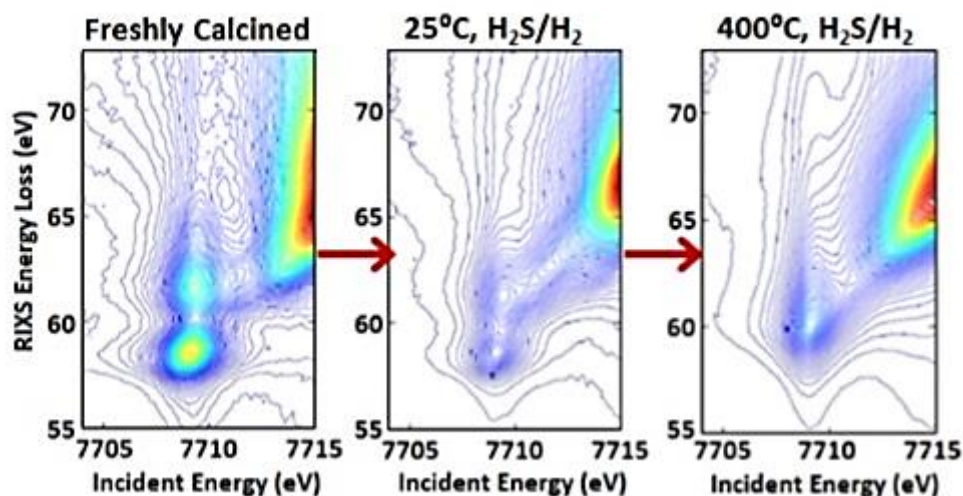


Figure 2-22 : Cartes RIXS 1s3p expérimentales du catalyseur $CoNiMo/Al_2O_3$ à température ambiante sous air (gauche), à température ambiante sous flux de H_2/H_2S (centre) et à 400°C sous H_2/H_2S (droite) [34].

Au niveau des coupes obtenues sur les cartes RIXS 1s3p enregistrées en mode *in situ* lors de la sulfuration du catalyseur $CoNiMo/Al_2O_3$, elles sont présentées à différentes températures de 25°C à 400°C dans la Figure 2-23. Les spectres RIXS ont été décomposés selon plusieurs contributions venant de différentes espèces oxydes, intermédiaires et espèces sulfures. Nous remarquons que, pour la première coupe de cette série, le spectre RIXS 1s3p présente deux pics respectivement à 7648 et à 7651 eV, caractéristiques de l'espèce oxyde de départ. A la fin de la sulfuration, pour la dernière coupe de cette série, le spectre RIXS 1s3p est constitué d'un seul pic à 7649 eV, caractéristique de l'espèce sulfure finale. A une température de 25°C, nous remarquons la présence d'une espèce intermédiaire, qui coexiste avec un résidu d'espèce oxyde. A 70°C, nous n'observons plus de contribution de l'espèce oxyde et le spectre RIXS 1s3p est constitué des contributions venant de l'espèce intermédiaire et de l'espèce sulfure. A 110°C, la coupe RIXS montre l'existence d'une deuxième espèce intermédiaire, en plus de celles de la première espèce intermédiaire et de l'espèce sulfure. Entre 150 et 350°C, la décomposition de chaque coupe RIXS se réalise en fonction des contributions venant de la deuxième espèce intermédiaire et de l'espèce sulfure. Finalement, cette décomposition spectrale de ces coupes RIXS montre la présence de l'espèce oxyde au départ, une première espèce intermédiaire entre 25 et 70°C, une deuxième espèce intermédiaire entre 110 et 350°C et l'espèce sulfure finale à 400°C.

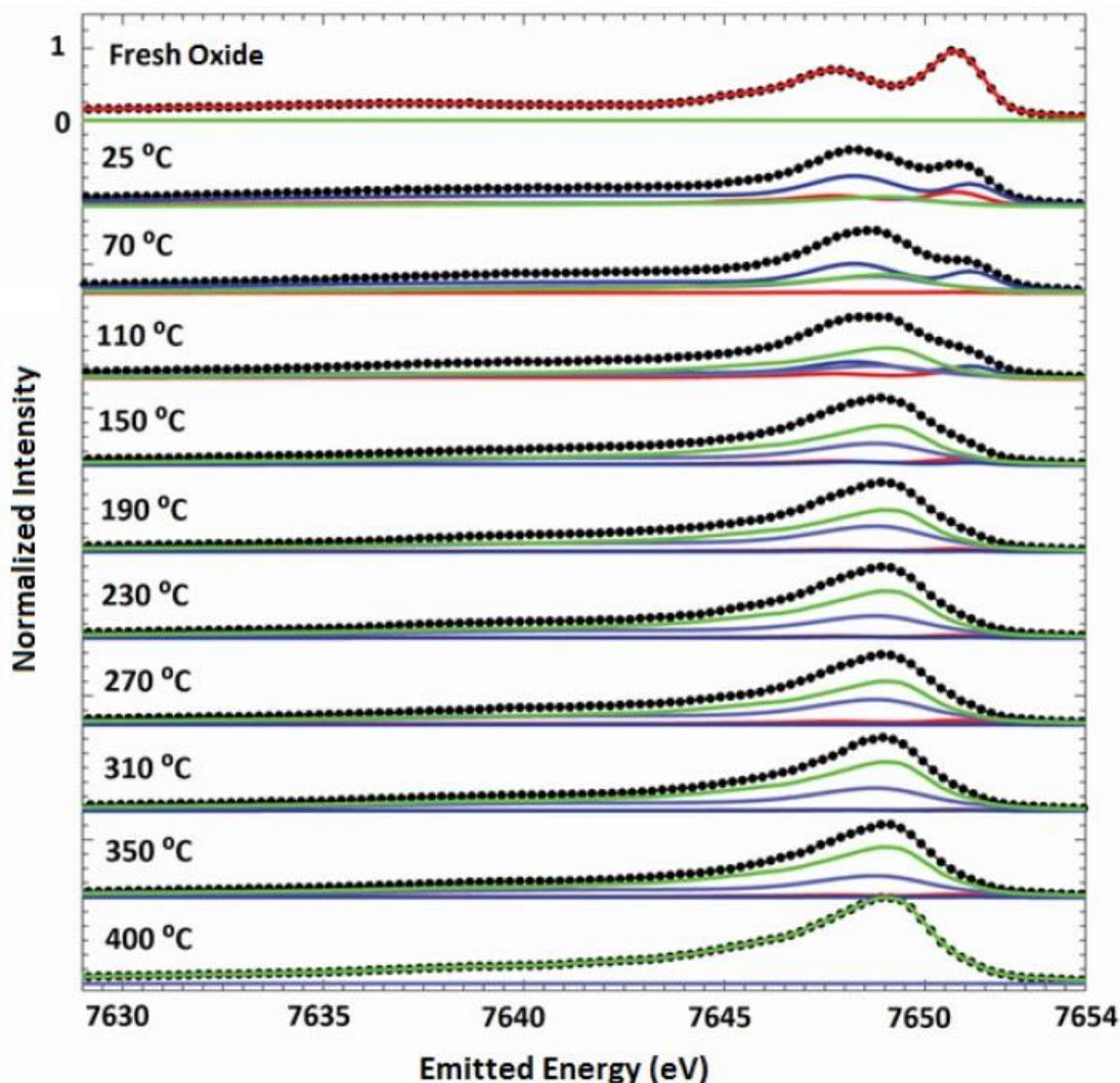


Figure 2-23 : Coupes RIXS 1s3p expérimentales (noir) du catalyseur CoNiMo/Al₂O₃ à différentes températures sous flux de H₂/H₂S, espèce oxyde (rouge), première espèce intermédiaire (bleu), seconde espèce intermédiaire (violet) et espèce sulfure (vert) [34].

Pour conclure, la spectroscopie RIXS en mode *in situ* permet de mieux comprendre la structure électronique des catalyseurs. Elle permet de faire la distinction entre différents nombres d'oxydation et différentes symétries d'un métal de transition. C'est donc une technique très puissante pour la caractérisation de catalyseurs hétérogènes lors des différentes étapes d'activation. En revanche, l'interprétation des spectres nécessite le fort soutien de la modélisation. Dans ces travaux de thèse, la spectroscopie RIXS est utilisée pour l'étude de la sulfuration *in situ* des catalyseurs HDS.

8. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

8.1 Généralités

La spectroscopie de photoélectron X, connue aussi sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une méthode d'analyse de surface utilisée dans différents domaines d'études (microélectronique, catalyse hétérogène, géochimie environnementale, etc) [35]. Elle s'applique principalement à des échantillons solides (massiques, poudres, films, polymères, matériaux isolants...), et nécessite des conditions d'enregistrement sous vide [36]. C'est une technique non destructive, applicable à tous les éléments à part l'hydrogène et l'hélium, elle consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique (rayon X), elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes et de valence. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique d'un atome donné (cela permet son identification et son dosage) et renseigne sur son état chimique et électronique (degré d'oxydation) dans le composé. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système.

8.1.1 Principe de la mesure de l'énergie de liaison

La cible à analyser est bombardée par un flux de photons d'énergie $h\nu$ (h = constante de Planck, ν = fréquence). Cela induit une émission d'un électron d'énergie cinétique E_c après absorption d'un photon $h\nu$. Les électrons émis dans une direction donnée sont analysés en énergie à l'aide d'un spectromètre. On enregistre les spectres représentant le nombre de photoélectrons N en fonction de leur énergie cinétique E_c . Les photoélectrons mesurés sont donc caractérisés par leur énergie cinétique.

À partir de l'équation (9) de la conservation d'énergie, on peut remonter à l'énergie de liaison (E_l) :

$$h\nu = E_l + \Phi_e + E_c \quad (9)$$

avec E_l : énergie de liaison, E_c : énergie cinétique et Φ_e : travail d'extraction.

8.1.2 Allure général d'un spectre XPS

La Figure 2-24 présente le spectre XPS global de Co_3O_4 . Il est composé des divers éléments chimiques le constituant (cobalt, oxygène) avec d'autres éléments qui peuvent être des contaminants et/ou des éléments qui servent pour la calibration (comme le carbone par exemple). Sur le spectre global de Co_3O_4 , trois pics sont indexés : Co_{2p} , O_{1s} et C_{1s} .

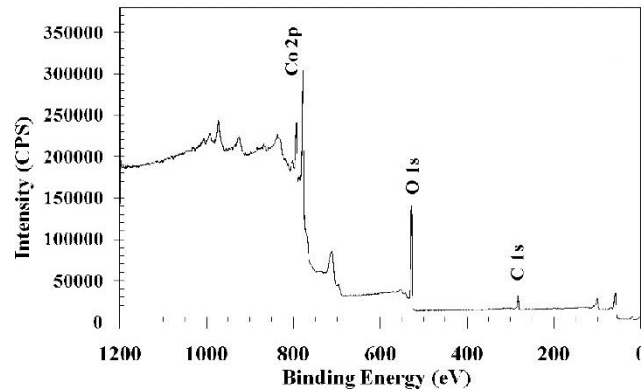


Figure 2-24 : Spectre XPS global de Co_3O_4 . D'après la référence [37].

Les différentes raies sont dues aux électrons éjectés n'ayant subi aucune perte d'énergie pendant leurs parcours dans le matériau (électrons primaires). Ces électrons primaires ont conservé intact leur énergie cinétique après éjection de leur atome d'origine et nous renseignent donc (d'après l'équation (9)) directement sur l'environnement chimique de l'atome. Par contre, les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique par chocs inélastiques contribuent au bruit de fond des spectres XPS. Ce fond doit être soustrait lors de l'analyse des spectres notamment pour la détermination de l'aire d'un pic individuel en vue d'une analyse quantitative. Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour cette soustraction dont une forme linéaire ou une fonction de Shirley [38]. Cette dernière procédure sera utilisée au cours de ce travail. La fonction de Shirley propose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité, à une énergie donnée, est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures.

8.2 Analyse quantitative

Les informations quantitatives proviennent de la spécificité des éléments des énergies de liaison et de la relation entre l'intensité des pics photoélectriques et la concentration des éléments. L'analyse de la composition d'un échantillon est basée sur la relation linéaire entre l'intensité du signal I_A d'un élément A et sa concentration C_A . Ainsi, pour une couche de surface, nous avons la relation (10) :

$$I_A = FkS\sigma_A C_A L(\theta) \quad (10)$$

où F est l'intensité des photons incidents, k un facteur instrumental, et S l'aire de l'échantillon analysé. Tous ces trois paramètres sont constants pour une instrumentation bien précise. Le terme σ_A représente la section efficace pour l'émission du photoélectron. $L(\theta)$ est le facteur d'asymétrie angulaire. Il dépend de l'angle θ qui se trouve entre la direction de propagation des photons et la direction des électrons sortants. Celle-ci décrit la répartition de l'intensité des photoélectrons [39].

En revanche, pour un échantillon dont la surface est plus épaisse, il faut prendre en compte, dans l'expression de l'intensité du signal XPS, le libre parcours moyen inélastique des électrons (noté λ), qui est la distance que les électrons peuvent parcourir à travers le solide sans recevoir de collisions inélastiques. L'équation (10) est corrigée par un facteur d'atténuation prenant en compte l'angle de détection des électrons par rapport à la surface (noté ϕ). Ainsi, pour un échantillon d'une certaine épaisseur d , l'intensité du signal XPS I_d s'exprime sous la forme :

$$I_d = I_\infty (1 - e^{-d/\lambda \sin\phi}) \quad (11)$$

où I_∞ est l'intensité d'une couche « infiniment épaisse » pour les électrons ayant un libre parcours moyen λ , et la quantité $\lambda \sin\phi$ est appelée « profondeur d'échappement efficace » [39].

L'analyse quantitative par spectroscopie XPS a été très utilisée pour l'étude de la structure de catalyseurs hétérogènes oxydes supportés. Cimino *et al*, ont développé à partir des équations de base de l'analyse quantitative de l'XPS, différents modèles pour différents types de surfaces (plates, rugueuses) ainsi que pour des matériaux poreux et pour ceux possédant une haute surface spécifique [40].

8.3 Autres caractéristiques des spectres XPS : pics multiplets et satellites

Les spectres XPS peuvent présenter également des structures multiplets et des pics satellites. En effet, pour certains composés dont la couche électronique de valence est partiellement pleine (ce qui est le cas pour les métaux de transition 3d et les terres rares), il y a un éclatement des pics XPS en raies multiples, qui sont dues à la multiplicité des états finaux. Ils s'expliquent principalement par les interactions d'échange de spin entre la lacune électronique laissée par l'éjection du photoélectron et les électrons non appariés de la bande de valence.

Une autre conséquence de l'effet de relaxation en réponse à la création du trou de cœur par le processus de photo-ionisation est l'apparition de pics satellites « shake-up » et shake-off ». Leur génération est schématiquement présentée dans la Figure 2-25.

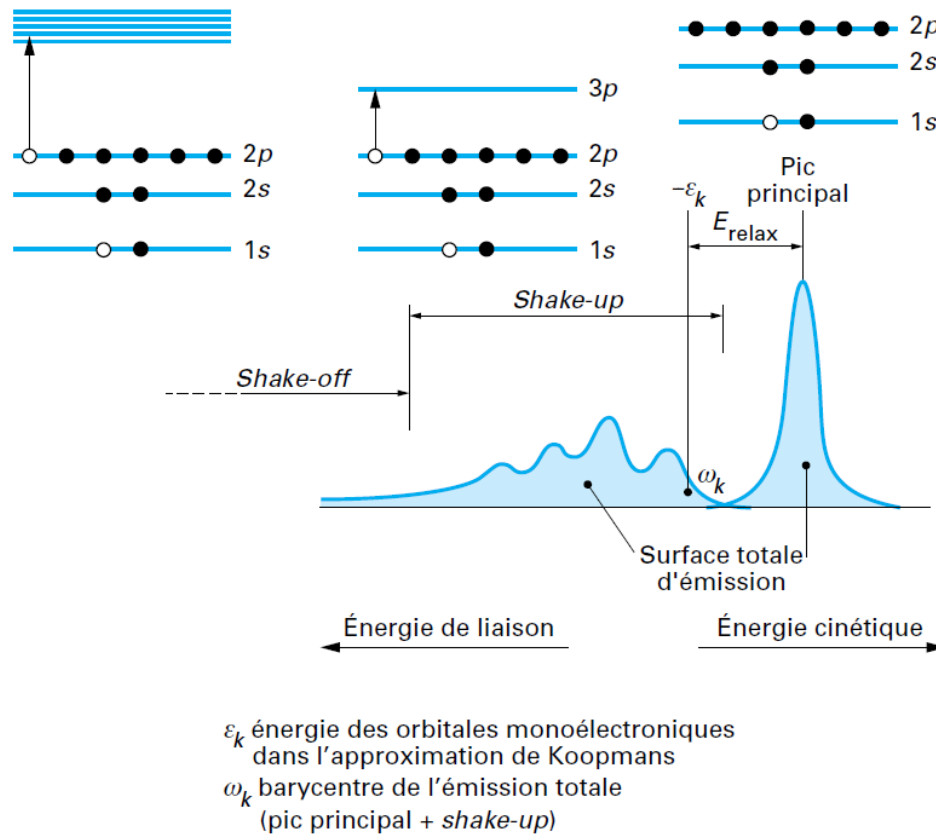


Figure 2-25 : Processus de shake-up et de shake off [36].

Le mécanisme de photo-ionisation sur un niveau de cœur (1s par exemple) crée un état final avec une grande énergie d'excitation, dont une partie peut être transmise à des électrons de valence faiblement liés. Ils peuvent ensuite être excités à leur tour. Ainsi, si un niveau inoccupé se trouve à une énergie suffisamment basse et proche des derniers niveaux occupés de l'atome ionisé, un électron occupant ce niveau (2p) peut être excité et être envoyé sur ce niveau inoccupé (3p). Ce phénomène fait apparaître les pics satellites « shake-up » sur les spectres XPS. En revanche, lorsque l'électron du niveau 2p est envoyé vers le continuum, les pics présentent une bande large, donnant ainsi les satellites « shake-off » [36]. Les pics multiplets et satellites des spectres XPS peuvent être très utiles et permettent de distinguer plusieurs caractéristiques lors de l'identification d'espèces chimiques quand les pics principaux ne montrent aucune différence de structure.

8.4 Acquisition des spectres XPS au cours de cette thèse

Les analyses XPS de nos composés de références ont été effectuées sous ultra haut vide, à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD (voir Figure 2-26), en utilisant une source de rayons X monochromatique d'aluminium ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) fonctionnant à une puissance de 120 W (10 mA, 12 kV).

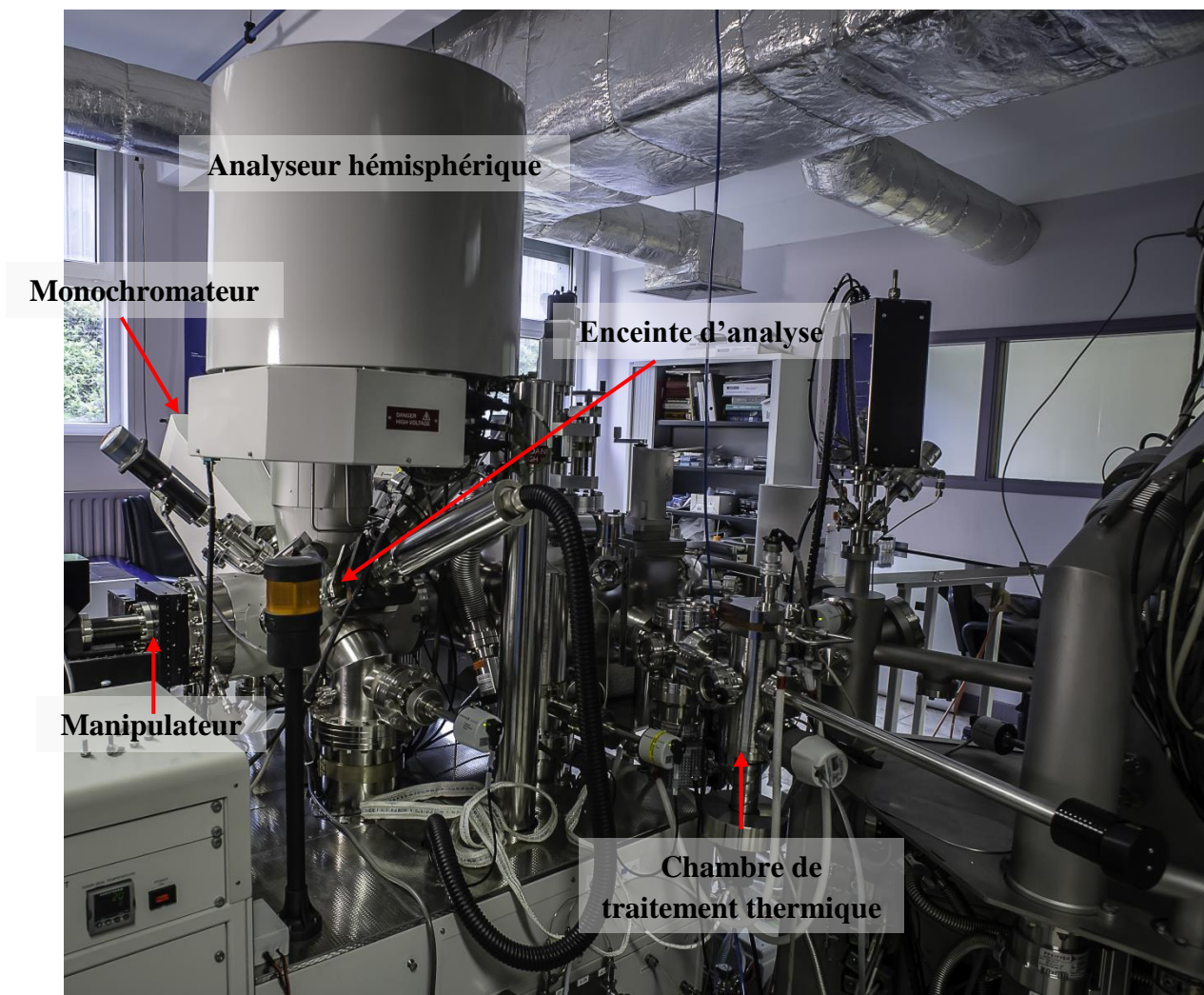


Figure 2-26 : L'instrument XPS et ses principales composantes

La fonction de travail de l'instrument a été calibré pour donner une énergie de liaison (BE) de 83,96 eV pour le pic Au $4f_{7/2}$ d'une référence d'or métallique. La dispersion du spectromètre a été ajusté pour donner une énergie de liaison de 932,62 eV pour le pic Cu $2p_{3/2}$ d'une référence de cuivre métallique. La pression dans l'enceinte était inférieure à 9×10^{-10} mbar lors des analyses. La zone analysée pour chaque échantillon correspond à une aire de $\approx 300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$.

Pour chaque échantillon, un spectre général (spectre de survol) a été acquis sur une gamme de 1200 à -5 eV, avec une énergie de passage de 160 eV, un pas de 1 eV et un temps d'acquisition par pas de 1 s. Les spectres haute résolution des niveaux de cœur C_{1s} , O_{1s} , et Co_{2p} ont été obtenus en utilisant une énergie de passage de 20 eV, un pas de 100 meV et un temps d'acquisition par pas de 150 ms pour les niveaux C_{1s} et O_{1s} et un pas de 50 meV et un temps d'acquisition par pas de 300 ms pour le niveau Co_{2p} .

Avant les analyses, les échantillons ont été fraîchement sulfurés et transférés dans la chambre d'analyse sous atmosphère d'azote pour éviter leur réoxydation partielle. Les spectres obtenus ont été analysés par le logiciel Casa XPS (version 2.3.16, Casa Software Ltd [38]). Les spectres ont été décomposés avec des fonctions de type GL (30) (produit de 70% d'une fonction Gaussienne et de 30% d'une fonction Lorentzienne), sauf pour le pic métallique du cobalt 2p qui était équipé d'un pic principal asymétrique et de deux pics de perte plasmonique à 3,0 eV et 5,0 eV au-dessus du pic principal [41]. Tous les spectres ont été recalés sur le pic principal de l'aluminium Al 2p à une énergie de liaison de 74,6 eV.

9. Acquisition des spectres XAS, HERPFD XAS et RIXS 1s2p

Nous avons vu, dans les sections précédentes, que les spectroscopies XAS et RIXS ont recours au rayonnement synchrotron. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons utilisé les lignes de lumières LUCIA, GALAXIES et ROCK au synchrotron SOLEIL, qui sont décrites dans les sections suivantes.

9.1 Le synchrotron SOLEIL

Le synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) est une source synchrotron de troisième génération. Un schéma est présenté dans la Figure 2-27.a). Dans un premier temps, un faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons, et est accéléré dans un accélérateur linéaire d'une longueur de 16 mètres (le LINAC). Le faisceau d'électrons est ensuite dirigé vers le booster, qui est un accélérateur circulaire. Les électrons sont portés à une énergie de 2.75 GeV (gigaélectronvolt) qui est l'énergie de fonctionnement de SOLEIL. Puis, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage (circonférence de 354 mètres) et tournent durant plusieurs heures. Le rayonnement synchrotron est produit grâce aux aimants de courbure et aux équipements d'insertions (wigglers et onduleurs) placés dans l'anneau de stockage et qui font dévier la trajectoire des électrons. Ces derniers perdent de

l'énergie sous forme de lumière (voir Figure 2-27.b). Le rayonnement synchrotron ainsi produit est dirigé par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes lumières. Une ligne de lumière est constituée de 3 parties : la cabane optique, où la lumière est localisée et filtrée en fonction du domaine d'énergie utilisé, la cabane expérimentale, où se déroule les expériences et où sont placés les échantillons à analyser et la station de travail, où l'on contrôle les expériences et où l'on traite les informations recueillies. Le synchrotron SOLEIL dispose de 43 emplacements de lignes de lumières et 29 lignes sont ouvertes actuellement [42].

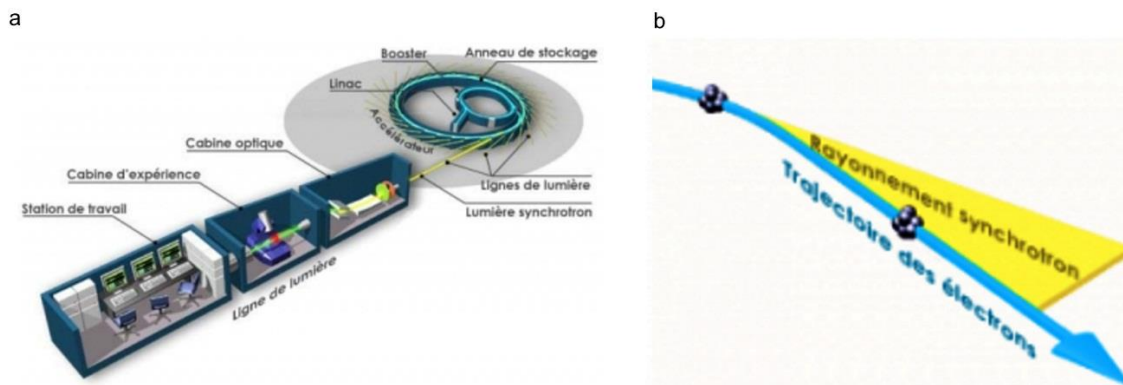


Figure 2-27 : a) schéma du synchrotron SOLEIL et b) production de rayonnement synchrotron [42].

9.2 Description de la ligne de lumière LUCIA

La ligne de lumière LUCIA (**L**ine for **U**ltimate **C**haracterization by **I**maging and **A**bsorption) est constituée d'un microfaisceau dans la gamme d'énergie des rayons X « tendres » (0.8 à 8 keV). Elle permet de réaliser des études de distribution d'éléments par spectroscopie de micro-fluorescence X (μ -XRF) et de spéciation d'éléments par spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) dans des échantillons hétérogènes [43].

Le plan schématique de la ligne est présenté dans la Figure 2-29. La source est un onduleur du type HU52 « Apple II », composé de 32 périodes sur un intervalle entre 15 et 150 mm avec une polarisation du faisceau qui peut être linéaire ou circulaire droite et gauche [43]. Le premier élément optique juste après l'onduleur est un miroir sphérique avec un angle d'incidence de 0.4 degrés, qui fournit une source virtuelle horizontale focalisée sur un ensemble de fentes réglables [44]. Puis, deux miroirs plats sont placés après ce dispositif et agissent comme un filtre passe-bas pour enlever les harmoniques supérieurs. Leurs angles d'incidence varient entre 0.4 et 1.3 degrés et ils sont refroidis à l'eau. Des moniteurs à faisceau rétractable sont également installés

après chaque élément optique. Ils permettent de caractériser la position et l'intensité du faisceau au moyen d'une diode de silicium, et d'un cristal YAG (grenat aluminium yttrium) [44].

Ensuite, se trouve le monochromateur à double cristaux (DCM). Il a été confectionné pour être utilisé sur toute la gamme d'énergie de la ligne et son domaine angulaire varie entre 5 et 75 degrés. Ce monochromateur à faisceau de sortie fixe possède une configuration du type « double cam » : deux cristaux sont placés sur un manche qui assure la rotation, le deuxième cristal, quant à lui, bouge par translation pour maintenir le faisceau de sortie à une hauteur constante [44]. Cinq paires de cristaux peuvent être utilisées (KTP (titanyl phosphate de potassium) (011), MGM (monochromateur à réseau multicouches), InSb (antimoine d'indium) (111), Si (silicium) (311) et Si (111)) et s'insèrent dans des supports qui sont refroidis à l'eau [43].

La focalisation finale du faisceau est assurée par un système Kirkpatrick-Baez (KB). Ce système est constitué de deux miroirs orthogonaux qui permettent la focalisation du faisceau dans le plan de l'échantillon. Il permet également de fournir un flux élevé en photons sur une large plage d'énergie, ainsi qu'une position de faisceau stable sur l'échantillon pendant un scan en énergie [44].

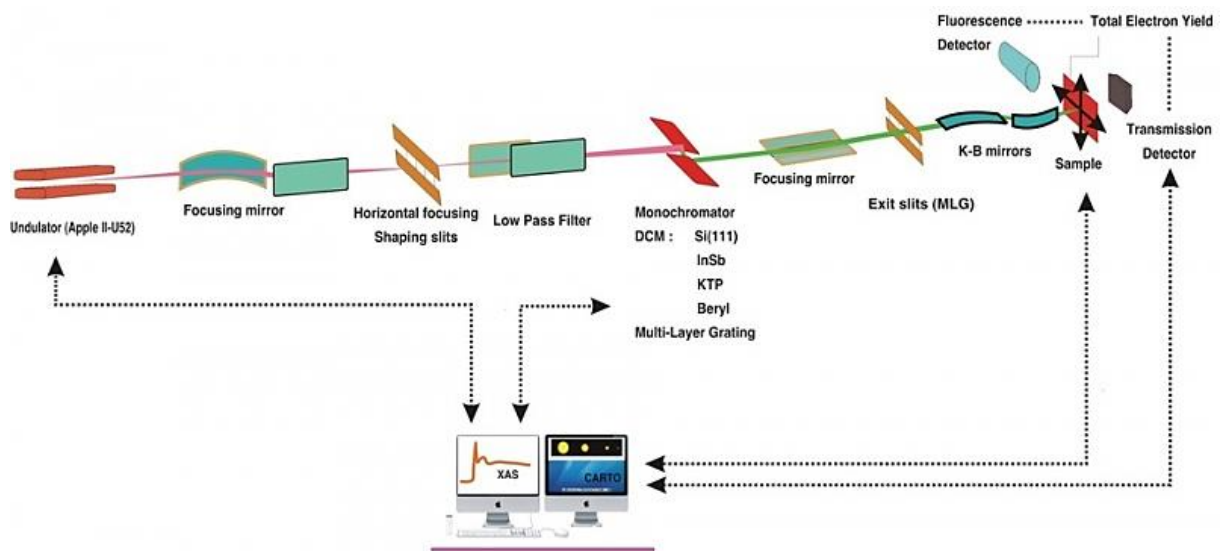


Figure 2-28 : Plan schématique de la ligne LUCIA [43].

L'échantillon est placé dans une chambre à vide primaire. Cette chambre d'analyse peut supporter des pressions allant de 10^{-8} mbar jusqu'à la pression atmosphérique [44]. Une photographie de cette chambre d'analyse est présentée dans la Figure 2-29. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon, qui est lui-même situé sur une plaque motorisée. Ce dispositif permet d'avoir un positionnement précis de l'échantillon lors de l'acquisition de cartographies

élémentaires. Les spectres XAS peuvent être détectés par fluorescence ou en rendements total d'électrons [43].

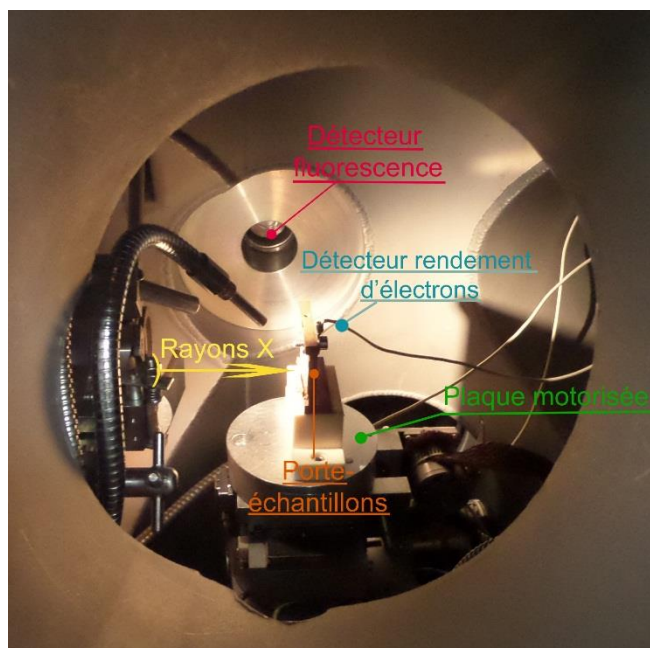


Figure 2-29 : Photographie de la chambre d'analyse où est placé l'échantillon sur la ligne LUCIA.

Dans ces travaux de thèse, la ligne de lumière LUCIA a été utilisée pour enregistrer des spectres XANES de référence au seuil $L_{2,3}$ du cobalt des composés de références en utilisant la détection par rendement d'électrons.

9.3 Description de la ligne de lumière GALAXIES

La ligne de lumière GALAXIES (**G**reat **beA**m**L**ine for **A**dvanced **X**-ray **I**nelastic scattering and **E**lectron **S**pectroscopy) est consacrée à la spectroscopie de diffusion inélastique des rayons X (Inelastic X-ray Scattering, IXS) et à la spectroscopie de photoémission de haute énergie (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES). Ces deux techniques permettent d'avoir des informations détaillées sur les propriétés électroniques des matériaux, spécifiques à un élément chimique donné et aux seuils d'absorption sélectionnés [45]. La ligne est équipée pour travailler en énergie dans le domaine des rayons X durs de 2.3 à 12 keV avec une haute résolution en énergie et un faisceau micro-localisé [46].

Le schéma de la ligne GALAXIES est présenté dans la Figure 2-30. La source est un onduleur U20 sous vide. L'énergie incidente est sélectionnée grâce à un monochromateur à double cristaux (DCM) à sortie fixe, qui est composé de deux cristaux de Si (111) refroidis avec

de l'azote liquide. Le deuxième cristal compense la différence de hauteur du faisceau lors d'un scan en énergie incidente en se déplaçant verticalement, assurant ainsi une sortie de faisceau fixe. Puis, un miroir sphérique de collimation M1 est positionné après ce dispositif. Le revêtement de ce miroir a deux natures : carbone pour les énergies allant jusqu'à 6 keV et palladium pour des énergies supérieures à 12 keV. Ces différents dépôts servent à optimiser sa réflectivité et à éliminer les harmoniques supérieurs [45]. Le faisceau est ensuite focalisé avec deux miroirs toriques de focalisation : M2A pour la station HAXPES et M2B pour la station RIXS. La station RIXS peut avoir deux différents modes de focalisation : soit un mode de focalisation standard en utilisant le deuxième miroir torique de focalisation (M2B), soit un mode de micro-focalisation en utilisant deux miroirs placés dans une configuration KB (Kirkpatrick-Baez, qui a été détaillé sur la ligne de lumière LUCIA). Tous les équipements optiques de la ligne sont équipés de dispositifs permettant de contrôler l'intensité et la position du faisceau de rayons X (imageurs de rayons X, moniteurs de position de faisceau et photodiodes) [45].

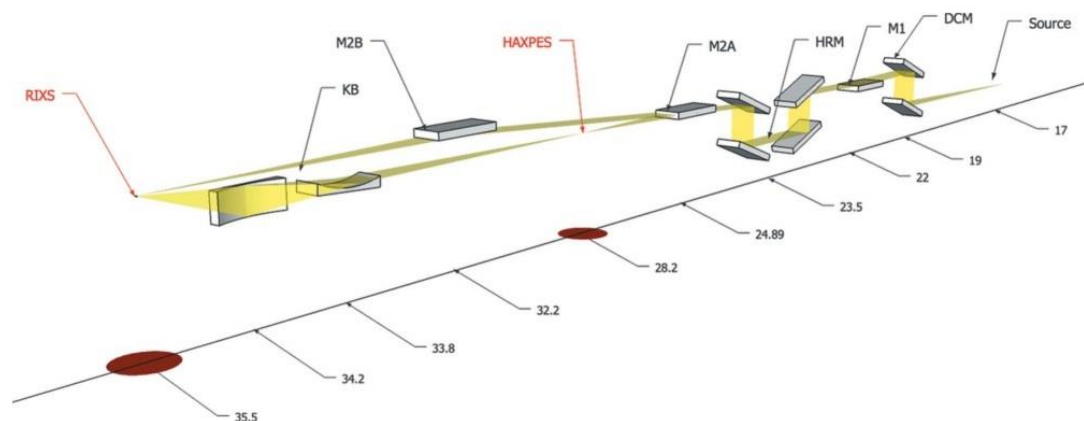


Figure 2-30 : Schéma de la ligne GALAXIES [45].

La station RIXS permet de réaliser les expériences de spectroscopie IXS, RIXS, XES, HERPFD-XAS. Le spectromètre est installé dans la géométrie de Rowland. Une photographie du spectromètre est présentée dans la Figure 2-31. L'échantillon à analyser est placé sur le porte-échantillon, qui se situe sur une plaque motorisée à six axes permettant ainsi un alignement précis avec le faisceau (numéro 1 sur la figure) [45]. Les rayons X sont ensuite envoyés vers le cristal analyseur (numéro 2 sur la figure). Suivant les différentes raies de fluorescence utilisées dans les expériences, la nature du cristal analyseur est différente. Pour la raie de fluorescence $K\alpha_1$ du cobalt, un cristal de silicium Si (531) a été utilisé, alors que pour la raie de fluorescence $K\beta$ du cobalt, un cristal de germanium Ge (444) a été employé. Un sac rempli d'hélium est positionné entre l'échantillon et le cristal analyseur, afin de limiter

l'absorption du signal de fluorescence par l'air. Le signal de fluorescence est ensuite collecté sur le détecteur photodiode à avalanche (APD) (numéro 3 sur la figure).

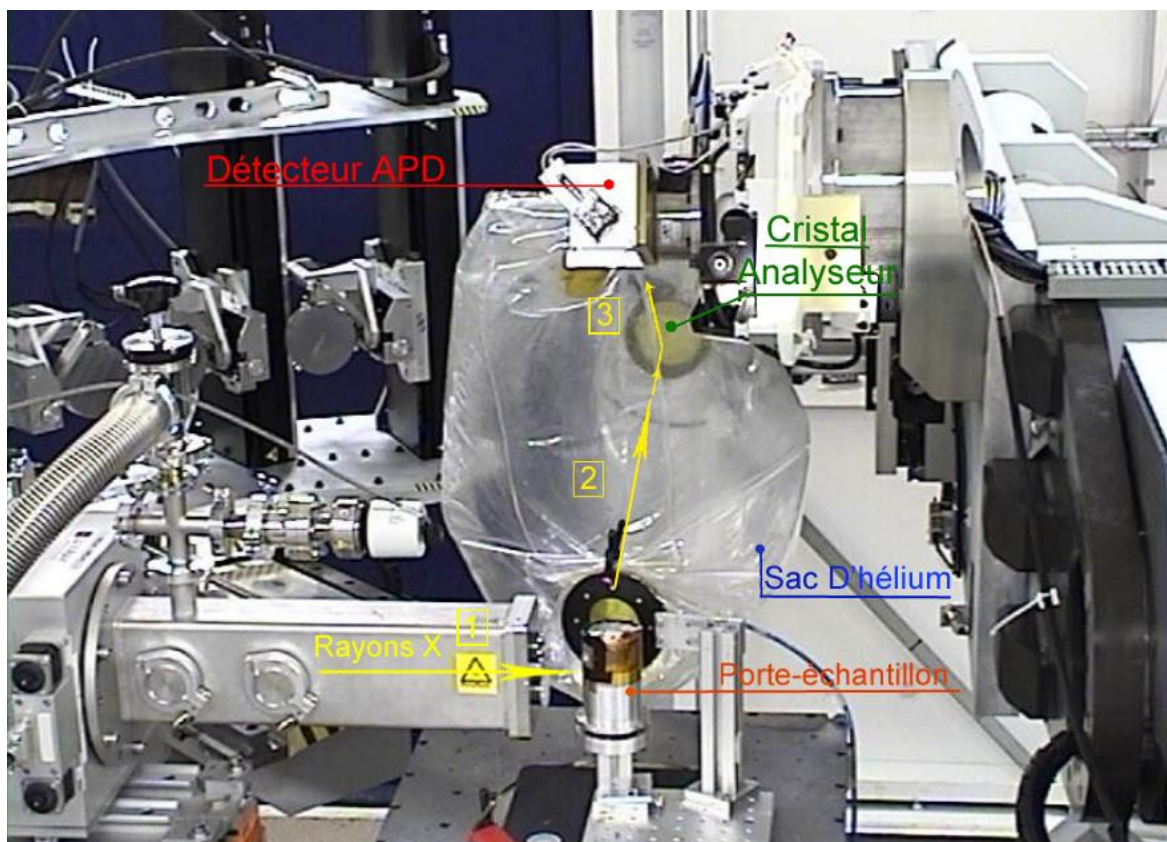


Figure 2-31 : Photographie du spectromètre RIXS installé sur la ligne GALAXIES.

La ligne de lumière GALAXIES a été utilisée pour enregistrer des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt, des cartes RIXS 1s2p, et des spectres site sélective HERPFD-XAS à partir de la raie de fluorescence $K\beta$ du cobalt. Les analyses *in situ* des catalyseurs HDS durant leur étape d'activation ont également été réalisées sur cette ligne.

9.4 Description de la ligne de lumière ROCK

La ligne de lumière ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics) est principalement dédiée à l'étude des phénomènes cinétiques rapides sur des nanomatériaux utilisés dans les domaines de la catalyse et des batteries. c'est une ligne de lumière dédiée principalement à la spectroscopie d'absorption X résolue en temps (Quick-EXAFS entre 4 et 40 keV) [47].

Une des particularités de cette ligne est le monochromateur Quick-EXAFS. Il est composé de deux cristaux channel-cut indépendants (Si (111) et Si (220)). Un troisième cristal de silicium Si (311) est également disponible et permet d'équiper le monochromateur Quick-EXAFS avec la combinaison des deux cristaux channel-cut Si (111) et Si (311) [47]. Chaque

crystal est monté sur une table d'inclinaison entraîné par une came de rotation, qui oscille autour d'un angle de Bragg θ avec une amplitude angulaire $\Delta\theta$ pouvant aller jusqu'à 4 degrés. Le changement de cristal peut se réaliser en cours d'expérience et permet de travailler simultanément à différentes énergies de seuils d'absorption de deux différents éléments chimiques [48]. Cette capacité de « saut de seuil » ou « edge-jumping » du monochromateur Quick-EXAFS a déjà été utilisée sur la ligne de lumière SAMBA lors de l'étude de sulfuration de catalyseurs CoMo/Al₂O₃, où les spectres ont été enregistrés en mode Quick-XAS à la fois au seuil K du cobalt et du molybdène [49]. La Figure 2-32 montre une photographie du monochromateur Quick-EXAFS installé actuellement sur la ligne [47].

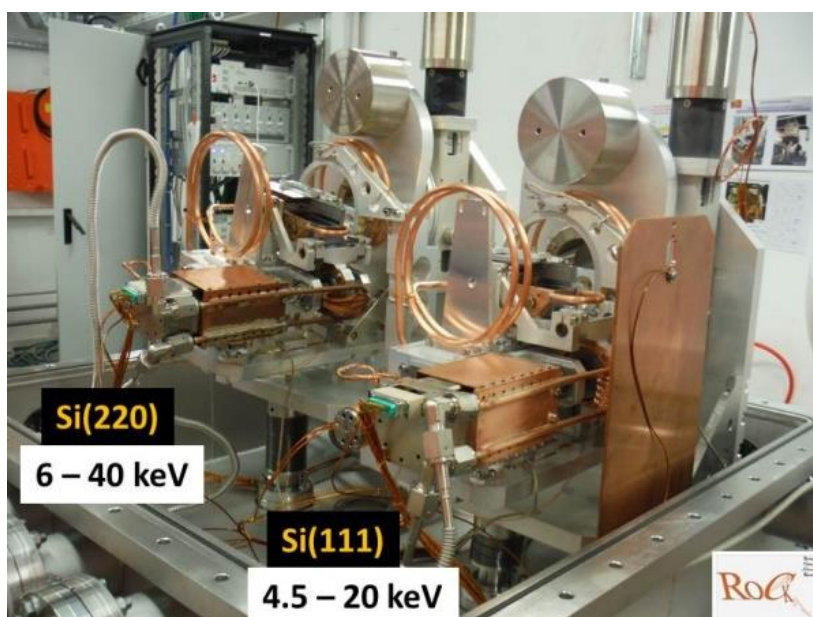


Figure 2-32 : Monochromateur Quick-EXAFS composé des deux cristaux channel-cut Si (111) et Si (220) sur la ligne ROCK [47].

En plus du monochromateur Quick-EXAFS, l'équipement optique de la ligne ROCK est composé de trois miroirs M1, M2a et M2b qui permettent de rejeter le signal des harmoniques supérieurs et de focaliser le faisceau dans le plan de l'échantillon [48].

Les expériences de sulfuration *in situ* de catalyseurs HDS en mode Quick-XAS en enregistrant les spectres d'absorption à la fois au seuil K du cobalt et du molybdène ont été menés sur la ligne de lumière ROCK.

9.5 Montage expérimental pour les analyses *in situ* lors de l'activation des catalyseurs HDS

L'objectif des analyses *in situ* a été de caractériser la formation et la structure de la phase active de catalyseurs HDS durant leur étape d'activation. Les conditions de prétraitement (séchage, calcination), d'activation et de réaction d'un catalyseur hétérogène sont très variées (grands intervalles de température, pressions élevées, emploi de gaz réducteurs et dangereux tels que H₂, H₂S...) et nécessitent l'emploi de cellules adaptées à ces conditions parfois sévères [50].

Deux types de cellules XAS *in situ* ont été utilisées dans cette thèse et sont décrites dans les deux sections suivantes.

9.5.1 Cellule XAS « SAXO »

La cellule XAS *in situ* (projet ANR « SAXO ») [50] a été développée sur la ligne de lumière SAMBA (Spectroscopies Applied to Materials Based on Absorption). Elle a été conçue pour être au plus proche des conditions expérimentales réelles de réactions catalytiques utilisées dans l'industrie. Cette cellule permet d'utiliser des catalyseurs sous forme de poudres, qui sont pressées faiblement dans une cavité, sous pression atmosphérique et sous des températures allant jusqu'à 600°C. Un schéma de cette cellule est présenté dans la Figure 2-33. Elle est constituée d'un porte-échantillon, d'un bloc de chauffage et d'un corps de cellule [50].

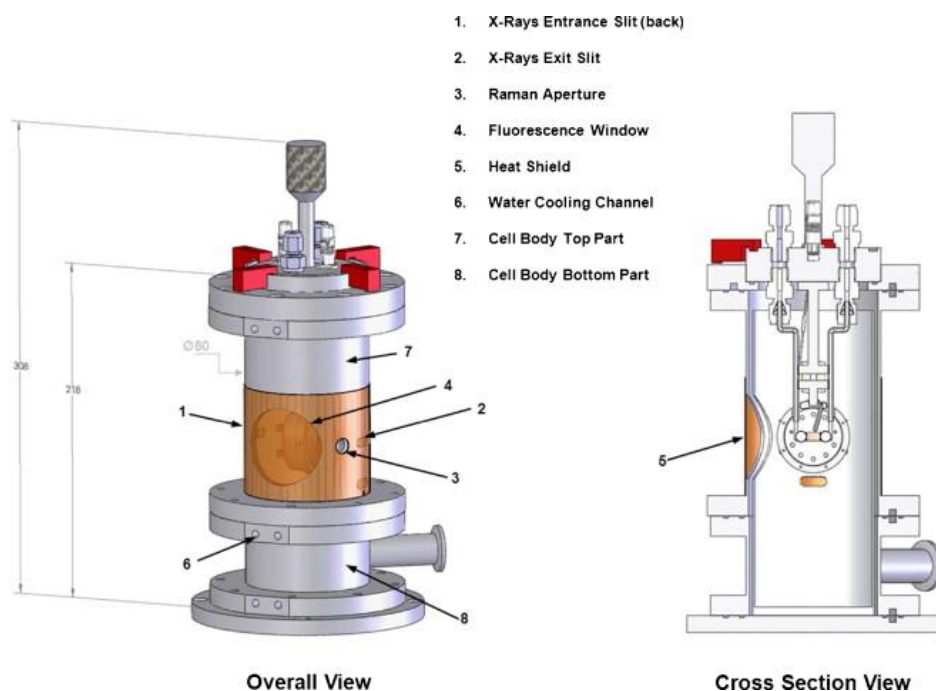


Figure 2-33 : Schéma de la cellule XAS *in situ* : vue globale (gauche) et vue transversale (droite) [50].

Le porte échantillon se compose d'un assemblage de différents éléments qui sont exposés dans la Figure 2-34.a. Il y a donc un élément central, le « porte-échantillon » représenté par le numéro 4 sur la figure, deux plaques (une à l'avant et une autre à l'arrière), deux feuilles de graphite qui servent de joint, d'une épaisseur de 500 μm chacune et une fenêtre mica (muscovite) d'une épaisseur de 25 μm pour les analyses Raman (si elles sont couplées en même temps que les analyses XAS). Lorsque tous ces éléments sont rassemblés, l'échantillon sous forme de poudre est déposé au centre de la cavité. Trois épaisseurs de porte-échantillon de 2,4, et 6 mm sont compatibles avec la cellule, afin d'étudier tout type d'échantillon quel que soit sa concentration. Le volume de lit catalytique disponible avec cette cellule varie entre 0.1 et 0.3 mL [50].

Pour assurer une répartition homogène et régulière des gaz à travers la poudre, deux cylindres frittés en acier inoxydable sont placés à l'entrée et à la sortie de gaz de la cavité du porte échantillon. Ce dispositif permet de limiter la formation de chemins préférentiels de gaz à travers la poudre. Pour éviter toute fuite de gaz au niveau du porte échantillon, 10 vis serrées maintiennent l'assemblage du porte-échantillon avec les deux feuilles de graphites et les deux plaques avant et arrière. Les raccords de gaz entre le porte-échantillon et les tubes en acier inoxydables sont assurés par deux raccords tubulaires, connectés avec des viroles en acier inoxydable [50].

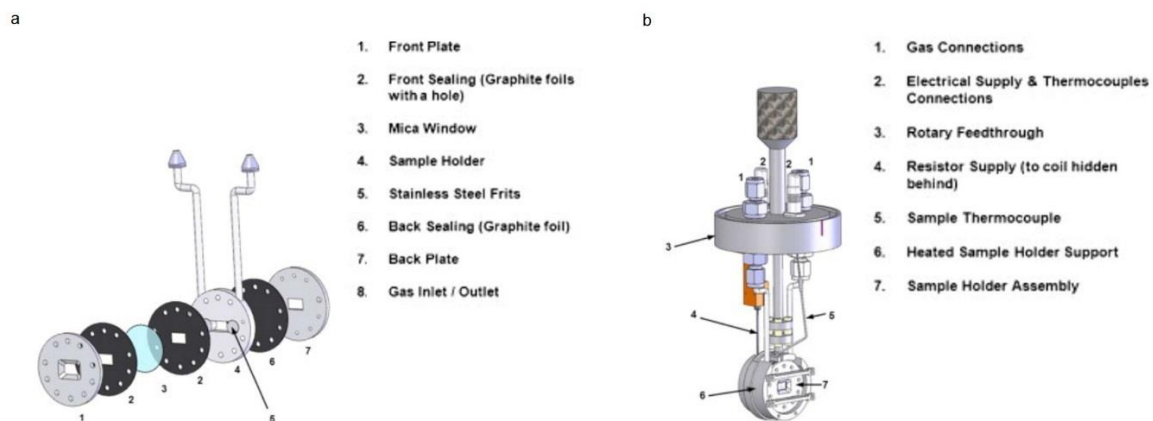


Figure 2-34 : a) Schéma du porte échantillon de la cellule XAS *in situ* et de ses différents constituants et b) vue schématique du porte-échantillon de la cellule XAS *in situ* lorsqu'il est inséré dans le bloc de chauffage et connecté au bloc rotatif (n°3) [50].

Le porte échantillon peut s'insérer dans le bloc de chauffage qui est représenté schématiquement dans la Figure 2-34.b. Une résistance en forme de bobine se trouve à l'arrière du bloc de chauffage. La chaleur est transférée d'abord par contact entre la résistance et le bloc de chauffage, puis à travers tout le bloc de chauffage par conduction et enfin au porte échantillon par contact avec la plaque arrière. Pour avoir un maximum de transfert thermique, le porte-échantillon est maintenu dans le bloc de chauffage par deux pinces, qui permettent à toutes les surfaces de rester en contact pendant la régulation de température. La température est régulée grâce aux deux thermocouples, qui sont installés dans la cellule. Un est situé près de la résistance dans le bloc de chauffage permettant ainsi la régulation de la température. L'autre est inséré dans le porte-échantillon et se trouve à moins de 1 mm de l'échantillon, ce qui permet d'avoir la température exacte de celui-ci. Avec ce système, sous flux de gaz, la température du catalyseur peut être contrôlée jusqu'à 600°C avec une marge de ± 0.2 °C [50].

Le bloc chauffant est ensuite connecté au bloc rotatif grâce à une portion thermiquement isolée. Les entrées et sorties de gaz sont situées sur le bloc rotatif et sont également connectées au porte-échantillon lorsqu'il est inséré dans le bloc de chauffage par les mêmes raccords qui ont été décrits précédemment. Le bloc rotatif permet également de changer l'orientation du porte-échantillon sous différents angles par rapport aux rayons X entrants qui arrivent sur la cellule selon le mode de détection utilisé (transmission ou fluorescence) ou si une autre technique de caractérisation (spectroscopie Raman, diffraction de rayons X...) est utilisée en même temps. L'ensemble de la cellule est connecté au bâti de distribution de gaz (H₂, H₂S...) via les entrées et les sorties de gaz qui sont situées sur le bloc rotatif au sommet de la cellule. Afin de maintenir une isolation thermique et pour des raisons de sécurité, le corps de la cellule

est refroidi grâce à un circuit de refroidissement qui est connecté à la cellule [50]. La Figure 2-35 montre une photographie de la cellule installée sur la ligne GALAXIES.

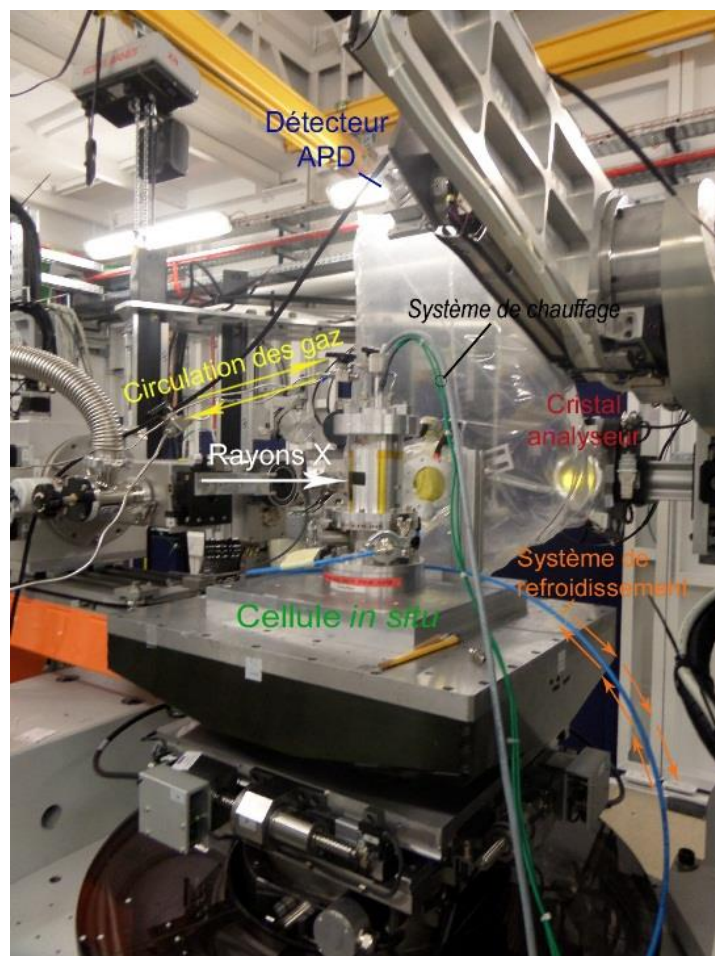


Figure 2-35 : Photographie de la cellule XAS *in-situ* de La Fontaine *et al* [50] installée sur la ligne de lumière GALAXIES.

9.5.2 Cellule Harrick

La cellule Harrick est une cellule commerciale qui a été développée pour les mesures en détection par fluorescence [50]. Elle a été utilisée sur la ligne GALAXIES lors des sulfurations *in situ* de catalyseurs HDS en mesure site-sélective HERPFD-XAS à partir de la raie de fluorescence K_{β} du cobalt. En effet, la gamme d'énergie pour laquelle la raie d'émission peut être enregistrée dépend, entre autres paramètres, de la gamme angulaire (dans le plan horizontal et vertical) que le détecteur peut effectuer. Ce détecteur est monté sur un bras mécanique et l'ensemble « cellule *in situ* + cristal analyseur + détecteur » se trouvent sur le cercle de Rowland pour la séparation et la détection des raies de Fluorescence. Il n'est pas possible d'enregistrer la raie d'émission pour les basses valeurs d'énergie en utilisant la cellule *in situ* SAXO puisqu'elle serait en contact avec le détecteur (voir Figure 2-36). Pour cela, nous avons utilisé

la cellule Harrick puisque dans cette configuration la distance selon l'axe z entre le détecteur et l'échantillon est plus courte au cours de l'acquisition, ce qui nous a permis d'enregistrer l'intégralité de la raie d'émission K_{β} .

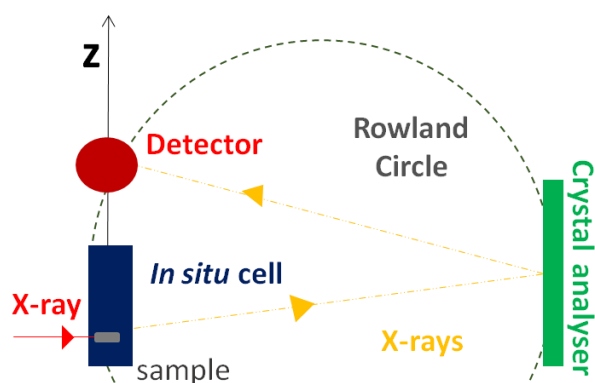


Figure 2-36 : Représentation schématique de la configuration de la cellule expérimentale sur la ligne de lumière GALAXIES

Les différentes parties de la cellule sont exposées dans la Figure 2-37. Le corps de la cellule est constitué d'un porte-échantillon en forme de creuset. Une grille est déposée au fond du creuset afin de maintenir le catalyseur sous forme de poudre lorsque celui-ci est sous flux de gaz. Le porte-échantillon est recouvert de la fenêtre de la cellule, qui peut être à base de mica ou de carbone vitreux, et de son support. La cellule possède également une entrée, une sortie de gaz et un thermocouple. Elle est ensuite connectée au système de refroidissement et au bâti de sulfuration via le système de distribution des gaz. Elle est montée sur un support vertical, qui est lui-même positionné sur la plaque motorisée du spectromètre RIXS sur la ligne GALAXIES. L'ensemble du support vertical et de la cellule sont placés à 45 degrés par rapport au faisceau de rayons X incident.

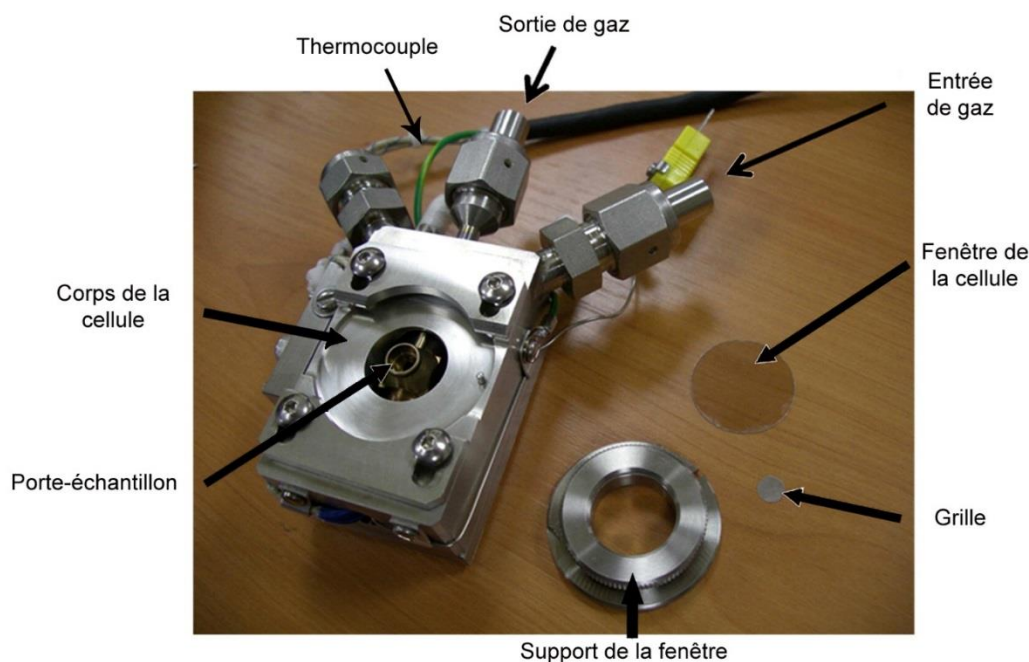


Figure 2-37 : Photographie de la cellule Harrick [50].

9.6 Acquisition des spectres et des cartes RIXS

9.6.1 Composés de référence à base de cobalt

Les spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt, les spectres d'émission des raies de fluorescence $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt, et les cartes RIXS 1s2p des composés de référence à base de cobalt ont été enregistrés sur la ligne GALAXIES en mode *ex situ*. Les échantillons, sous forme de poudre, ont été dilués dans la cellulose afin de pallier les problèmes d'auto-absorption qui peuvent déformer le spectre enregistré. Les pastilles contenant les échantillons sont directement posées sur le porte-échantillon. Le Tableau 1 présente les facteurs dilution utilisés pour la préparation des pastilles des différents échantillons.

Composé	Facteur de dilution
CoO et nitrate de cobalt	1/500
CoAl ₂ O ₄	1/24
LaCoO ₃	1/10
Co ₃ O ₄	1/1000

Tableau 1 : Facteurs de dilution utilisés pour la préparation des pastilles de cellulose des différents composés.

Pour chaque échantillon, un spectre HERFD-XAS enregistré au maximum de la raie de fluorescence K_{α_1} du cobalt et un spectre d'émission sont enregistrés avant l'acquisition de la

carte RIXS 1s2p. Le domaine d'énergie incidente pour le spectre d'absorption se situe entre 7710 et 7760 eV. La carte RIXS 1s2p a été enregistrée dans un domaine d'énergie incidente allant de 7714 à 7730 eV et d'énergie d'émission allant de 6890 à 6925 eV avec un pas de 0,25 eV. La durée totale de l'enregistrement d'une carte RIXS varie entre 3 et 4 heures.

9.6.2 Spectres XANES au seuil L_{2,3} du cobalt

Les spectres XANES au seuil L_{2,3} du cobalt des composés de référence à base de cobalt ont été enregistrés sur la ligne LUCIA en mode *ex situ*. Les spectres d'absorption ont été détectés par rendement d'électrons. Les échantillons ont été dilués dans du graphite avec un facteur de dilution de 1/3. Les pastilles ont été fixées sur une plaque à l'aide d'un scotch adhésif. La plaque s'insère directement dans le porte-échantillon dans la chambre d'analyse. Les spectres sont enregistrés sous vide avec une pression dans la chambre d'analyse de 3×10^{-5} mbar. Le monochromateur utilisé a été le monochromateur à réseau multicouches (MGM) et les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un domaine d'énergie d'incidente qui varie entre 770 et 810 eV.

9.6.3 Liste des échantillons étudiés

Le Tableau 2 présente la liste des différents échantillons étudiés au cours de ces travaux de thèse.

Composés de référence	CoO
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
	CoAl ₂ O ₄
	LaCoO ₃
	Co ₃ O ₄
Catalyseurs	CoMo/Al ₂ O ₃
	Co/Al ₂ O ₃

Tableau 2 : Liste des échantillons étudiés

Les composés de référence sont des composés commerciaux venant des sociétés Sigma-Aldrich et Alfa Aesar. Ils sont étudiés dans le chapitre 3. Le protocole de synthèse des catalyseurs est expliqué en détail dans la partie 2 du chapitre 4. Pour des résultats de caractérisation antérieurs et des résultats sur l'activation catalytique de ces catalyseurs, on peut se référer à la thèse de Pascal Blanchard [51].

Références

- [1] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press. 2008.
- [2] A. Kotani and S. Shin, “Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 203–246, 2001.
- [3] E. Payen *et al.*, “Spectroscopie d’absorption de rayons X et catalyse hétérogène,” *Actual. Chim.*, vol. 356–357, pp. 1–9, 2011.
- [4] S. Kelly, D. Hesterberg, and B. Ravel, “Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy,” in *Methods of Soil Analysis. Part 5: Mineralogical Methods*, 2008, pp. 387–464.
- [5] C. Cartier Dit Moulin, M. Verdaguer, and V. Briois, “Seuils d’absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination .,” *Actual. Chim.*, vol. 3, pp. 31–40, 2000.
- [6] E. Borfecchia, C. Garino, L. Salassa, and C. Lamberti, “Synchrotron ultrafast techniques for photoactive transition metal complexes,” *Philos. Trans. R. Soc. A*, vol. 371, p. 20120132, 2013.
- [7] C. Cartier Dit Moulin and M. Verdaguer, “Structures fines d’absorption des rayons X: Etude au seuil K de complexes moléculaires de métaux de transition,” *J. Chim. Phys.*, vol. 86, pp. 1607–1621, 1989.
- [8] A. Rochet, V. Moizan, C. Pichon, F. Diehl, A. Berliet, and V. Briois, “In situ and operando structural characterisation of a Fischer-Tropsch supported cobalt catalyst,” *Catal. Today*, vol. 171, pp. 186–191, 2011.
- [9] J. Fink *et al.*, “2p Absorption Spectra of the 3d Elements,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 4899–4904, 1985.
- [10] F. M. F. de Groot, Z. W. Hu, M. F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, and M. Tronc, “Differences between L3 and L2 X-Ray-Absorption Spectra of Transition-Metal Compounds,” *J. Chem. Phys.*, vol. 101, pp. 6570–6576, 1994.
- [11] F. M. F. De Groot, “X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 67, pp. 529–622, 1994.
- [12] F. M. F. de Groot, “Differences between L3 and L2 X-ray absorption spectra,” *Phys. B* 208 209, pp. 15–18, 1995.
- [13] S. J. George, M. D. Lowery, E. I. Solomon, and S. P. Cramer, “Copper L-Edge Spectral Studies: A Direct Experimental Probe of the Ground-State Covalency in the Blue Copper Site in Plastocyanin,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 2968–2969, 1993.
- [14] C. Cartier Dit Moulin, P. Rudolf, A. M. Flank, and C. Te Chen, “Spin transition evidenced by soft x-ray absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 6196–6198, 1992.
- [15] G. Cressey, C. M. B. Henderson, and G. van der Laan, “Use of L-edge X-ray absorption spectroscopy to characterize multiple valence states of 3 d transition metals; a new probe for mineralogical and geochemical research,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 20, pp. 111–119,

- 1993.
- [16] M. Newville, "Fundamentals of XAFS," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 78, pp. 33–74, 2014.
- [17] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. Van Dorssen, and D. E. Ramaker, "XAFS spectroscopy ; fundamental principles and data analysis," *Top. Catal.*, vol. 10, pp. 143–155, 2000.
- [18] U. Bergmann and P. Glatzel, "X-ray emission spectroscopy," *Photosynth. Res.*, vol. 102, pp. 255–266, 2009.
- [19] P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev, and M. Fernández-García, "Hard X-ray photon-in photon-out spectroscopy," *Catal. Today*, vol. 145, pp. 294–299, 2009.
- [20] J. Singh, C. Lamberti, and J. van Bokhoven, "Advanced X-ray absorption and emission spectroscopy: in situ catalytic studies.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 4754–4766, 2010.
- [21] P. Glatzel and U. Bergmann, "High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - Electronic and structural information," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 65–95, 2005.
- [22] M. Bauer, "HERFD-XAS and valence-to-core-XES: new tools to push the limits in research with hard X-rays?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 13827–1837, 2014.
- [23] P. Glatzel *et al.*, "Reflections on hard x-ray photon-in/photon-out spectroscopy for electronic structure studies," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 188, pp. 17–25, 2013.
- [24] K. Hämäläinen, D. . Siddons, J. . Hastings, and L. . Berman, "Elimination of the Inner-Shell Lifetime Broadening in X-Ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 2850–2853, 1991.
- [25] F. M. F. de Groot, M. Krisch, and J. Vogel, "Spectral sharpening of the Pt L edges by high-resolution x-ray emission," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 195112, 2002.
- [26] W. M. Heijboer *et al.*, "K β -Detected XANES of Framework-Substituted FeZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 10002–10011, 2004.
- [27] P. Glatzel, L. Jacquamet, U. Bergmann, F. M. F. De Groot, and S. P. Cramer, "Site-selective EXAFS in mixed-valence compounds using high-resolution fluorescence detection: A study of iron in Prussian Blue," *Inorg. Chem.*, vol. 41, pp. 3121–3127, 2002.
- [28] A. Bordage, V. Trannoy, O. Proux, H. Vitoux, R. Moulin, and A. Bleuzen, "In situ site-selective transition metal K-edge XAS: a powerful probe of the transformation of mixed-valence compounds," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 17260–17265, 2015.
- [29] Y.-S. Liu, P.-A. Glans, C.-H. Chuang, M. Kapilashrami, and J. Guo, "Perspectives of In-situ/operando resonant inelastic X-ray scattering in catalytic energy materials science," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 200, pp. 282–292, 2015.
- [30] F. M. F. De Groot *et al.*, "1s2p Resonant Inelastic X-ray Scattering of Iron Oxides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 20751–20762, 2005.
- [31] M. Al Samarai *et al.*, "1s3p Resonant Inelastic X-Ray Scattering of Cobalt Oxides and Sulfides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 24063–24069, 2016.

- [32] J. P. Rueff and A. Shukla, “A rixs cookbook: Five recipes for successful rixs applications,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 188, pp. 10–16, 2013.
- [33] P. Glatzel *et al.*, “Resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) spectroscopy at the Mn K absorption pre-edge - A direct probe of the 3d orbitals,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 66, pp. 2163–2167, 2005.
- [34] M. Al Samarai, “X-ray Spectroscopy and Microscopy of Cobalt and Nickel in CoMoS and CoNiMoS Hydrodesulfurization Catalysts,” Thèse, Université Utrecht (Pays-Bas), 2016.
- [35] C. C. Chusuei and D. W. Goodman, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *Encycl. Phys. Sci. Technol. (Third Ed.)*, vol. 17, pp. 921–938, 2003.
- [36] T. Minh Duc, “Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation,” *Tech. l'ingénieur-Archives*, p. P2625 1-33, 1998.
- [37] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, and R. L. Frost, “Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 111–119, 2010.
- [38] “Manuel du logiciel Casa XPS.” [Online]. Available: http://www.casaxps.com/help_manual/line_shapes.htm.
- [39] A. M. Venezia, “X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization,” *Catal. Today*, vol. 77, pp. 359–370, 2003.
- [40] A. Cimino, D. Gazzoli, and M. Valigi, “XPS quantitative analysis and models of supported oxide catalysts,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 104, pp. 1–29, 1999.
- [41] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 2717–2730, 2011.
- [42] “Site Web du Synchrotron SOLEIL.” [Online]. Available: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr>.
- [43] “Ligne LUCIA.” [Online]. Available: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/lucia>.
- [44] A. M. Flank *et al.*, “LUCIA, a microfocus soft XAS beamline,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 246, pp. 269–274, 2006.
- [45] J. P. Rueff *et al.*, “The GALAXIES beamline at the SOLEIL synchrotron: Inelastic X-ray scattering and photoelectron spectroscopy in the hard X-ray range,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 22, pp. 175–179, 2015.
- [46] “Ligne GALAXIES.” [Online]. Available: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/galaxies>.
- [47] “Ligne ROCK.” [Online]. Available: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/rock>.

- [48] V. Briois *et al.*, “ROCK: the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, p. 012146, 2016.
- [49] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, “Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, pp. 1337–1351, 2016.
- [50] C. La Fontaine, L. Barthe, A. Rochet, and V. Briois, “X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: Performances at the SOLEIL’s SAMBA beamline,” *Catal. Today*, vol. 205, pp. 148–158, 2013.
- [51] P. Blanchard, “Synthèse de catalyseurs CoMo/Al₂O₃ par ajout d’un agent complexant. Amélioration de leurs performances catalytiques en hydrodésulfuration de gazoles lourdes par ajout de dopants,” Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.

Chapitre 3

Composés de référence à base de cobalt

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de la caractérisation d'un certain nombre de composés de référence à base de cobalt par la spectroscopie XAS hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS) au seuil K du cobalt, par la spectroscopie XAS au seuil $L_{2,3}$ du cobalt, par la spectroscopie RIXS 1s2p, et par des mesures de type "site sélective" HERPFD-XAS (raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt). Le but est de montrer les avantages et inconvénients de chaque technique pour l'étude des propriétés électroniques et structurales du cobalt dans ces composés. Il s'agit également de déterminer dans quelle mesure la spectroscopie RIXS 1s2p permet de faire la distinction entre les différentes spéciations (degré d'oxydation, coordinence...) au sein d'un même composé. L'analyse des données expérimentales obtenues pour les différentes spectroscopies sera supportée par la modélisation des spectres quand cela est possible. Les composés de références choisis présentent différentes structures où le cobalt peut avoir le degré d'oxydation +II ou +III, dans différentes symétries (octaédrique, Oh et tétraédrique, Td). Une attention particulière a été accordée aux composés ayant une valence mixte et différentes symétries comme l'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

2. Composés où le cobalt possède un degré d'oxydation +II

2.1 Symétrie Oh : nitrate de cobalt et oxyde de cobalt

Le nitrate de cobalt (II) hexahydrate est un sel inorganique de formule chimique $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, dans lequel le cobalt est entouré de six molécules d'eau dans une symétrie octaédrique. Dans ce composé, le cobalt possède le degré d'oxydation +II et a une configuration électronique $3d^7$ dans une configuration haut-spin (HS) $t_{2g}^5 e_g^2$ [1]. Le nitrate de cobalt utilisé est un composé commercialisé par la société Sigma Aldrich.

Dans le composé CoO , le cobalt a le degré d'oxydation +II et est entouré de six ligands oxygènes dans une symétrie octaédrique. Sa structure cristalline est du même type que le chlorure de sodium $NaCl$ (voir Figure 3-1). Comme le nitrate de cobalt, sa configuration électronique est $3d^7$ dans une configuration haut-spin (HS) $t_{2g}^5 e_g^2$ [2]. L'échantillon utilisé est une référence commerciale de la société Alfa Aesar. Ce composé possède de nombreux domaines d'application tels que les matériaux magnétiques, les batteries et la catalyse [3].

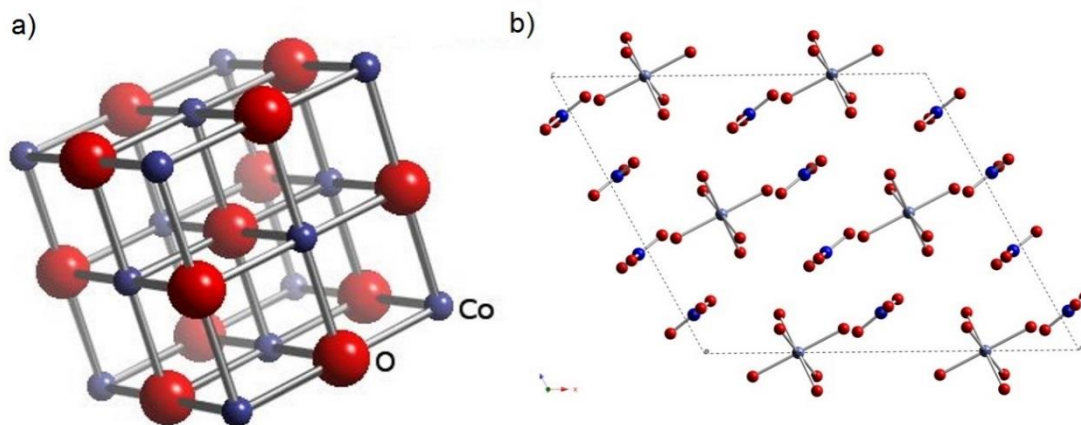


Figure 3-1 : Structure cristalline de a) CoO [4] et b) nitrate de cobalt hexahydraté [5]. Gris : atome de cobalt, rouge : atome d'oxygène, bleu : atome d'azote.

2.1.1 HERPFD-XAS au seuil K du cobalt

2.1.1.1 Principe de l'acquisition

La Figure 3-2 montre la carte RIXS de CoO. Elle représente l'intensité en fonction l'énergie incidente (abscisse) et de l'énergie émise (ordonnée). La raie de fluorescence $K_{\alpha_{1,2}}$ de CoO est également représentée : elle correspond à une coupe verticale de la carte (le long de l'axe des énergies émises). Elle est composée de deux pics principaux à 6930 (K_{α_1}) et 6915 eV (K_{α_2}). Lorsque l'on mesure un spectre XAS de manière classique par détection en fluorescence, on intègre sur toute la raie de fluorescence pour maximiser l'intensité du signal. Lorsque l'on sélectionne un seul canal de désexcitation à une valeur d'énergie d'émission précise (ici, le maximum de la raie de fluorescence K_{α_1} à 6930 eV), on mesure le spectre XAS en haute résolution (noté HERPFD-XAS)[6].

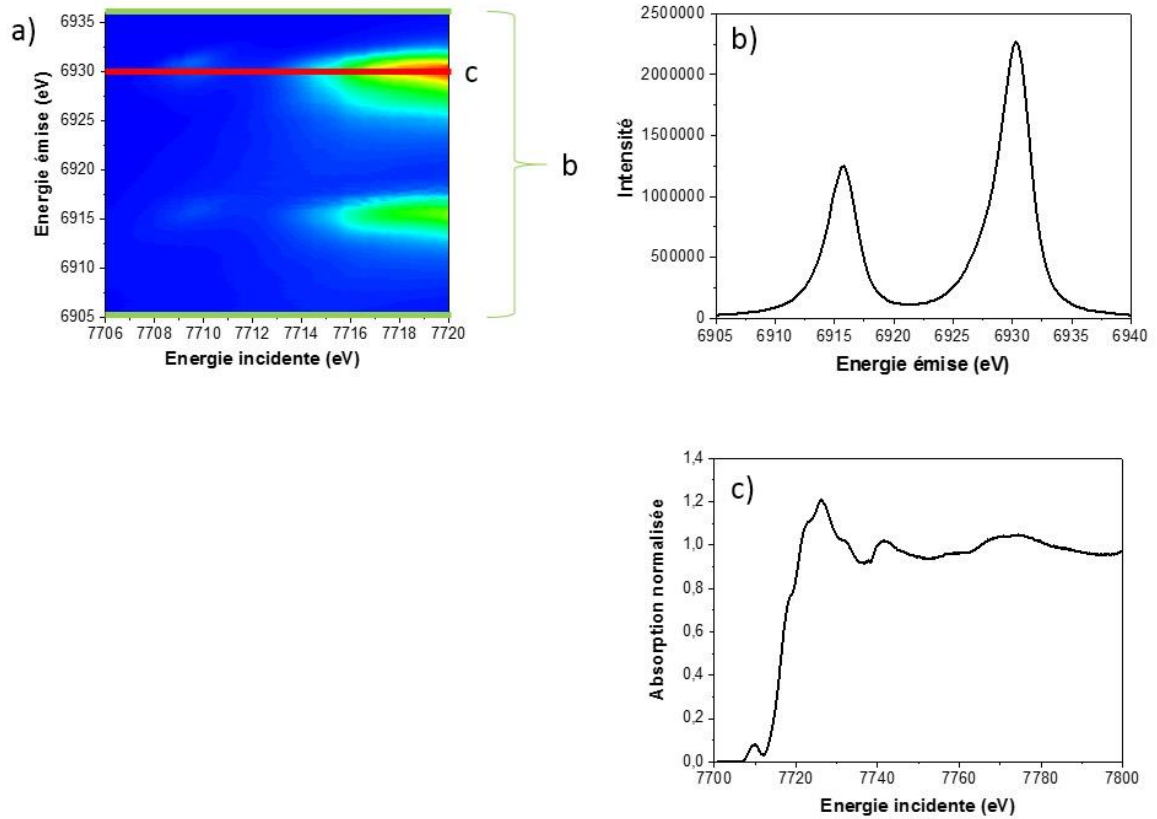


Figure 3-2: Principe de l'acquisition d'un spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt : a) carte RIXS de CoO en énergie émise, b) raie de fluorescence $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt de CoO, c) spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt de CoO enregistré pour une valeur d'énergie émise à 6930 eV.

2.1.1.2 Principe du calcul en différences finies

Quelle que soit l'approche utilisée (monoélectronique ou multiélectronique), le calcul de la section efficace d'absorption X (c'est à dire d'un spectre XAS) se fait en utilisant la règle d'or de Fermi, dont l'expression, dans l'approche monoélectronique, est présentée dans l'équation 1[7] :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{i,f} |\langle f|\hat{O}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1)$$

où α est la constante de structure fine, $\hbar\omega$ l'énergie du photon incident, dont l'absorption provoque la transition entre l'état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i et les états finaux $|f\rangle$ d'énergie E_f et $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ la fonction de Dirac qui assure la conservation de l'énergie. L'opérateur de transition \hat{O} rend compte de l'interaction rayonnement-matière. Cet opérateur, très compliqué dans sa forme générale, se simplifie dans le cadre d'approximations. Le premier ordre est l'approximation dipolaire électrique, l'opérateur de transition s'écrit alors $\hat{O} = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$, où $\vec{\epsilon}$ est le vecteur champ électrique de l'onde électromagnétique incidente et \vec{r} le vecteur position de l'électron. On peut améliorer la description de l'interaction rayonnement-matière en ajoutant

une contribution quadripolaire électrique. \hat{O} s'écrit sous la forme $\hat{O} = \frac{i}{2}(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r})$, où \vec{k} , le vecteur d'onde du photon incident [8]. On se limite en général à l'approximation dipolaire électrique qui est la contribution la plus importante et permet de décrire correctement les spectres expérimentaux. La principale difficulté dans le calcul de la section efficace d'absorption réside dans le calcul des états sondés par le photoélectron (états vides). Cela implique de résoudre l'équation de Schrödinger pour le système présentant un atome absorbeur excité [9]. Le programme FDMNES (Finite Difference Method for Near Edge Structure) développé par Yves Joly [10] permet de calculer des spectres XANES en utilisant deux méthodes pour le calcul de la densité d'état : la diffusion multiple et la méthode des différences finies.

La diffusion multiple est basée sur une approximation du potentiel (approximation muffin-tin) : le potentiel est supposé radial à l'intérieur des sphères atomiques et constant entre celles-ci. Cette simplification permet une solution analytique de l'équation de Schrödinger où la fonction d'onde est exprimée sous forme de combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques, de fonctions Hankel et de fonctions de Bessel. L'avantage de cette approche est sa rapidité. La simplification du potentiel peut cependant conduire à une description trop approximative du système pour reproduire les spectres expérimentaux.

La méthode des différences finies est une méthode numérique de résolution de l'équation de Schrödinger qui repose sur l'élaboration d'un maillage le plus fin possible dans toute la zone de calcul, c'est-à-dire à l'intérieure d'une sphère entourant l'atome absorbeur ainsi qu'un agrégat suffisamment grand autour de lui, pour que le calcul soit représentatif. Sur ce maillage, une discrétisation de l'équation de Schrödinger est réalisée, à la fois sur le potentiel et la fonction d'onde (voir Figure 3-3). Dans la zone centrale des atomes, limité par des sphères de petits rayons (typiquement 0,5 ou 0,6 Å) un développement en harmonique sphérique de la fonction d'onde est réalisé. De même l'extérieur de la zone de calcul est supposé à potentiel constant et un autre développement en harmoniques sphériques est réalisé. A l'interface, entre la zone du maillage et les autres zones des équations de continuité sont utilisés. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est précise que si le maillage est fin. Ceci implique un nombre de points très grand et finalement un système de n équations à n inconnues très grand. Le coût en temps de calcul et en espace mémoire peut devenir très important [7]. Elle a été employée pour les calculs de spectres XANES au seuil K du cobalt des composés de références présentés dans ce chapitre.

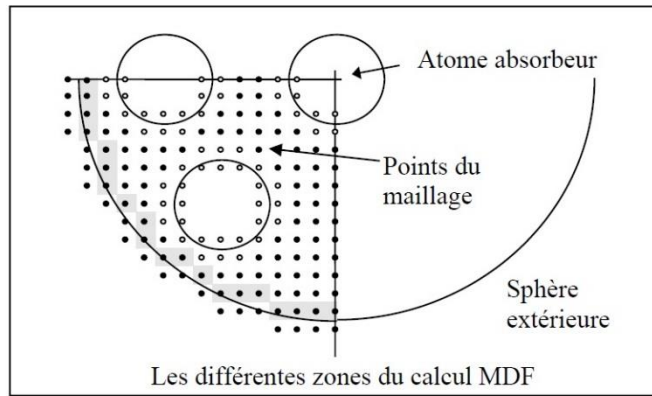


Figure 3-3 : Les différentes zones du calcul en différences finies [11].

2.1.1.3 Résultats

Le spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt de l'oxyde cobalt CoO est présenté dans la Figure 3-4 avec les spectres d'absorption classique et en haute résolution au seuil K du cobalt de CoO pris dans la littérature [12][13]. Le spectre HERPFD-XAS expérimental de CoO est proche de celui présenté dans les travaux de Friebe *et al* [13]. Il présente 5 oscillations distinctes : deux sur la montée de seuil à 7718 et 772 eV, le maximum d'absorption (raie blanche) à 7726 eV, et deux autres oscillations après la raie blanche situées à 7732 et 7740 eV. La comparaison avec le spectre d'absorption classique de CoO présenté dans les travaux de Rochet *et al* [12] montre que les deux oscillations situées sur la montée de seuil à 7718 et 7722 eV se distinguent beaucoup mieux dans le spectre haute-résolution. L'oscillation à 7740 eV est quant à elle, invisible sur le spectre classique. La moindre intensité de la raie blanche dans le cas des spectres HERPFD-XAS par rapport à celle observée dans le cas de mesures en transmission classique est probablement due à un phénomène d'auto-absorption lors de la mesure en fluorescence.

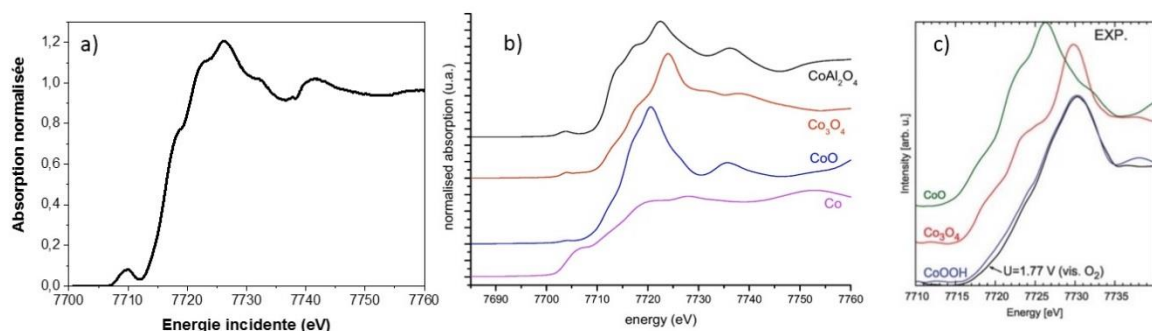


Figure 3-4 : a) Spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt de CoO, b) Spectre XAS classique au seuil K du cobalt de CoO (bleu) issu des travaux de Rochet *et al* [12], Spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt de CoO (vert) issu des travaux de Friebe *et al* [13].

Le spectre HERPFD-XAS de CoO a été modélisé avec la méthode en différences finies. La structure cristallographique de CoO a été prise dans la littérature [14]. La comparaison entre le spectre calculé et le spectre expérimental en haute résolution est présentée dans la Figure 3-5. Sur la Figure 3-5.a sont présentés deux spectres de CoO calculés et convolués avec une largeur de trou de cœur 1s (1,33 eV) et une largeur de trou de cœur 2p (0,43 eV). On remarque qu'avec une convolution d'une largeur de trou de cœur 1s, le spectre ne présente pas l'oscillation sur la montée de seuil à 7718 eV, alors qu'elle est présente sur le spectre convolué avec une largeur de trou de cœur 2p. La largeur du trou de cœur a donc une influence sur la résolution spectrale. Une convolution avec une largeur de trou de cœur 2p (qui est l'état final) sera donc utilisée pour modéliser les spectres d'absorption en haute résolution au seuil K du cobalt. Il faut noter que la zone du pré-seuil n'est pas reproductible par le logiciel FDMNES, puisque le calcul n'est pas fait de manière auto-cohérente. La population électronique des orbitales d n'est donc pas décrite correctement.

Un autre paramètre important est la taille de l'agrégat avec lequel le calcul est effectué. Ce paramètre est défini par un rayon r : l'agrégat sur lequel est effectué le calcul contient tous les atomes compris dans une sphère de rayon r autour de l'atome absorbeur. La Figure 3-5.b montre le spectre HERPFD-XAS expérimental de CoO comparé aux spectres calculés avec différents rayons pour définir l'agrégat à 3, 5 et 7 Å. On remarque, que, plus le rayon de l'agrégat est grand, plus les structures visibles sur le spectre calculé sont nombreuses. Les structures observées peuvent donc venir d'effets à longue distance.

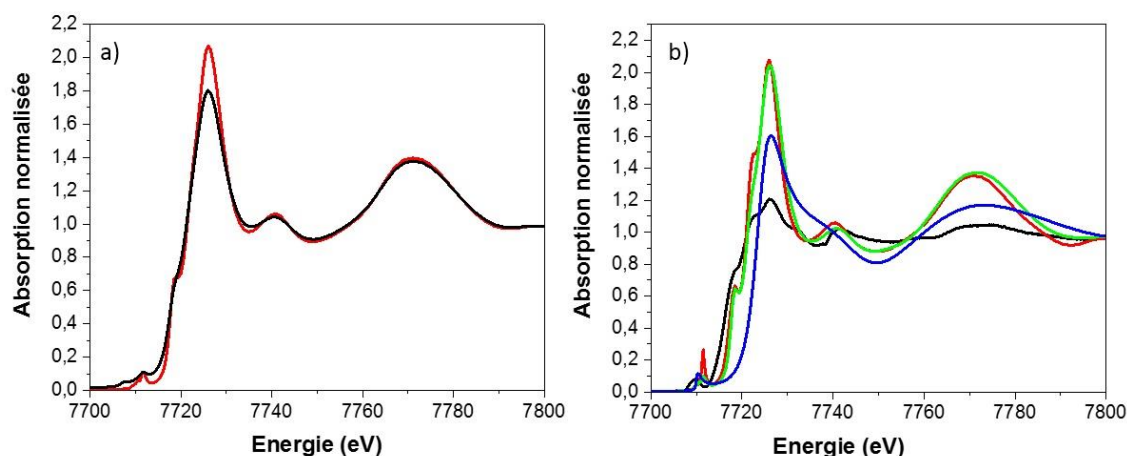


Figure 3-5 : a) Spectres calculés au seuil K du cobalt et convolués avec une largeur du trou de cœur 1s (noir) et une largeur du trou de cœur 2p (rouge), rayon de la sphère de coordination 5 Å, b) Spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt de CoO (noir) comparé avec les spectres calculés avec différents rayons de sphères de coordination : 3 Å (bleu), 5 Å (vert) et 7 Å (rouge).

Le meilleur accord entre le spectre calculé et le spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt de CoO est obtenu pour un calcul de spectre avec un rayon de sphère de

coordination égale à 7 Å (Figure 3-6.a). La différence d'intensité de la raie blanche entre le spectre calculé et le spectre expérimental confirme qu'un phénomène d'auto-absorption diminue artificiellement l'intensité de la raie blanche. Dans l'ensemble, la tendance est bien reproduite à l'exception de l'oscillation située à 7732 eV. Le spectre de CoO calculé dans les travaux de Friebel *et al* [13] ne reproduit pas non plus cette transition (voir Figure 3-6.b) dont la position correspond à la position de la raie blanche du spectre d'absorption de Co₃O₄. Notre calcul ne reproduisant pas non plus cette transition, nous pouvons soupçonner une contamination de notre échantillon par de l'oxyde de cobalt Co₃O₄.

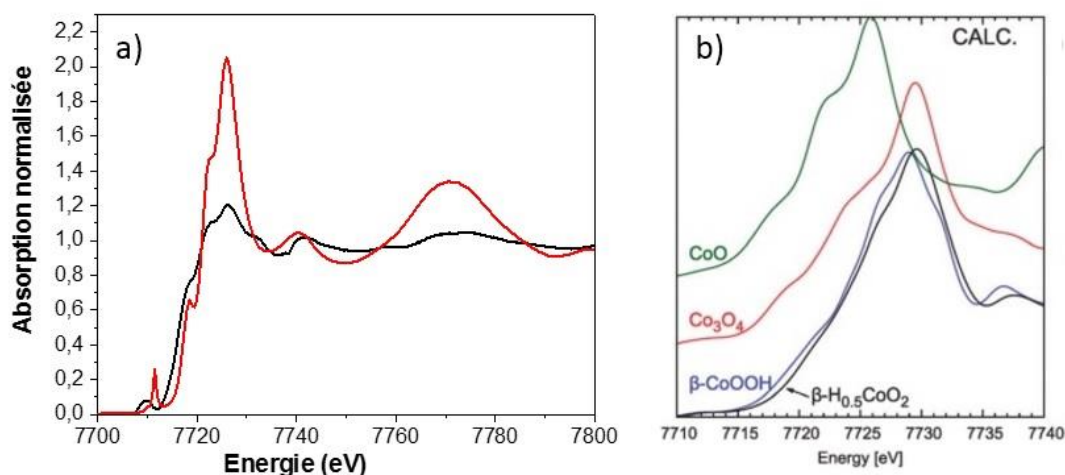


Figure 3-6 : a) Spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt de CoO (noir) comparé avec le spectre calculé avec un rayon de sphère de coordination de 7 Å (rouge), b) Spectre calculé de CoO (vert) venant des travaux de Friebel *et al* [13].

Le spectre XPS du cobalt 2p de notre échantillon de CoO montre une forme globale, identique à celle de l'oxyde de cobalt Co₃O₄, nous en déduisons que notre échantillon de CoO est contaminé en surface par l'oxyde de cobalt Co₃O₄ (voir Figure 3-7).

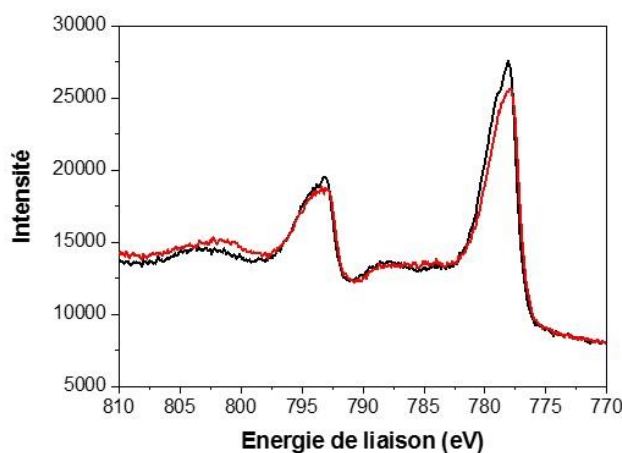


Figure 3-7 : Spectre expérimental XPS Co 2p de "CoO" (rouge) comparé à celui de Co₃O₄ (noir).

La Figure 3-8 montre le spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt du nitrate de cobalt, comparé à son spectre calculé. La structure cristallographique du nitrate de cobalt a été prise dans la littérature [15] pour effectuer le calcul du spectre. Le spectre est composé d'une raie blanche intense à 7725 eV suivi de deux oscillations à 7740 et 7770 eV. La structure est identique à celle présentée dans les travaux de Chu *et al* [16]. Elle présente moins de structures par rapport au spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt de CoO. Cela peut s'expliquer par le fait que le nitrate de cobalt est une espèce monomérique, contrairement à l'oxyde de cobalt CoO.

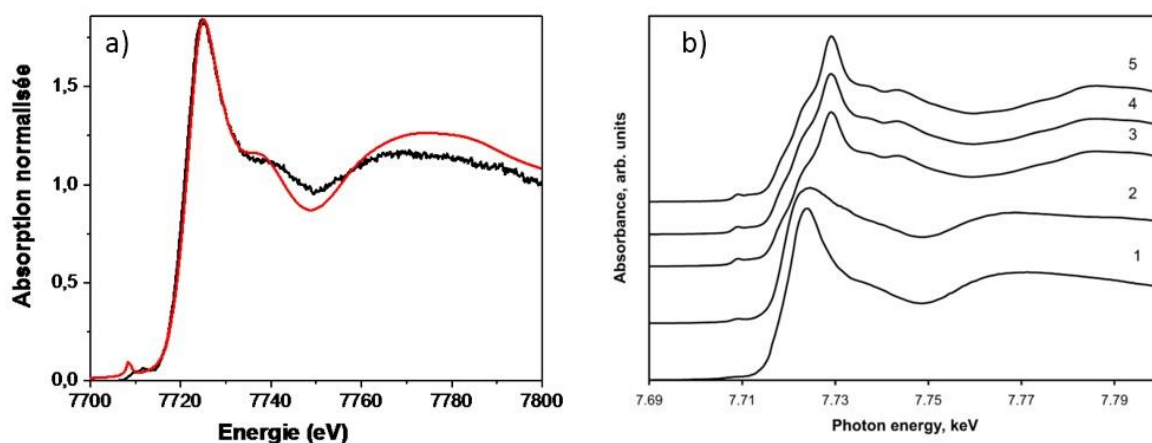


Figure 3-8 : a) Spectre HERPFD-XAS expérimental au seuil K du cobalt du nitrate de cobalt (noir) comparé avec le spectre calculé avec un rayon de sphère de coordination de 7 Å (rouge), b) Spectre XAS expérimental au seuil K du cobalt du nitrate de cobalt (n°1) issu des travaux de Chu *et al* [16].

2.1.2 XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt

La Figure 3-9 présente les spectres XANES expérimentaux aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt respectivement pour le nitrate de cobalt, et les oxydes de cobalt CoO et Co_3O_4 . Le spectre expérimental du nitrate de cobalt possède la même structure que le spectre expérimental de CoO décrit dans la littérature [17]. Le spectre présente deux structures principales qui sont séparées par le couplage spin-orbite du trou de cœur 2p [17]. Elles correspondent respectivement au seuil L_3 (transition de l'état $2p^63d^7$ vers les états $2p^53d^8-(3/2)$ à 778 eV) et au seuil L_2 (transition de l'état $2p^63d^7$ vers les états $2p^53d^8-(1/2)$ à 794 eV), et sont composées de structures multiplets, qui sont plus nombreuses au seuil L_3 qu'au seuil L_2 .

Le spectre expérimental de CoO ne présente pas les 5 transitions observées sur le seuil L_3 du cobalt comme pour le nitrate de cobalt. La transition à 779,5 eV est plus intense et l'épaule, initialement visible à 781 eV pour le nitrate de cobalt, se trouve décalé vers les

hautes énergies à 782 eV comme pour Co_3O_4 . De plus, les spectres de CoO et de Co_3O_4 sont superposables au seuil L_2 . Le maximum d'intensité du spectre du nitrate de cobalt au seuil L_2 du cobalt se situe à 794 eV, alors que les spectres de CoO et Co_3O_4 sont décalés vers les hautes énergies et présentent un maximum à 795 eV. Cette comparaison montre que notre échantillon d'oxyde de cobalt CoO est légèrement oxydé en Co_3O_4 et n'est donc pas pur. Cette contamination de surface est particulièrement visible sur les spectres aux seuils L_2 - L_3 , à cause du mode de détection utilisé pour l'acquisition du spectre. En effet, le spectre a été enregistré par détection en rendement d'électron qui présente une forte sensibilité à la surface de l'échantillon, comme cela a été le cas pour le spectre XPS (cf Figure 3-7).

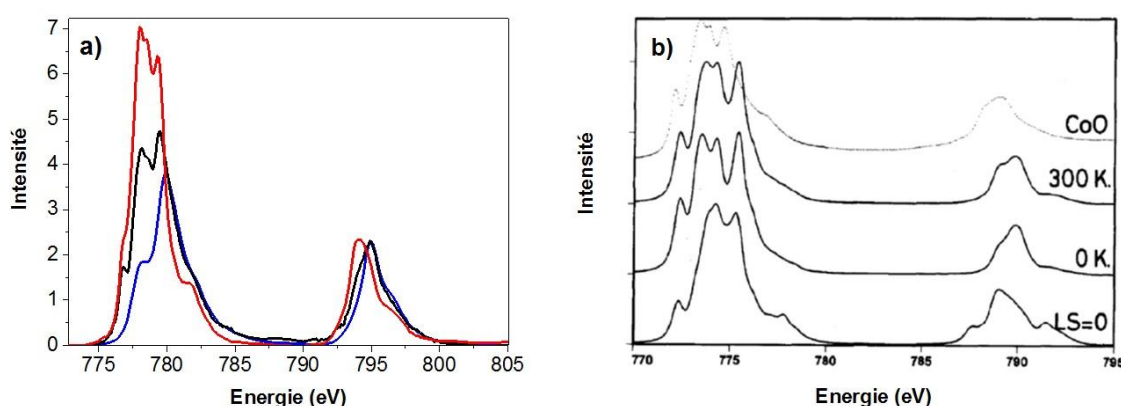


Figure 3-9 : a) Spectres XANES expérimentaux au seuil $L_{2,3}$ du cobalt du nitrate de cobalt (rouge), de CoO (noir) et de Co_3O_4 (bleu), b) Spectre CoO issu de la littérature [17] comparé avec les spectres calculés pour une température de 300K, 0 K et sans couplage spin-orbite 3d.

2.1.3 Calcul spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt

2.1.3.1 Principe du calcul multiplet

Pour modéliser un spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ d'un métal de transition, les interactions entre les électrons de valence 3d ainsi que les interactions avec le trou de cœur 2p doivent être explicitement prises en compte. Ces phénomènes sont décrits comme des effets multiplets et ils sont importants lors de transitions vers les couches électroniques d et f des métaux de transitions et des terres rares partiellement remplies [18]. Dans une approche multiélectronique, la section efficace d'absorption des rayons X s'exprime par la règle d'or de Fermi (voir équation 1 dans la section 2.1.2.2), en prenant en compte également la dégénérescence des états initiaux et finaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ [19]. Pour calculer les états multiélectroniques, on résout l'équation de Schrödinger pour l'ion à N électrons, dans sa configuration initiale et finale. La théorie des multiplets utilise le formalisme des tenseurs sphériques, afin d'avoir une analogie avec les harmoniques sphériques et d'utiliser le théorème de Wigner-Eckart. Les différents termes de

l'hamiltonien peuvent se réécrire sous forme de tenseurs sphériques $T_q^{(k)}$, qui se transforment par rotation comme les harmoniques sphériques Y_m^l , (où l est équivalent à k et m équivalent à q). Pour calculer les états propres, une base de fonctions $|\psi\rangle$ de même symétrie que l'hamiltonien est choisie et les éléments de matrice $\langle\psi|T_q^{(k)}|\psi'\rangle$ sont calculés. La matrice obtenue à la fois pour les configuration initiale et finale, est ensuite diagonalisée, afin de trouver les états et valeurs propres [19] [8].

Dans le cas d'un calcul de spectre XANES au seuil $L_{2,3}$, le logiciel CTM4XAS [20] commence par le calcul des états multiplets de l'ion respectivement dans l'état initial et dans l'état final. Ainsi, pour un métal de transition 3d qui possède une configuration électronique dans un état initial $3d^n$, la dégénérescence des microétats est donnée par l'expression suivante (équation 2) [21] :

$$\binom{10}{n} = \frac{10!}{(10-n)!n!} \quad (2)$$

En ce qui concerne la dégénérescence des microétats d'un état final de configuration électronique $2p^53d^n$, elle est donnée par la formule suivante (équation 3) [21] :

$$6 \times \binom{10}{n} = 6 \times \frac{10!}{(10-n)!n!} \quad (3)$$

L'ensemble de tous ces microétats désigne les fonctions de base, qui sont exprimées en symétrie sphérique (groupe SO_3).

2.1.3.2 Théorie des subductions

L'étape suivante consiste à prendre en compte l'influence du champ cristallin et de calculer les états de l'ion dans la symétrie locale de l'atome absorbeur, notée S_{abs} . Les fonctions de base des états initial et final doivent avoir la symétrie des représentations irréductibles dans S_{abs} . La théorie des subductions permet d'exprimer ces fonctions de SO_3 dans S_{abs} , grâce à une succession de représentations irréductibles d'une suite de sous-groupes du groupe SO_3 , jusqu'au groupe ponctuel de l'atome absorbeur S_{abs} [8].

Il existe donc plusieurs types de subductions possibles. Ces chemins de symétrie (ou encore parfois appelés « branchements ») sont répertoriés dans le livre de Philip Butler [22].

Pour le logiciel CTM4XAS, il utilise le chemin de symétrie suivant (relation 4) :

$$SO_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h} \quad (4)$$

Le logiciel permet de calculer des spectres XAS, XES, XPS, RIXS, et de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD). Le groupe de symétrie C_{4h} étant spécifique aux calculs de dichroïsme circulaire, ce chemin de symétrie a été choisi dans la conception du logiciel, afin d'avoir une interface commune pour permettre également d'effectuer les autres types de calculs de spectres [20].

Les différentes représentations irréductibles issues des différents groupes de symétries (habituellement écrites en notation de Mulliken), sont écrites en notation de Butler dans les fichiers de sortie du logiciel. Ce fichier de sortie regroupe toutes les informations du calcul multiplet sous l'influence du champ cristallin avec la dégénérescence des microétats de l'état initial et de l'état final, les chemins de symétrie de toutes les représentations irréductibles en notations de Butler, les matrices des éléments issus de l'état initial et de l'état final et toutes les matrices de transitions.

2.1.3.3 Exemple : Termes spectraux de l'ion Co^{2+} et descente en symétrie

Comme indiqué dans les sections précédentes, les états multiplets de l'ion Co^{2+} sont d'abord calculés dans une symétrie sphérique SO_3 . Un terme spectroscopique est caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques qui sont associés aux moments cinétiques orbital L , moment cinétique de spin S et au moment cinétique total J , avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. Quand le couplage spin-orbite est important, les termes se séparent en plusieurs niveaux d'énergie selon leurs valeurs de J avec une dégénérescence de $2J+1$. Les termes spectroscopiques ont une expression de la forme : $^{2S+1}X_J$ où X correspond à une lettre S,P,D,F,G,H,I... selon la valeur du moment cinétique orbital $L=0,1,2,3,4,5,6...$

Le Tableau 3 présente l'ensemble des termes spectroscopiques pour l'état initial (configuration $3d^7$) et pour l'état final (configuration $2p^53d^8$) en symétrie sphérique avec leurs dégénérescences respectives. Au total, grâce aux équations 3 et 4, on dénombre 120 microétats pour l'état initial et pour l'état final, on dénombre 270 microétats.

Etat initial : 3d ⁷		
Valeur de J	Termes spectraux	Dégénérescence
1/2	² P, ⁴ P	2
3/2	² P, ² D, ² D, ⁴ P, ⁴ F	5
5/2	² D, ² D, ² F, ⁴ P, ⁴ F	5
7/2	² F, ⁴ G, ⁴ F	3
9/2	² G, ² H, ⁴ F	3
11/2	² H	1
Etat final : 2p ⁵ 3d ⁸		
Valeur de J	Termes spectraux	Dégénérescence
1/2	² S, ² P(3), ⁴ P, ⁴ D(2)	7
3/2	² P(3), ² D(3), ⁴ S, ⁴ P, ⁴ D(2), ⁴ F	11
5/2	² D(3), ² F(3), ⁴ P, ⁴ D(2), ⁴ F, ⁴ G	11
7/2	² F(3), ² G(2), ⁴ D(2), ⁴ F, ⁴ G	9
9/2	² G(2), ² H, ⁴ F, ⁴ G	5
11/2	² H, ⁴ G	2

Tableau 3 : Termes spectroscopiques de l'ion Co²⁺ pour l'état initial 3d⁷ et l'état final 2p⁵3d⁸ avec leurs dégénérescences respectives [21].

Le terme fondamental en symétrie sphérique pour l'ion Co²⁺ en configuration 3d⁷ est le terme ⁴F_{9/2}. Sous l'influence du champ cristallin en symétrie octaédrique en configuration haut-spin, le terme ⁴F devient le terme ⁴T₁ [21]. Or, pour une configuration 3d⁷ haut-spin, l'effet du couplage spin-orbite 3d affecte le terme ⁴T₁ de façon significative, en raison du remplissage partiel des orbitales t_{2g} et e_g. En prenant en compte l'effet du couplage spin-orbite 3d le terme ⁴T₁ se sépare en 4 termes : E₁, E₂ et G, qui est apparaît 2 fois (voir Tableau 4) [18]. Ces nouveaux termes sont obtenus en multipliant la représentation irréductible de la fonction d'espace (T₁) par la représentation irréductible de la fonction de spin (G). Le calcul montre que le nouveau terme fondamental est le terme E₂ [3].

Configuration	Terme de l'état fondamental SO ₃	Terme de l'état fondamental configuration HS en Oh	Symétrie de la fonction de spin en O'	Symétrie globale en O'
3d ⁷	⁴ F	T ₁	G	E ₁ + E ₂ + G+G

Tableau 4 : Effet du couplage spin-orbite 3d sur les termes de la configuration haut-spin 3d⁷ [18].

Les termes E₁, E₂ et G sont issus des représentations irréductibles du groupe double O', qui est le groupe de symétrie Oh étendu. En effet, les valeurs de J sont des demi-entiers pour l'ion Co²⁺, il est nécessaire de considérer des nouvelles représentations, par rapport aux représentations irréductibles initiales du groupe de symétrie Oh déjà existantes [23]. Ces

nouvelles représentations irréductibles sont obtenues par une rotation de 2π supplémentaire par rapport au groupe de rotation usuel de la symétrie octaédrique [23]. Les termes E_1 et E_2 sont respectivement des représentations irréductibles de dimension 2 alors le terme G est une représentation irréductible de dimension 4.

Le programme CTM4XAS procède de manière un peu différente. Partant des termes issus de l'ion libre incluant le couplage spin-orbite (${}^4F_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{3/2}$), il détermine l'effet de la levée de dégénérescence due au champ cristallin en procédant à un abaissement de symétrie du groupe des rotations SO_3 vers le groupe O' . Or, comme écrit précédemment dans la section 2.1.4.2, les représentations irréductibles sont écrites dans la notation de Butler dans les fichiers de sortie du logiciel CTM4XAS. La correspondance entre les notations de Butler et de Mulliken sont exposées dans les livres de Butler [22] et de De Groot [21] pour le groupe de symétrie O' . Elle est résumée dans le Tableau 5.

Notation Butler	Notation Mulliken
0	A₁
$\hat{0}$	A₂
1	T₁
$\hat{1}$	T₂
2	E
+	g
-	u
1/2	E' ou E₁
3/2	U' ou G
$\hat{1}/2$	E'' ou E₂

Tableau 5 : Correspondance entre les notations de Butler et de Mulliken pour les différentes représentations irréductibles du groupe O' [22]. Dans les travaux de De Groot [18], les représentations E' , U' et E'' sont respectivement notées E_1 , G et E_2 .

Le tableau suivant (Tableau 6) donne la descente en symétrie en notation de Butler pour les différents termes à partir du groupe de symétrie sphérique SO_3 pour l'ion Co^{2+} de configuration $3d^7$ jusqu'au groupe de symétrie C_{4h} en utilisant le chemin de symétrie suivant : $SO_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h}$ [22].

SO₃	Oh
1/2	+ 1/2
3/2	+ 3/2
5/2	+3/2 + $\hat{1}/2$
7/2	+1/2 + 3/2 + $\hat{1}/2$
9/2	+1/2 + 3/2+ 3/2
11/2	+1/2 +3 /2+ 3/2+ $\hat{1}/2$
Oh	D_{4h}
1/2	+1/2
3/2	+1/2 +3/2
$\hat{1}/2$	+3/2
D_{4h}	C_{4h}
1/2	+1/2 – (-1/2)
3/2	+3/2 – (-3/2)

Tableau 6 : Descente en symétrie des termes en notation de Butler de l'ion Co²⁺ de configuration 3d⁷ à partir du groupe de symétrie sphérique SO₃ jusqu'au groupe de symétrie C_{4h} via la subduction SO₃ \supset Oh \supset D_{4h} \supset C_{4h} [22].

On obtient ainsi les différents termes électroniques issus de l'éclatement de champ cristallin des termes atomiques : (⁴F_{9/2}: E₁, G, G ; ⁴F_{7/2}: E₁, E₂, G ; ⁴F_{5/2}: E₂, G ; ⁴F_{3/2}: G) pour une géométrie octaédrique. Bien évidemment si, dans la première approche présentée, nous avons introduits les termes de plus haute énergie (⁴T₂ et ⁴A₂), nous aurions obtenus le même résultat global. Le calcul permet d'ordonner tous ces termes par énergie croissante et de déterminer que le terme fondamental pour un une configuration électronique d⁷ en champ octaédrique est de symétrie E₂.

La problématique est la même pour la configuration électronique excitée, à ceci près que dans ce cas, il nous faut déterminer tous les termes et pas uniquement le terme de l'état fondamental, de manière à pouvoir déterminer les transitions autorisées entre l'état fondamental et tous les termes spectroscopiques de la configuration électronique excitée.

2.1.3.4 Résumé : Etapes du calcul multiplet

On peut résumer les différentes étapes de calcul de spectre avec le logiciel CTM4XAS dans l'ordre suivant :

- 1) Calcul des états de l'ion sphérique à partir des configurations électroniques de l'état initial et de l'état final (dégénérescence des microétats)
- 2) Calcul des états de l'ion dans la symétrie locale (influence du champ cristallin, théorie des subductions)

- 3) Calcul des probabilités de transitions entre l'état fondamental et les différents états excités (les transitions sont discrètes, aussi obtient-on des "sticks")
- 4) Convolution des sticks par une convolution Lorentzienne (liée à la durée de vie du trou de cœur) et par une convolution Gaussienne (liée à la résolution instrumentale).

2.1.3.5 Résultats

Le calcul du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt pour le nitrate de cobalt a été réalisé avec les paramètres donnés dans les travaux de Amber M. Hibberd *et al* [24] pour un ion Co^{2+} en symétrie octaédrique à une température de 300 Kelvin (voir Tableau 7). Le paramètre d'éclatement du champ cristallin $10Dq$ correspond à la séparation entre les niveaux t_{2g} et e_g des orbitales d lorsque l'ion se trouve dans une symétrie octaédrique. Le paramètre de réduction des intégrales de Slater représente la réduction qu'il faut imposer aux intégrales de répulsion de Coulomb entre les électrons de cœur 2p et les électrons 3d (notée Fpd), et entre les électrons 3d entre eux (notée Fdd) par rapport aux intégrales de coulomb de l'ion libre. Le même paramètre de réduction est appliqué aux intégrales d'échanges 2p-3d liées à la présence du trou de cœur 2p (notée Gpd) [24]. Une valeur de 0.85 signifie qu'on ne prendra que 85% de la valeur atomique de ces intégrales pour le calcul en présence des ligands. Le couplage spin-orbite de valence 3d représente l'interaction du spin des électrons de valence avec leur moment cinétique orbital (couplage spin-orbite) qui, dans ce cas, n'a pas été réduit. La convolution lorentzienne a été effectuée avec une largeur de trou de cœur 2p de 0.4 eV. Quant à la convolution gaussienne du spectre calculé qui est liée à la résolution expérimentale, elle a été effectuée avec une valeur de 0,2 eV, afin de visualiser un maximum de transition. Le spectre calculé et le spectre expérimental du nitrate de cobalt sont comparés ensemble dans la Figure 3-10. Dans le cas de l'ion Co^{2+} , le spectre d'absorption décrit une transition dipolaire à partir de l'état initial $2p^63d^7$ vers les états excités $2p^53d^8$. Dans l'ensemble, la tendance est bien reproduite.

Degré d'oxydation, symétrie et configuration de spin de l'atome de cobalt	Valeur de $10Dq$ (eV)	Réduction des intégrales de Slater	Réduction du couplage spin-orbite de valence
Co^{2+} Oh HS	0,8	0,85	1

Tableau 7 : Paramètres utilisés lors du calcul du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt pour le nitrate de cobalt.

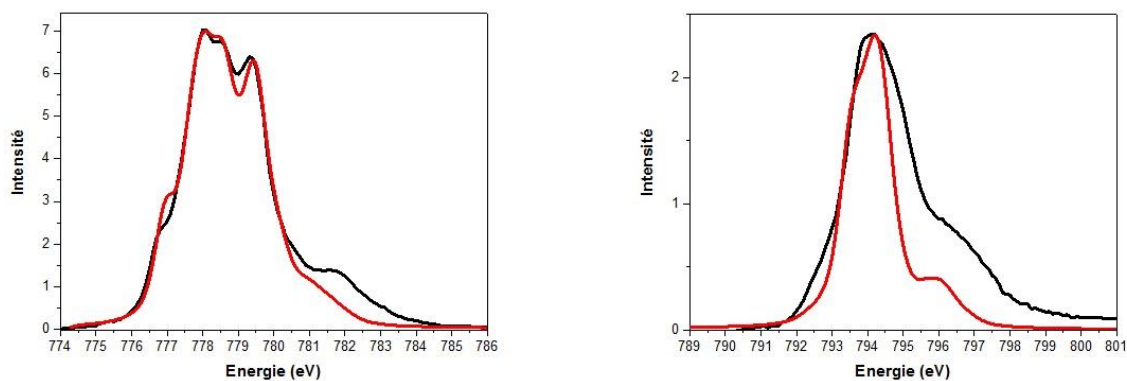


Figure 3-10: Comparaison du spectre XANES expérimental du nitrate de cobalt (noir) au seuil L₃ (gauche) et L₂ (droite) du cobalt avec le calcul du spectre de l'ion Co²⁺ en symétrie octaédrique (rouge).

Le spectre expérimental de CoO montrant une contamination de Co₃O₄, la modélisation n'a pas été effectuée.

2.1.4 RIXS 1s2p

2.1.4.1 Principe de l'acquisition et coupes d'une carte RIXS 1s2p

L'acquisition des données RIXS se réalise en faisant varier à la fois l'énergie incidente et l'énergie émise autour d'un seuil d'absorption donné. Pour chaque valeur d'énergie incidente, un spectre de fluorescence (émission) est enregistré à partir des raies de fluorescence $K_{\alpha_{1,2}}$ pour le RIXS 1s2p. Les données RIXS se présentent sous la forme d'une carte en deux dimensions. Lors de l'enregistrement, la carte RIXS présente l'intensité en fonction de l'énergie émise (ordonnée) et de l'énergie incidente (abscisse). Quand on réalise la différence entre l'énergie incidente et l'énergie émise, on obtient l'énergie de transfert. La carte RIXS peut donc être reconstruite en portant l'énergie de transfert en ordonnée.

La carte RIXS 1s2p du cobalt a été enregistrée dans un domaine d'énergie incidente allant de 7704 à 7720 eV et d'énergie d'émission allant de 6905 à 6940 eV avec un pas de 0,25 eV. La durée totale de l'enregistrement d'une carte RIXS varie entre 3 et 4 heures.

On peut extraire des cartes RIXS différents types de spectres en réalisant des coupes verticales ou horizontales. La Figure 3-11 présente une carte RIXS de CoO en énergie de transfert avec les différentes coupes qui donnent différents spectres [25]. Pour rappel, une coupe verticale (constant incident energy, CIE) représente un spectre XANES au seuil L_{2,3} reconstruit à partir de données obtenues grâce à une excitation au seuil K, nommé également "pseudo-XANES" au seuil L_{2,3} puisque ce n'est pas le spectre d'absorption L_{2,3} qui est mesuré, mais la fluorescence au seuil K. La coupe diagonale (constant emission energy, CEE) donne un pseudo-

spectre XANES au seuil K en haute résolution dans la zone du pré-seuil. En effet, le spectre issu de la coupe diagonale, peut présenter des caractéristiques supplémentaires à cause des effets d'interférences qu'il y a entre les phénomènes d'absorption et d'émission dans le processus du RIXS [26], et reste donc une approximation d'un spectre XANES en haute résolution (HERPFD-XAS).

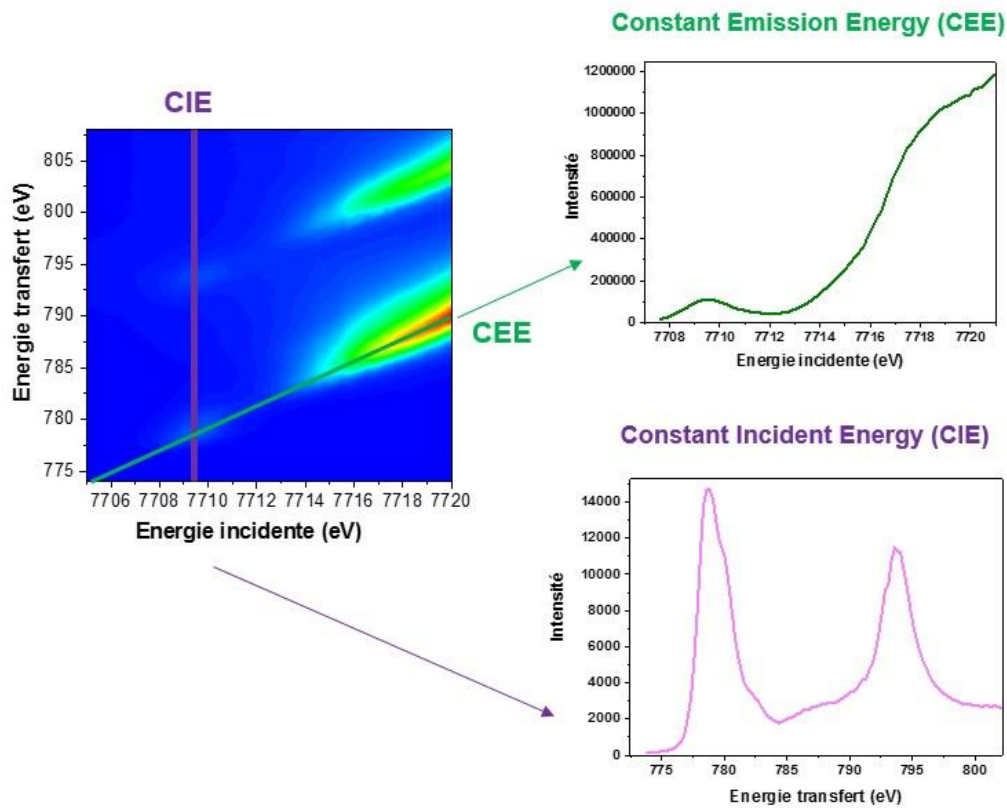


Figure 3-11 : Différents types de coupes obtenues sur la carte RIXS 1s2p en énergie de transfert du composé Co_3O_4 . Coupe verticale : CIE Constant Incident Energy et coupe diagonale : CEE, Constant Emission Energy. Adapté de [25].

2.1.4.2 Résultats expérimentaux

Les propriétés électroniques de CoO ont été également étudiées par la spectroscopie RIXS dans la littérature [3] [2]. Les auteurs ont ainsi pu montrer l'effet de la température sur l'évolution de la structure électronique de CoO, qui s'explique par une contribution des termes spectroscopiques du premier état excité, à cause d'une petite population thermique de celui-ci [3].

La Figure 3-12 montre les cartes RIXS en énergie de transfert du nitrate de cobalt et de CoO respectivement pour les régions des seuils L_2 et L_3 du cobalt. Elles ont été reconstruites à partir des cartes RIXS en énergies émises enregistrées avec une résolution de l'analyseur à 1 eV. Les spectres RIXS issus des coupes verticales des cartes RIXS en énergie de transfert, nous intéressent particulièrement dans ces travaux de thèse, en raison de l'accès qu'ils donnent de

manière indirecte aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt. On peut ainsi sonder des seuils de basse énergie avec des photons de haute énergie, ce qui permet des études *in situ*.

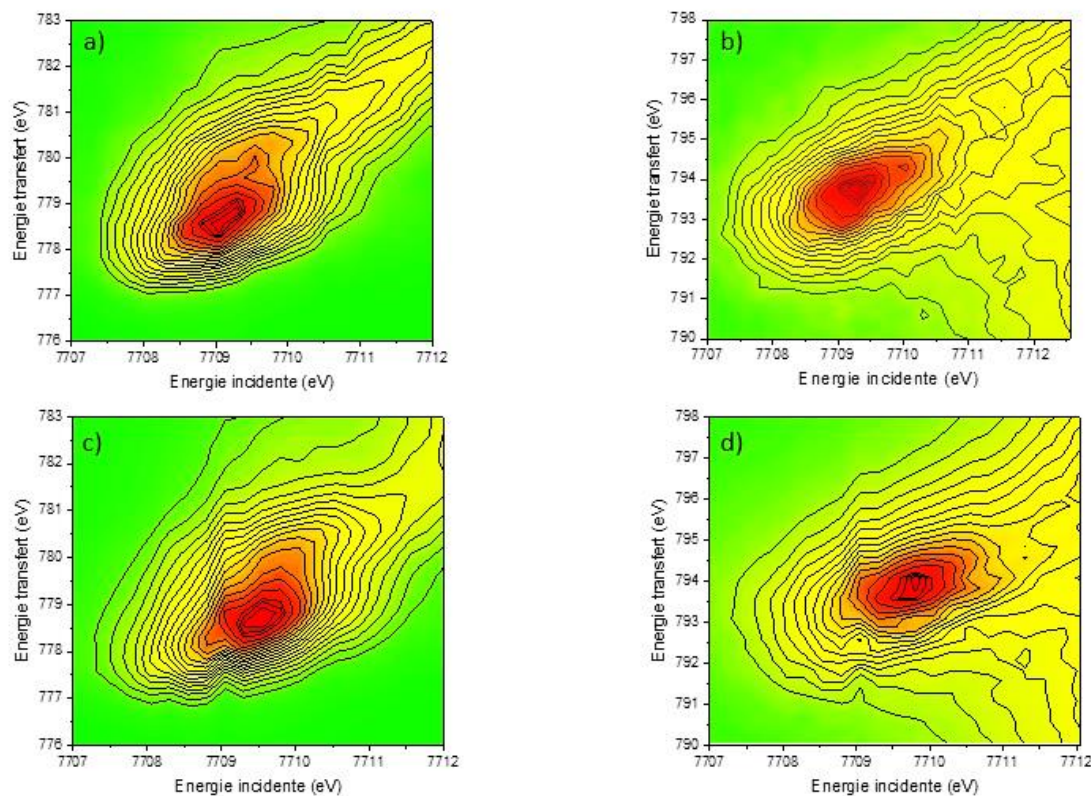


Figure 3-12 : Cartes RIXS $1s2p$ en énergie de transfert du nitrate de cobalt : a) région seuil L_3 du cobalt, b) région seuil L_2 du cobalt, et CoO : c) région seuil L_3 du cobalt, d) région seuil L_2 du cobalt.

Les cartes RIXS exposées dans la Figure 3-12 montrent des tâches, qui ont des structures localisées entre 7709 et 7710 eV. Elles représentent le préseuil. Au seuil L_3 du cobalt, la grande différence entre les deux composés sur les cartes RIXS expérimentales, est l'élongation de la tâche entre 7711 et 7712 eV observée sur la carte RIXS du nitrate de cobalt. Alors que pour CoO, dans cette même zone d'énergie entre 7711 et 7712 eV, les contours de la tâche sont délimités.

De manière qualitative, pour un ion Co^{2+} avec une configuration électronique $3d^7$, les coupes décrivent les transitions quadripolaires, à partir de l'état fondamental de configuration $1s^22p^63d^7$ vers plusieurs états intermédiaires de configuration $1s^12p^63d^8$, suivies de transitions dipolaires à partir des états intermédiaires de configuration $1s^12p^63d^8$ vers les états finaux de configuration $1s^22p^53d^8$ [3]. Chaque coupe verticale issue de la carte RIXS en énergie de transfert représente un spectre RIXS à une énergie précise. La Figure 3-13 montre trois spectres RIXS du nitrate de cobalt et de CoO issus des coupes verticales à trois valeurs d'énergies différentes : 7708,5 eV (avant le maximum d'intensité de la tâche), 7709,5 eV (au maximum d'intensité de la tâche) et à 7710,5 eV (après le maximum d'intensité de la tâche).

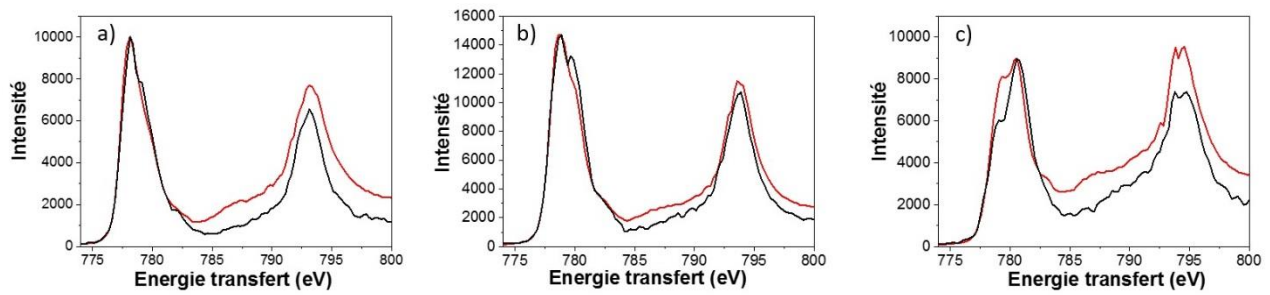


Figure 3-13 : Spectres RIXS du nitrate de cobalt (noir) et de CoO (rouge) issus des coupes verticales à différentes énergies : a) 7708,5 eV, b) 7709,5 eV et c) 7710,5 eV.

On remarque que, les spectres RIXS suivent la même évolution quelle que soit la valeur de l'énergie, à partir de laquelle on réalise la coupe verticale sur la carte RIXS. En effet, le nitrate de cobalt et le CoO possèdent tous les deux le même degré d'oxydation du cobalt (Co^{2+}) dans une symétrie octaédrique. Une particularité se trouve sur le spectre RIXS venant de la coupe verticale à 7709,5 eV. On observe également, toujours sur la région du seuil L_3 du cobalt vers 780 eV, une inversion d'intensité de ce doublet sur ces spectres RIXS, lorsque la coupe est réalisée à une valeur d'énergie qui se situe à 7710,5 eV (après le maximum de la tâche sur la carte RIXS).

Il est également intéressant d'effectuer une intégration sur l'ensemble des spectres RIXS, afin de savoir si le spectre RIXS intégré est équivalent au spectre d'absorption classique au seuil $L_{2,3}$ du cobalt. On peut réaliser cette intégration verticalement sur la carte RIXS [27]. Une intégration verticale sur la carte RIXS donne accès au spectre RIXS intégré. La Figure 3-14 montre un spectre RIXS intégré du nitrate de cobalt à partir de coupes verticales comprises entre 7708 et 7711 eV.

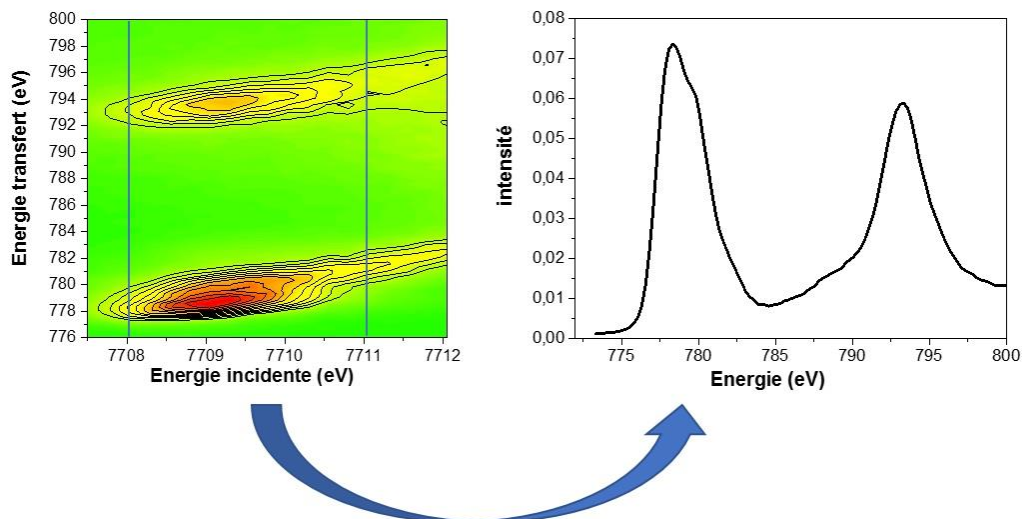


Figure 3-14 : Spectre RIXS intégré du nitrate de cobalt au « pseudo » seuil $L_{2,3}$ du cobalt. Intégration sur toutes les coupes verticales de la carte RIXS en énergie de transfert sur un intervalle de 3 eV entre 7708 et 7711 eV.

Comme cela a été précisé au début de cette section, les spectres RIXS venant des coupes verticales des cartes RIXS en énergie de transfert donne un accès « indirect » au seuil $L_{2,3}$ du cobalt via la reconstruction de la carte RIXS énergie de transfert à partir de la carte RIXS énergie émise. Il est en de même pour le spectre RIXS intégré. Il a été comparé avec le spectre XANES du nitrate de cobalt au seuil $L_{2,3}$ du cobalt dans la Figure 3-15. On remarque les deux structures du spectre RIXS intégré et du spectre d'absorption sont différentes. Les principales structures se retrouvent même si la résolution expérimentale du RIXS est plus faible.

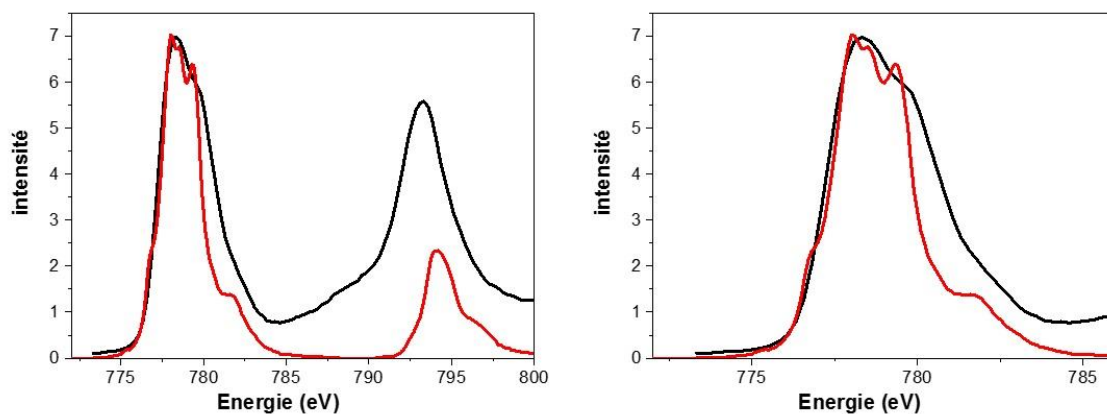


Figure 3-15 : Gauche : Comparaison entre le spectre RIXS intégré du nitrate de cobalt (noir) et du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt (rouge). Droite : Zoom au seuil L_3 du cobalt.

La comparaison entre ces deux types de spectres, présenté dans la Figure 3-15, montre que l'intensité relative entre le seuil L_3 et le seuil L_2 du cobalt, habituellement observée pour le spectre d'absorption classique, n'est pas respecté pour le spectre RIXS intégré. En effet, l'intensité du seuil L_2 du cobalt est beaucoup plus élevée.

Les différences s'expliquent par le fait que les transitions observées sont différentes sur le spectre RIXS intégré et sur le spectre d'absorption classique au seuil $L_{2,3}$ du cobalt : ils n'ont pas été mesurés de la même façon. En effet, pour enregistrer une carte RIXS, un spectre d'émission est enregistré pour chaque valeur d'énergie incidente, ce qui implique que plusieurs états d'intermédiaires sont sondés (voir Figure 3-16). De plus, les spectres RIXS issus des coupes verticales de la carte RIXS contiennent à la fois les transitions dipolaires et quadripolaires venant de l'excitation du trou de cœur $1s$ (pour un ion Co^{2+} , la transition observée est : $1s^2 2p^6 3d^7 \rightarrow 1s^1 2p^6 3d^8$). Ceci implique que les états $4p$ sont mélangés aux états $3d$, comme les états $3d$ eux-mêmes peuvent être sondés. En revanche, pour le spectre d'absorption classique au seuil $L_{2,3}$ du cobalt, seules les transitions dipolaires sont observées avec l'excitation d'un électron de cœur $2p$ vers les états $3d$: la contribution des états $4p$ au spectre est nulle. De plus, tout ce raisonnement ne prend pas en compte le fait qu'il y a dans le processus physique du RIXS un couplage entre l'absorption et l'émission : on a affaire à un processus d'émission résonnante. Il est donc nécessaire de recourir à la modélisation de la carte RIXS afin de pouvoir exploiter et interpréter les données RIXS.

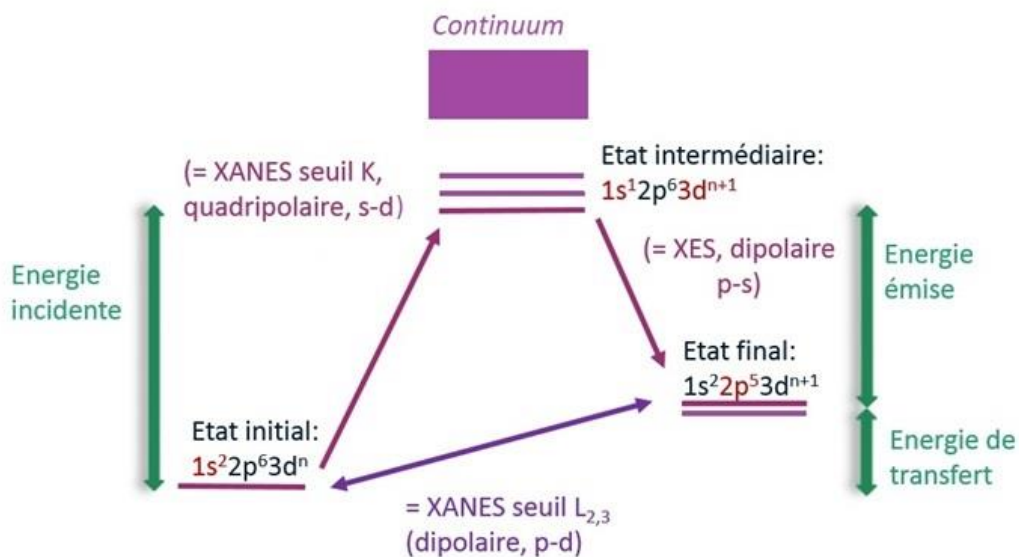


Figure 3-16 : Principe de la spectroscopie RIXS $1s2p$. Schéma adapté d'après la référence [25].

Les résultats du calcul de la carte RIXS pour un ion Co^{2+} en symétrie octaédrique sont présentés dans la section suivante.

2.1.5 Calcul de la carte RIXS 1s2p pour un ion Co²⁺ en symétrie Oh

2.1.5.1 Principe du calcul de la carte RIXS

Le logiciel CTM4RIXS a également été développé par Frank de Groot et Eli Stavitski dans la continuité du logiciel CTM4XAS [20]. Le logiciel permet de calculer des cartes RIXS et s'appuie sur les fichiers de sortie des spectres d'absorption et d'émissions issus des calculs effectués avec le logiciel CTM4XAS. Ces deux spectres d'absorption et d'émission sont ensuite combinés grâce à la formule de Kramers-Heisenberg (équation 5) :

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|T_2|n\rangle \langle n|T_1|g\rangle}{E_g - E_n + \Omega - i\Gamma_k/2} \right|^2 \times \frac{\Gamma_f/2\pi}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \Gamma_f^2/4} \quad (5)$$

où $F(\Omega, \omega)$ désigne l'amplitude de diffusion du signal RIXS en fonction de l'énergie incidente Ω et de l'énergie émise ω ; $|n\rangle$ est l'état intermédiaire, $|g\rangle$ est l'état initial, $|f\rangle$ est l'état final avec leurs énergies respectives E_n , E_g et E_f ; T_1 et T_2 désignent respectivement les opérateurs de transition quadripolaire et dipolaire ; et Γ_k , Γ_f sont les largeurs de la durée de vie des trous de cœurs respectivement pour les états intermédiaires et pour l'état final. Il faut noter que ce logiciel ne prend en compte que la contribution quadripolaire dans le calcul des cartes RIXS. La simulation des cartes RIXS avec la contribution dipolaire (et uniquement la contribution dipolaire) peut se réaliser en utilisant le modèle continuum, qui est décrit dans les travaux de Bagger *et al* [28]. Cette méthode de calcul est expliquée pour le calcul de la carte RIXS de LaCoO₃ (voir section 3.5).

2.1.5.2 Résultats

Le calcul de la carte RIXS pour un ion Co²⁺ en symétrie octaédrique a été effectué avec les mêmes paramètres que le calcul du spectre XANES au seuil L_{2,3} du cobalt pour le nitrate de cobalt (voir Tableau 7). Le calcul de la carte RIXS possède un paramètre supplémentaire, qui est la résolution de l'analyseur. Elle a été fixée à une valeur de 1 eV, qui est la résolution expérimentale. Un autre calcul de la carte RIXS a été effectué avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV. En effet, une résolution de l'analyseur à 0,3 eV a été utilisée dans les travaux de De Groot *et al* [27]. Les auteurs expliquent dans leurs travaux, qu'une résolution de l'analyseur fixée à 0,3 eV permet d'obtenir des structures multiplets beaucoup plus détaillées dans le calcul des cartes RIXS. La Figure 3-17 présente les cartes RIXS calculées pour un ion Co²⁺ en symétrie octaédrique, à la fois pour une résolution de l'analyseur à 1 eV et à 0,3 eV. Les valeurs des énergies de transfert de la carte calculée ont été calibrées de manière à faire coïncider le maximum d'intensité du pic principal du spectre RIXS intégré expérimental avec celui du

spectre calculé du nitrate de cobalt dans la région du seuil L_3 . Les valeurs des énergies incidentes de la carte calculée ont quant à elles été calibrées par rapport au maximum d'intensité de la tâche principale de la carte RIXS expérimentale du nitrate de cobalt au seuil L_3 (voir Figure 3-18). On remarque que les caractéristiques des tâches sont plus détaillées et plus nombreuses dans la carte RIXS calculée avec la résolution de l'analyseur fixée à 0,3 eV. Cependant, on observe moins de structures au seuil L_2 qu'au seuil L_3 du cobalt. Sur les cartes RIXS calculées avec une résolution de l'analyseur à 1 eV, on observe la présence d'une seule tâche avec des contours moins détaillés par rapport aux cartes RIXS calculées avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV. Au seuil L_3 du cobalt, la tâche évolue le long de l'axe des énergies de transfert, donc de façon verticale, tandis qu'au seuil L_2 du cobalt, elle évolue à la fois en fonction de l'énergie de transfert et de l'énergie incidente, donc de façon diagonale. Les cartes calculées avec une résolution d'analyseur de 1 eV sont finalement en bon accord avec les données expérimentales (la carte RIXS expérimentale obtenue avec une résolution d'analyseur de 1eV présente une seule tâche centrée à 7709 eV pour le seuil L_3).

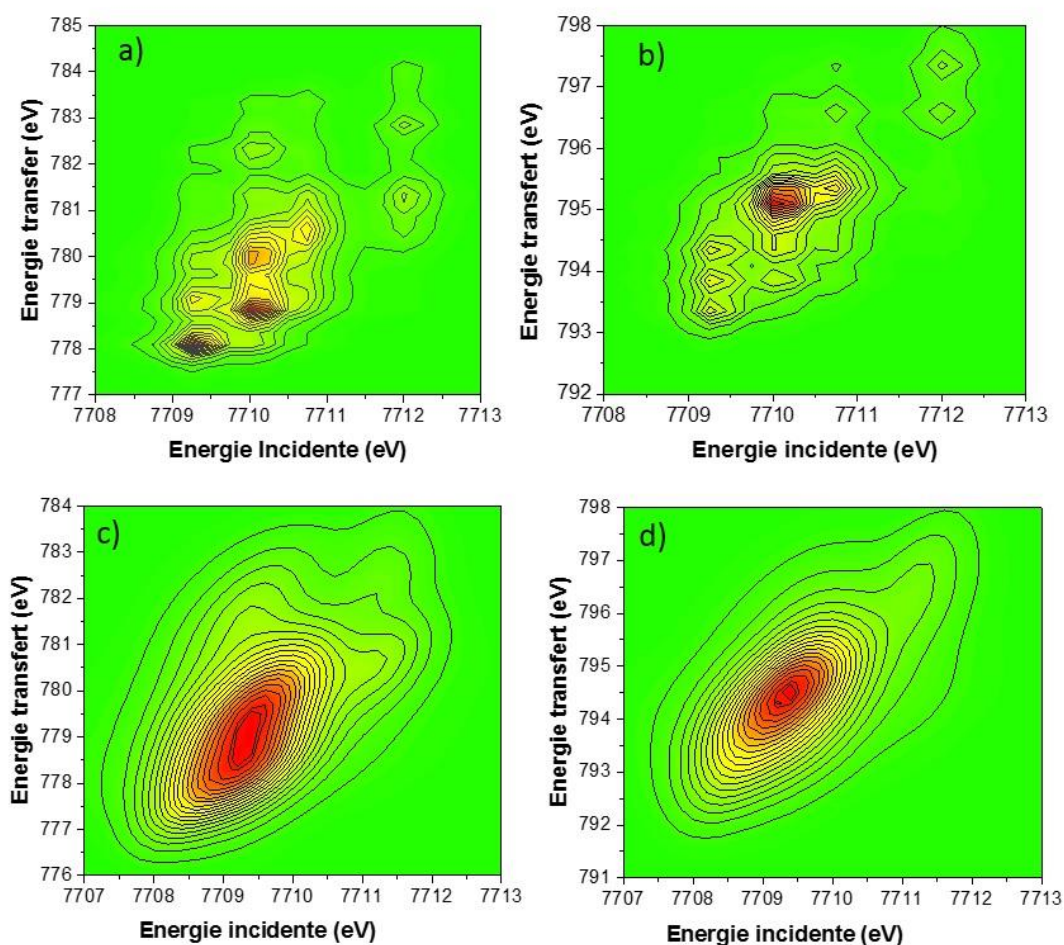


Figure 3-17 : Calcul de la carte RIXS pour un ion Co^{2+} en symétrie octaédrique : a) région du seuil L_3 du cobalt avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV, b) région du seuil L_2 du cobalt avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV, c) région du seuil L_3 du cobalt avec une résolution de l'analyseur à 1 eV, d) région du seuil L_2 du cobalt avec une résolution de l'analyseur à 1 eV.

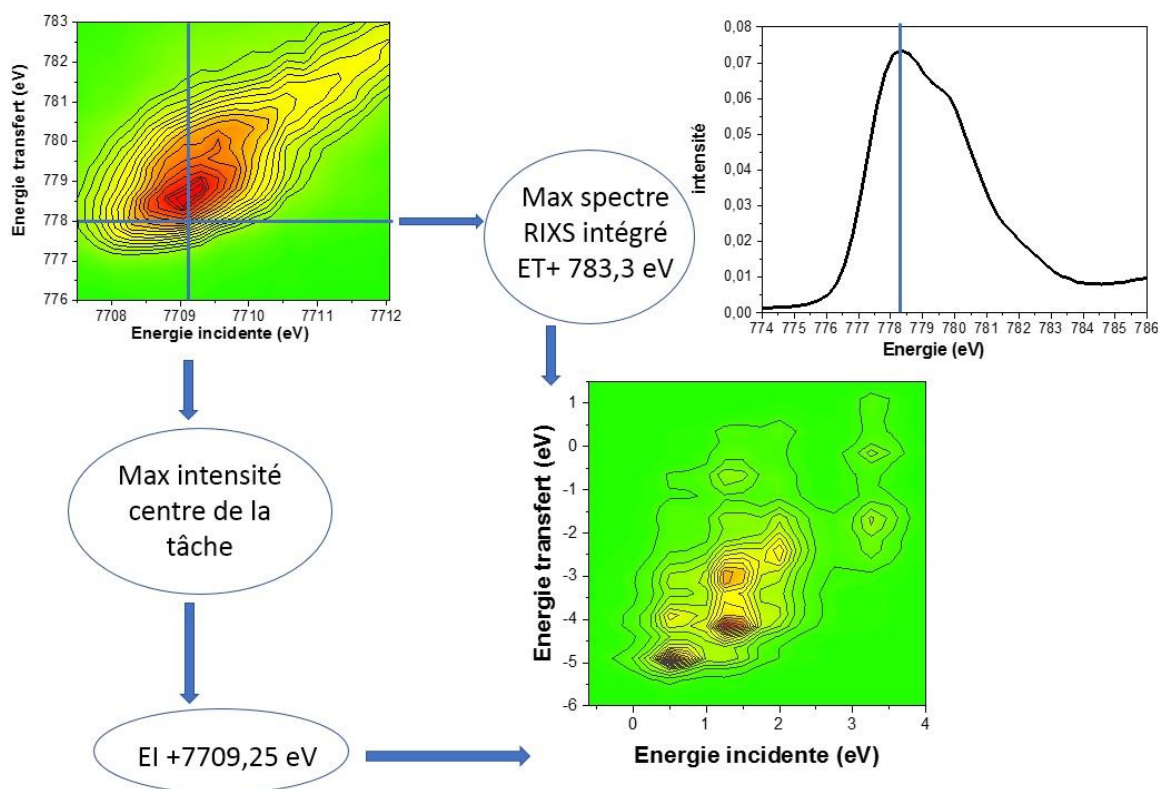


Figure 3-18 : Procédure de calibration de la carte RIXS calculée de l'ion Co^{2+} en symétrie Oh (centre). L'échelle des énergies de transfert (ET) a été calibrée par rapport au maximum d'intensité du spectre RIXS intégré (haut droite) et l'échelle des énergies incidente (EI) a été calibré au maximum d'intensité au centre de la tâche située au seuil L_3 du cobalt sur la carte RIXS expérimentale du nitrate de cobalt (haut gauche).

Les spectres RIXS venant des coupes verticales de la carte RIXS calculée avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV, ont été comparés avec les spectres RIXS expérimentaux issus des coupes verticales de la carte RIXS du nitrate de cobalt aux mêmes valeurs d'énergie incidente dans la Figure 3-19. Les structures multiplets étant plus nombreuses au seuil L_3 qu'au seuil L_2 du cobalt, seule la région du seuil L_3 du cobalt est exposée. Les spectres RIXS expérimentaux venant des coupes verticales à 7708,5 eV et 7709,5 eV possèdent des structures de type doublet, avec un épaulement moins intense à 779 eV. A une énergie de 7710,5 eV, ce même doublet présente une inversion d'intensité avec un épaulement moins intense à 778 eV. Quant aux spectres RIXS calculés, ils possèdent des structures de type triplet, qui suivent la même évolution que les spectres RIXS expérimentaux. Une particularité se présente sur la coupe verticale à 7710,5 eV, où un épaulement apparaît à 778 eV. Cet épaulement est visible sur le spectre expérimental et le spectre calculé même s'il est plus intense pour le spectre RIXS calculé que pour le spectre RIXS expérimental. Les coupes verticales venant de la carte RIXS calculée avec une résolution de l'analyseur à 1 eV, ne montrent aucune structure détaillée, à cause d'une résolution trop faible. Seulement un pic d'une intensité maximale à 777 eV suivi d'un épaulement à 781 eV. Mais, dans l'ensemble, les spectres RIXS calculés suivent la même tendance que les spectres RIXS expérimentaux du nitrate de cobalt. Le calcul avec une

résolution d'analyseur de à 0,3 eV permet d'identifier des structures présentes dans les spectres expérimentaux. Une reproduction exacte des spectres expérimentaux par le calcul nécessiterait de modifier certains paramètres de convolution.

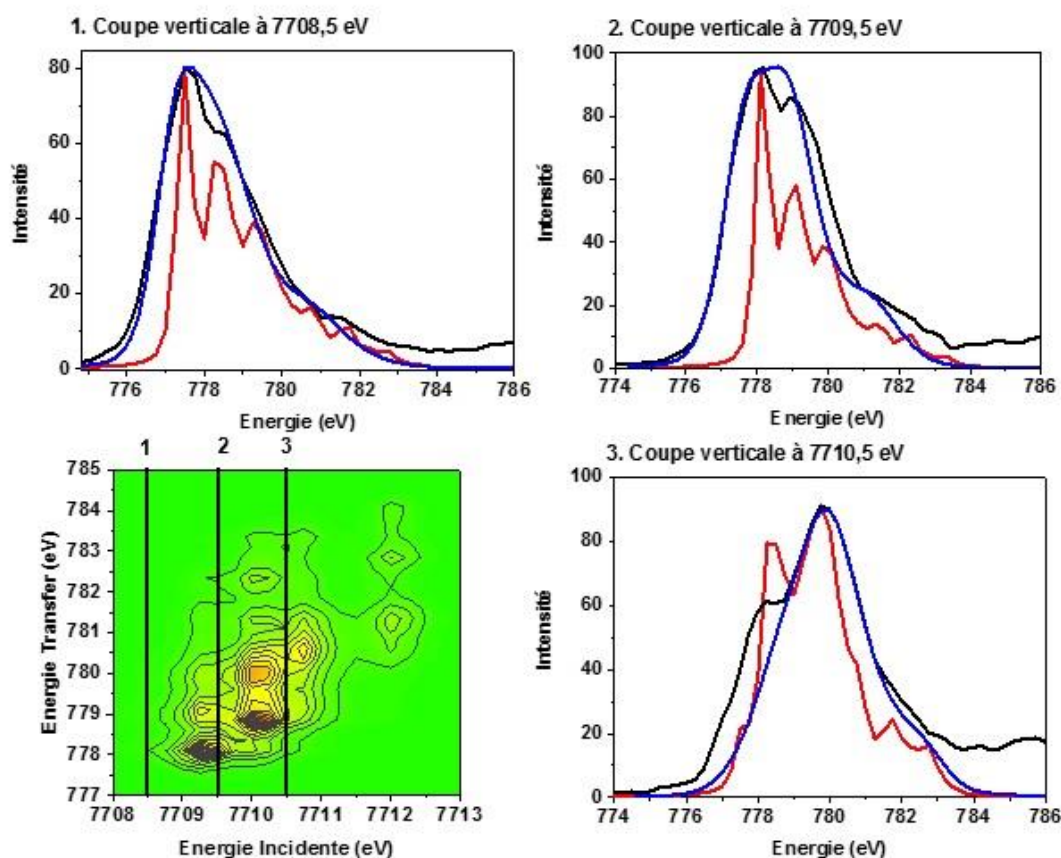


Figure 3-19 : Comparaison des coupes verticales venant du calcul de la carte RIXS calculé avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV (rouge) et 1 eV (bleu) de l'ion Co^{2+} en symétrie octaédrique avec les coupes verticales expérimentales du nitrate de cobalt (noir) respectivement à 7708,5 eV, 7709,5 eV et 7710,5 eV (région du seuil L_3 du cobalt).

Le spectre RIXS intégré calculé de l'ion Co^{2+} en symétrie octaédrique a été comparé au spectre RIXS intégré expérimental et au spectre XANES expérimental au seuil $L_{2,3}$ du cobalt du nitrate de cobalt dans la Figure 3-20 avec les deux résolutions de l'analyseur (0,3 eV et 1 eV). Avec une résolution de l'analyseur à 1eV, le spectre RIXS intégré ne montre aucune structure au seuil L_3 du cobalt, contrairement au spectre RIXS intégré calculé avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV. En effet, il présente des structures détaillées, dont certaines transitions sont en adéquation avec le spectre XANES expérimental au seuil $L_{2,3}$ du cobalt du nitrate de cobalt, à 778,5 et 781,7 eV, et avec le spectre RIXS intégré expérimental à 778,5 eV et 779,6 eV. En revanche, la transition à 776,5 eV située sur le spectre d'absorption n'est présente ni sur le spectre RIXS intégré calculé, ni sur le spectre RIXS expérimental. Cette structure semble donc faire partie des transitions visibles en absorption et invisibles en RIXS.

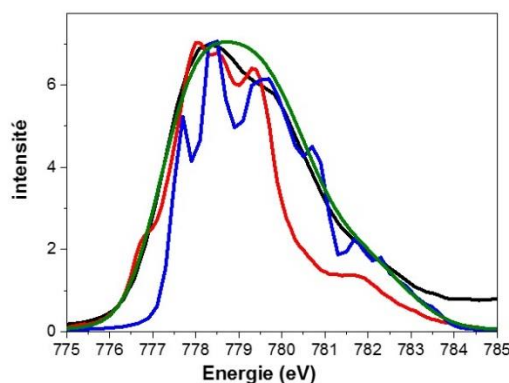


Figure 3-20 : Comparaison entre le spectre RIXS intégré expérimental du nitrate de cobalt (noir) avec le spectre RIXS intégré calculé avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV (bleu) et à 1 eV (vert) avec le spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt (rouge) du nitrate de cobalt dans la région du seuil L_3 du cobalt.

Nous avons également effectué le calcul de la carte RIXS $1s2p$ pour l'oxyde de cobalt CoO . Les paramètres ont été directement pris à partir des travaux de Amber M. Hibberd *et al* [24] pour l'ion Co^{2+} en symétrie octaédrique (voir le Tableau 8).

Degré d'oxydation, symétrie et configuration de spin de l'atome de cobalt	Valeur de $10Dq$ (eV)	Réduction des intégrales de Slater (%)	Réduction du couplage spin-orbite de valence (%)
Co^{2+} Oh HS	0,8	0,9	0,7

Tableau 8 : Paramètres utilisés pour le calcul de la carte RIXS $1s2p$ de CoO .

La Figure 3-21 représente la carte RIXS $1s2p$ calculée de CoO avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV, avec la carte RIXS $1s2p$ expérimentale de CoO au seuil L_3 du cobalt. Ces cartes RIXS ont été comparées aux cartes RIXS $1s2p$ expérimentales et calculées de CoO issues des travaux de Kurian *et al* [3]. La carte RIXS expérimentale de CoO a la même évolution que celle de la littérature : une tâche centrée à 7709 eV suivie de légères dissymétries à 7708 et 7711 eV. Quant à la carte calculée, elle possède une légère différence sur les contours des tâches, qui est due à une largeur du trou de cœur $2p$ à 0 eV au lieu de 0,4 eV. Globalement, la carte RIXS calculée de CoO montre les mêmes aspects de la carte RIXS calculée du nitrate de cobalt au seuil L_3 du cobalt.

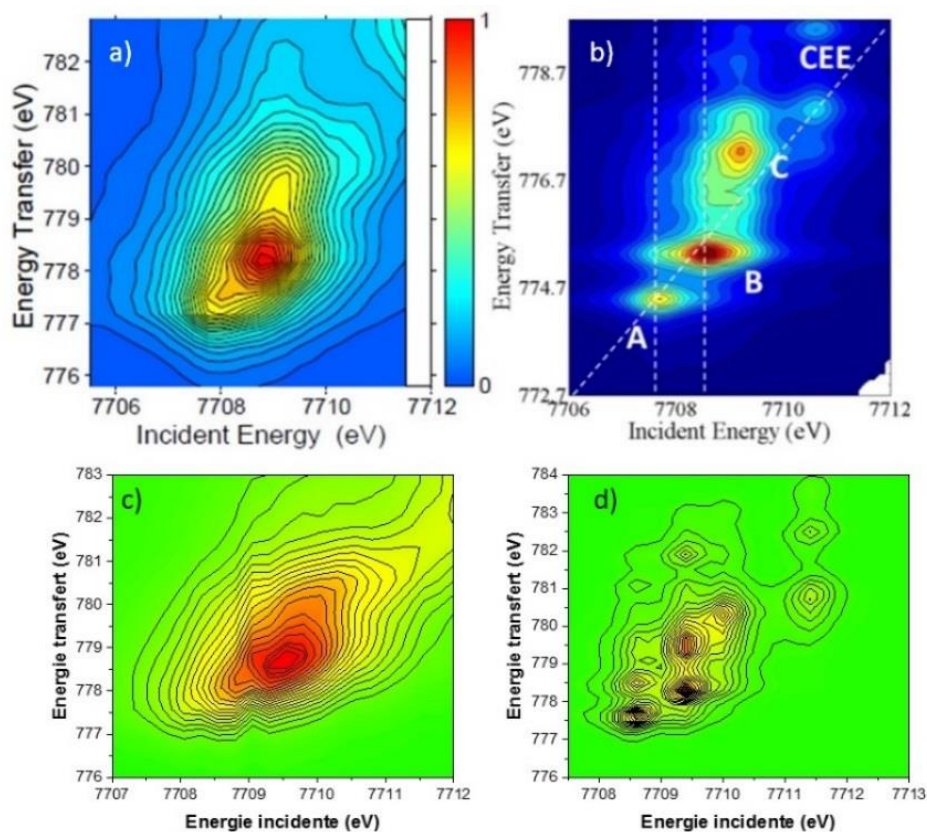


Figure 3-21 : a) Carte RIXS 1s2p expérimentale de CoO avec b) la carte RIXS calculée venant de la littérature [3], c) carte RIXS 1s2p expérimentale de CoO, d) carte RIXS calculée de CoO, région L₃ d cobalt.

La Figure 3-22 montre une comparaison entre les coupes RIXS verticales de la carte RIXS calculée du CoO et de la carte RIXS calculée du nitrate de cobalt, comparées aux coupes RIXS verticales de la carte RIXS expérimentale de CoO au seuil L₃ du cobalt. Nous avons vu que, pour une coupe réalisée à la même valeur d'énergie incidente, les spectres RIXS expérimentaux du nitrate de cobalt et de CoO suivent la même évolution. La comparaison est délicate à cause de la contamination de surface de CoO par du Co₃O₄ (compte tenu de la forte pénétration des rayons X à cette énergie, cette contamination ne devrait pas affecter significativement les spectres), mais surtout de la faible résolution expérimentale.

Il est cependant intéressant de comparer les spectres RIXS calculés pour les deux composés avec une résolution de 0,3 eV. On constate que, si les spectres RIXS calculés du CoO et du nitrate de cobalt suivent la même tendance pour des coupes à 7708,5 et 7710,5 eV malgré des différences significatives au niveau des intensités, ce n'est pas du tout le cas lorsque la coupe est réalisée à une valeur d'énergie incidente à 7709,5 eV. En effet, les spectres RIXS calculés sont nettement différents à cette énergie : le spectre RIXS calculé de CoO a une structure en doublet alors que le spectre RIXS calculé du nitrate de cobalt garde une structure en triplet. La séparation entre le nitrate et l'oxyde de cobalt II est donc possible théoriquement, même s'il

faudrait travailler avec une résolution expérimentale beaucoup plus fine que celle à notre disposition dans le cadre de ce travail.

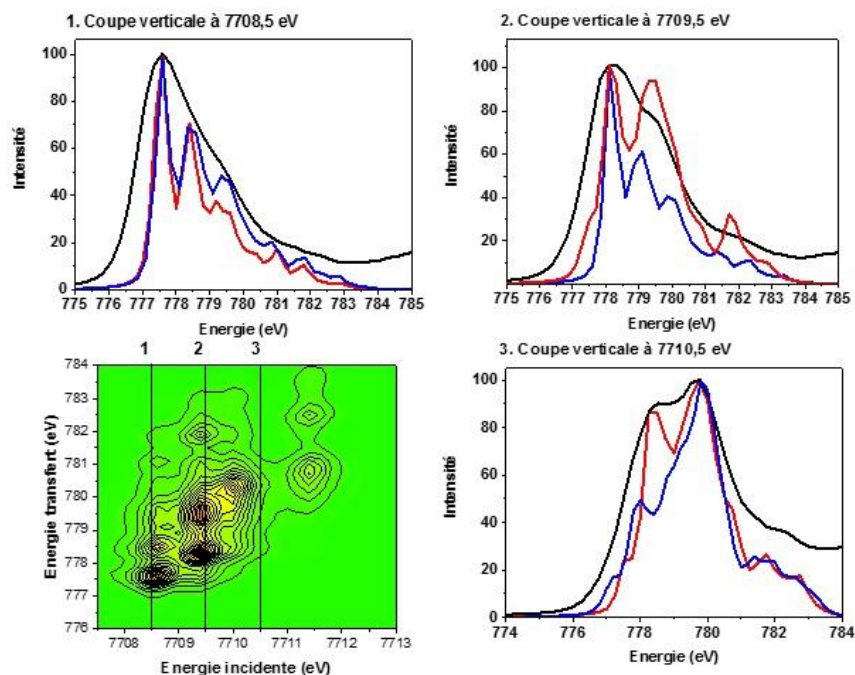


Figure 3-22: Comparaison des coupes verticales venant du calcul de la carte RIXS calculée de CoO avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV (rouge) avec les coupes verticales expérimentales de CoO (noir) et des coupes verticales du calcul de la carte RIXS du nitrate de cobalt (bleu), respectivement à 7708,5 eV, 7709,5 eV et 7710,5 eV (région du seuil L₃ du cobalt).

2.1.5.3 Conclusion

Cette partie a présenté les résultats de la caractérisation du nitrate de cobalt et de CoO par la spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt, par la spectroscopie XANES au seuil L_{2,3} du cobalt et par la spectroscopie RIXS 1s2p. La spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt a permis de différencier les différentes structures du nitrate de cobalt et de CoO, qui sont liées à l'environnement à longue distance autour de l'atome absorbeur. Cependant le spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt montre que le CoO est contaminé partiellement par du Co₃O₄. Bien que ces composés possèdent la même coordinence et le même degré d'oxydation, la structure du préseuil de ces deux composés montre que l'environnement local n'est pas le même dans le nitrate de cobalt et le CoO. La spectroscopie XANES au seuil L_{2,3} a détecté une contamination du CoO par le Co₃O₄ due à la présence de l'espèce Co³⁺, et n'a donc pas permis de différencier le nitrate de cobalt du CoO. La différence d'environnement local est également confirmée par les spectres RIXS calculés sur les cartes RIXS calculées des deux composés, qui montrent des structures multiplets différentes. En revanche, à cause d'un problème de résolution expérimentale, la distinction entre les deux composés via l'analyse des spectres RIXS expérimentaux n'a pas été possible.

2.2 Symétrie Td : aluminat de cobalt

L'aluminat de cobalt est un composé qui possède une structure spinelle normale de type $(Co_{1-x}Al_x)[Co_xAl_{2-x}]O_4$, avec $x=0$, dans laquelle les ions Co^{2+} ont une coordination tétraédrique et où les ions Al^{3+} ont une coordination octaédrique [29] (voir Figure 3-23). Son application est également importante dans le domaine de la catalyse hétérogène, en particulier dans la réduction des NOx et le reformage du méthane [30].

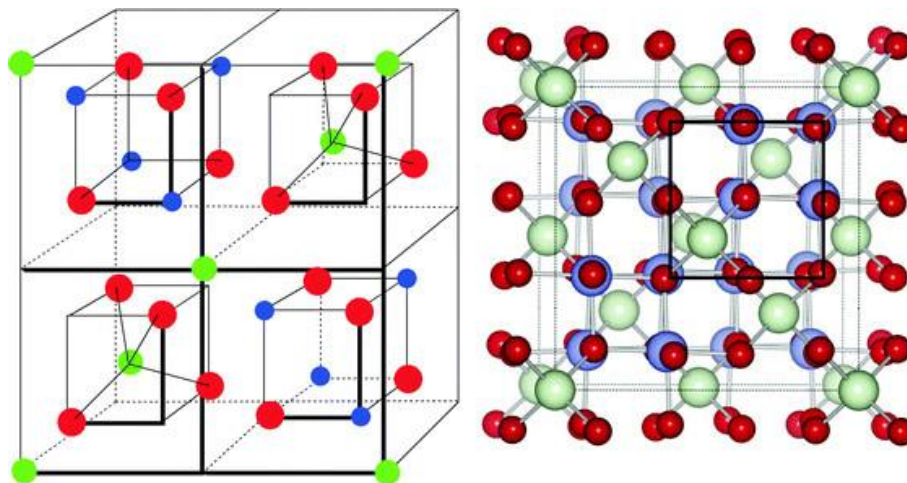


Figure 3-23 : Structure d'un spinelle normal type $CoAl_2O_4$. Vert : atomes de cobalt, bleu : atomes d'aluminium, rouge : atomes d'oxygène [31].

C'est un composé très intéressant dans le cadre de notre étude, puisque lors de la préparation de catalyseurs HDS [32] le cobalt peut s'insérer dans le réseau de l'alumine et former de l'aluminat de cobalt de formule $CoAl_2O_4$. Cette phase étant réfractaire à la sulfuration, il est important de pouvoir la détecter lors de la formation de la phase active [33]. La configuration électronique du Co^{2+} en symétrie tétraédrique est une configuration $3d^7$ dans une configuration haut-spin $e^4 t_2^3$ [29]. L'échantillon utilisé est une référence commerciale de la société Alfa Aesar.

2.2.1 HERPFD-XAS au seuil K du cobalt

Le spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt de l'aluminat de cobalt est présenté dans la Figure 3-24.a. Il a été comparé au spectre XANES au seuil K calculé de la structure cristallographique de $CoAl_2O_4$ pris dans la littérature [34]. Le spectre calculé reproduit l'allure du spectre expérimental dans son ensemble avec les 5 oscillations observées à 7715, 7720, 7730, 7742 et 7780 eV.

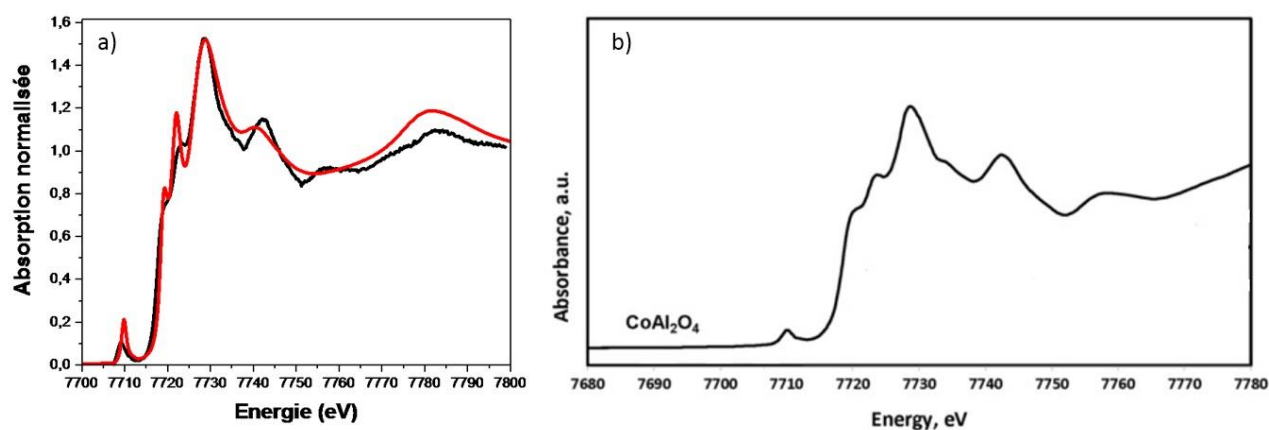


Figure 3-24 : a) Spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt de l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 (noir) comparé avec le spectre calculé (rouge) rayon de la sphère de coordination : 5 Å (angström), b) Spectre de CoAl_2O_4 issu des travaux de Alan Jean-Marie *et al* [35].

La forme globale du spectre de CoAl_2O_4 est similaire à celle décrite dans les travaux de Alan Jean-Marie *et al* [35] (voir Figure 3-24.b). Par rapport au spectre de la littérature, l'apport de la résolution montre une raie blanche à 7730 eV beaucoup plus intense sur notre spectre expérimental de CoAl_2O_4 , ainsi qu'une première oscillation beaucoup plus marquée à 7742 eV. Il présente également deux épaulements sur la montée de seuil respectivement à 7715 et 7720 eV, qui sont également visibles sur le spectre de la littérature. On remarque également que l'intensité du préseuil à 7710 eV est plus élevée par rapport à l'intensité du prépic du nitrate de cobalt (voir Figure 3-24.a). L'intensité élevée d'un préseuil est caractéristique d'un composé ayant une symétrie tétraédrique, en raison de l'hybridation qu'il y a entre les orbitales 3d et 4p du métal [36]. La théorie des orbitales moléculaires prévoit une participation des orbitales atomiques p du métal et des orbitales atomiques d au niveau t_2 , montrant ainsi une hybridation 4p-3d des orbitales atomiques du métal, qui est interdite dans le cas de composés centrosymétriques, comme les complexes octaédriques. Dans un spectre XANES au seuil K, les seules transitions dipolaires électriques autorisées sont des transitions du niveau 1s vers les niveaux p [36]. L'hybridation 3d-4p provoque ainsi une forte augmentation de l'intensité du pré-seuil.

2.2.2 XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt et calcul du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt

Le spectre XANES expérimental au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de l'aluminate de cobalt est présenté dans la Figure 3-25.

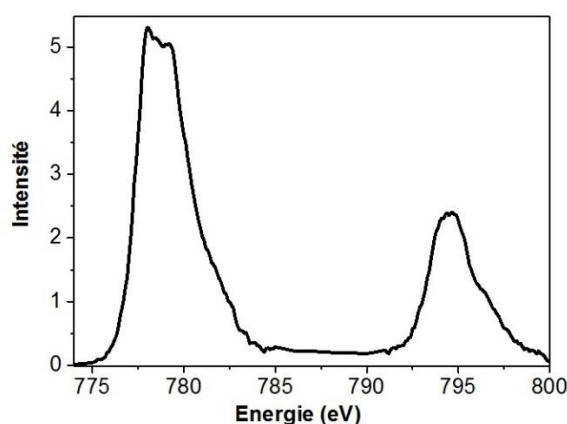


Figure 3-25 : Spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de l'aluminat de cobalt

Le calcul du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt pour l'aluminat de cobalt a été réalisé avec les paramètres donnés dans les travaux de Amber M. Hibberd *et al* [24]. Ils sont résumés dans le Tableau 9. Nous remarquons que la valeur de $10Dq$ est nettement plus faible que celle d'un ion en symétrie octaédrique en accord avec le fait l'éclatement du champ cristallin est plus faible dans un composé tétraédrique que dans un composé octaédrique.

Degré d'oxydation, symétrie et configuration de spin de l'atome de cobalt	Valeur de $10Dq$ (eV)	Réduction des intégrales de Slater (%)	Réduction du couplage spin-orbite de valence (%)
Co^{2+} Td HS	0,6	1	1

Tableau 9 : Paramètres utilisés lors du calcul du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt pour l'aluminat de cobalt.

Le calcul reproduit mieux la tendance du spectre expérimental avec une valeur de $10Dq$ à 0,6 eV par rapport au spectre décrit dans les travaux de Amber M. Hibberd *et al* [24], où une valeur de $10Dq$ égale à 0,7 eV a été employée. Les réductions des intégrales de Slater et du couplage spin-orbite de valence n'ont pas été modifiés par rapport à celles décrites dans les travaux de Amber M. Hibberd *et al* [24]. Le spectre calculé et le spectre expérimental de l'aluminat de cobalt sont comparés ensemble dans la Figure 3-26. Pour le seuil L_3 du cobalt, la tendance est bien reproduite dans l'ensemble, à l'exception de la troisième transition à 779,5 eV qui est moins prononcée dans le calcul. Pour le seuil L_2 du cobalt, le calcul fait apparaître 3 transitions respectivement à 794,5 eV, 796,5 eV et 797,5 eV mais il ne reproduit pas la largeur du pic central. Les différents termes de l'ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique sont similaires à ce qui a été développé dans la section 2.1.4.3, vu que nous avons la même configuration électronique et que le chemin de symétrie est identique. En revanche, comme les paramètres énergétiques diffèrent, le terme fondamental devient G.

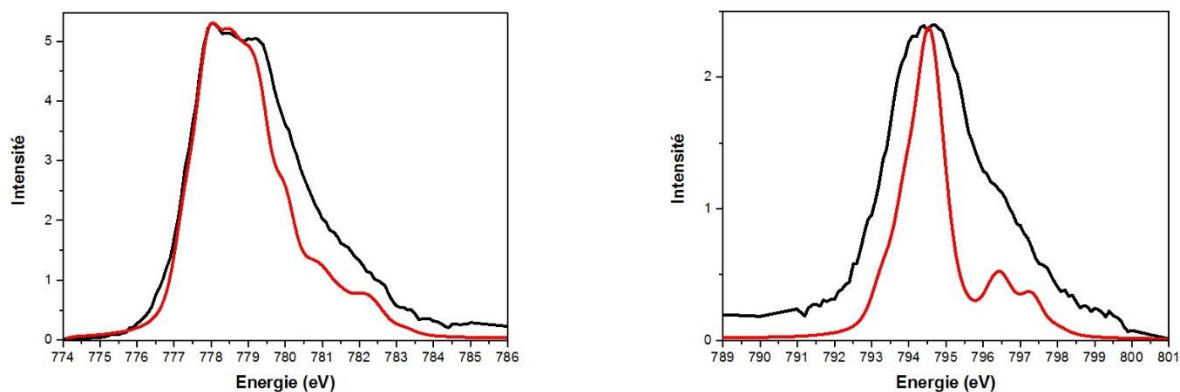


Figure 3-26 : Comparaison du spectre XANES expérimental de l'aluminate de cobalt (noir) au seuil L₃ (gauche) et L₂ (droite) du cobalt avec le calcul du spectre de l'ion Co²⁺ en symétrie tétraédrique (rouge).

2.2.3 RIXS 1s2p

Les cartes RIXS en énergie de transfert de l'aluminate de cobalt sont présentées respectivement pour le seuil L₃ et le seuil L₂ du cobalt dans la Figure 3-27. Elles sont comparées avec les cartes RIXS du nitrate de cobalt. Comme pour le nitrate de cobalt, les tâches sur les cartes RIXS de l'aluminate de cobalt montrent des structures localisées entre 7709 et 7710 eV à la fois pour le seuil L₂ et le seuil L₃ du cobalt. En revanche, l'aspect et les contours des tâches situées sur les cartes RIXS pour l'aluminate de cobalt sont différents par rapport aux caractéristiques des tâches des cartes RIXS pour le nitrate de cobalt. En effet, les contours des tâches pour l'aluminate ont une forme verticale avec une importante intensité pour différentes valeurs d'énergie de transfert pour une même valeur d'énergie incidente (ici à 7709,5 eV). Cet aspect est plus marquant pour le seuil L₃ du cobalt, où cette forme verticale est présente entre 777 et 781 eV, que pour le seuil L₂ du cobalt, où cette forme se situe sur un intervalle d'énergie plus petit entre 792 et 794 eV. Les tâches pour le nitrate de cobalt présentent plus une forme diagonale, la forte intensité évoluant à la fois avec l'énergie incidente et l'énergie de transfert, avec une zone de forte intensité centrée à 7709 eV, pour les deux seuils.

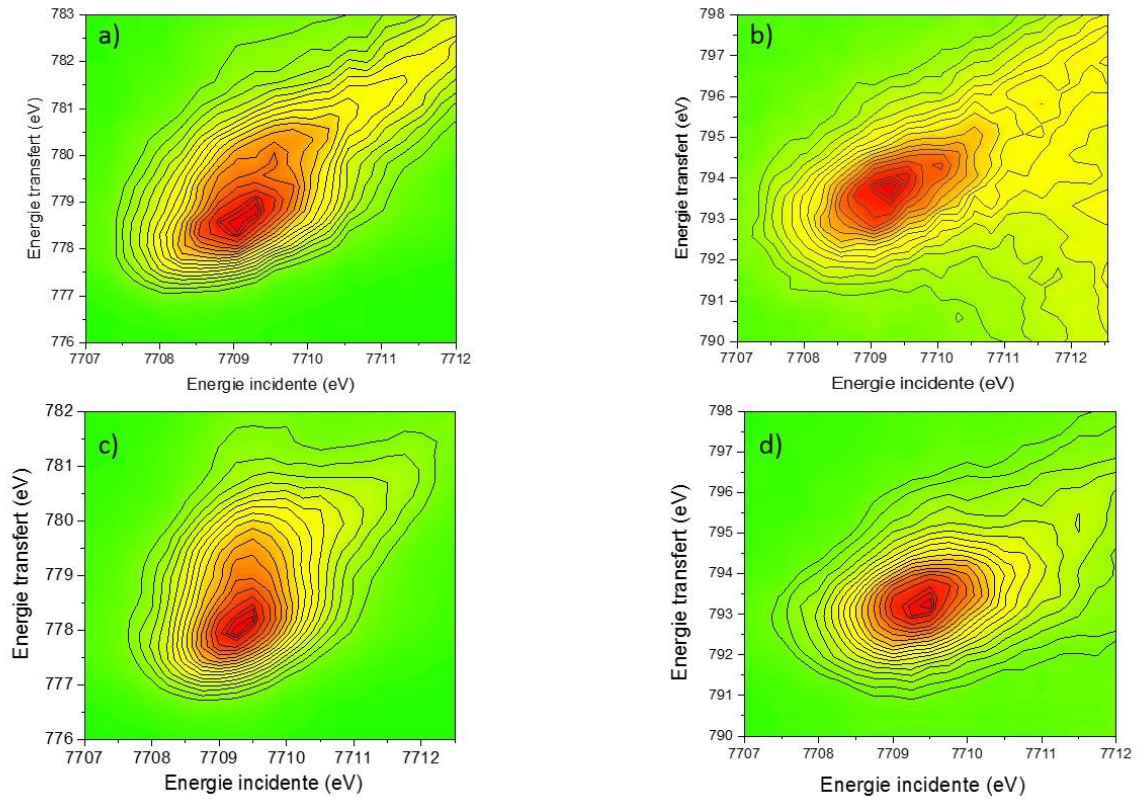


Figure 3-27 : Cartes RIXS 1s2p en énergie de transfert du nitrate de cobalt : a) région seuil L₃ du cobalt, b) région seuil L₂ du cobalt, et de l'aluminat de cobalt CoAl₂O₄ : c) région seuil L₃ du cobalt, d) région seuil L₂ du cobalt.

2.2.4 Calcul de la carte RIXS 1s2p pour un ion Co²⁺ en symétrie Td

Le calcul de la carte RIXS pour un ion Co²⁺ en symétrie tétraédrique a été effectué avec les mêmes paramètres que le calcul du spectre XANES au seuil L_{2,3} du cobalt (voir Tableau 9) avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV. La calibration en énergie incidente et en énergie de transfert a été réalisée de la même façon que pour le calcul de la carte RIXS du nitrate de cobalt.

Par rapport à la carte RIXS expérimentale, les contours des tâches sont beaucoup plus détaillés. Le calcul de la carte confirme la forme verticale de la tâche principale, au seuil L₃ du cobalt, avec trois tâches intenses et une quatrième tâche moins intense, qui sont toutes alignées à 7709,5 eV. La même tendance est également observée pour le seuil L₂ du cobalt, où le calcul de la carte montre une seule tâche à 7709,5 eV, qui s'étend verticalement entre 793,5 et 795,5 eV (voir Figure 3-28).

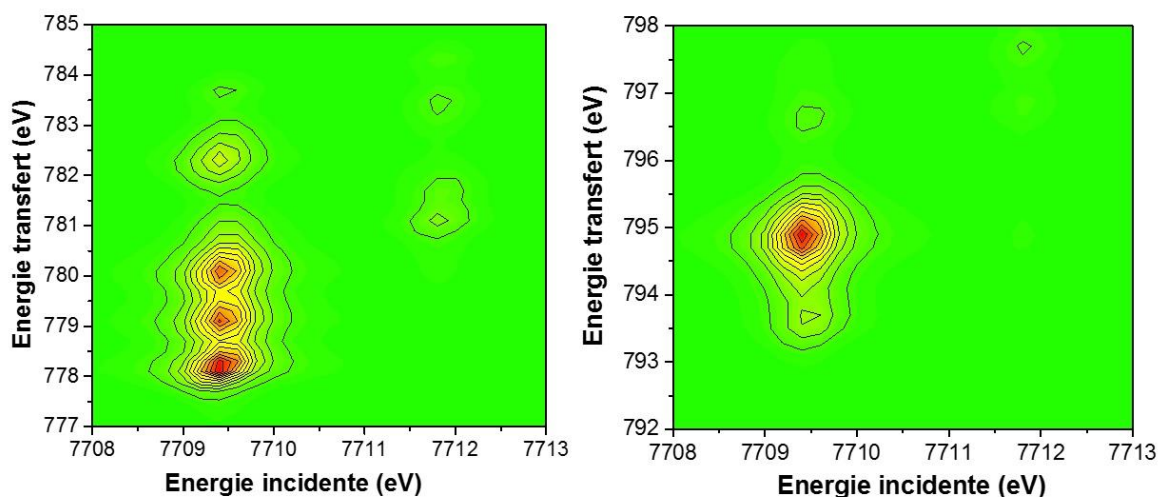


Figure 3-28 : Calcul de la carte RIXS pour un ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique : région du seuil L_3 du cobalt (gauche) et région du seuil L_2 du cobalt (droite).

Les spectres RIXS venant des coupes verticales de la carte RIXS calculée ont été comparés avec les spectres RIXS expérimentaux venant des coupes verticales de la carte RIXS de l'aluminate de cobalt aux mêmes valeurs d'énergie incidente dans la Figure 3-29 dans la région du seuil L_3 du cobalt.

Quelle que soit la valeur de l'énergie incidente à partir de laquelle on réalise la coupe verticale, le calcul de la carte RIXS met en évidence une structure de type triplet centrée à 779 eV, qui est suivie de deux transitions à 782,5 eV et à 783,5 eV. Cette constance dans la structure des spectres RIXS est en accord avec la forme générale de la tâche : la forme verticale indique une même structure RIXS pour toutes les énergies incidentes. Cette structure de type triplet n'est pas observée sur les spectres RIXS expérimentaux, en raison de la résolution de l'analyseur à 1 eV qui montre moins de détails sur les spectres. Les spectres RIXS expérimentaux de l'aluminate de cobalt issus des coupes verticales à 7708,5 eV et à 7709,5 eV présentent une structure de type doublet avec le second épaulement à 779,5 eV qui est moins intense. A une valeur d'énergie incidente de 7710,5 eV, cette structure de type doublet présente une inversion d'intensité, où le second épaulement à 780 eV est plus intense. Cette structure de type doublet avec une inversion d'intensité à 7710,5 eV sur les spectres RIXS expérimentaux a également été observée pour le nitrate de cobalt. La modélisation des spectres RIXS montrent que la différenciation entre l'aluminate et le nitrate de cobalt est possible en examinant des coupes pour différentes énergies incidentes : les spectres de l'aluminate ne montreront que très peu d'évolution, alors que ceux du nitrate varieront en fonction de l'énergie incidente. Cependant la faible résolution expérimentale fait que la distinction entre ces deux composés reste difficile.

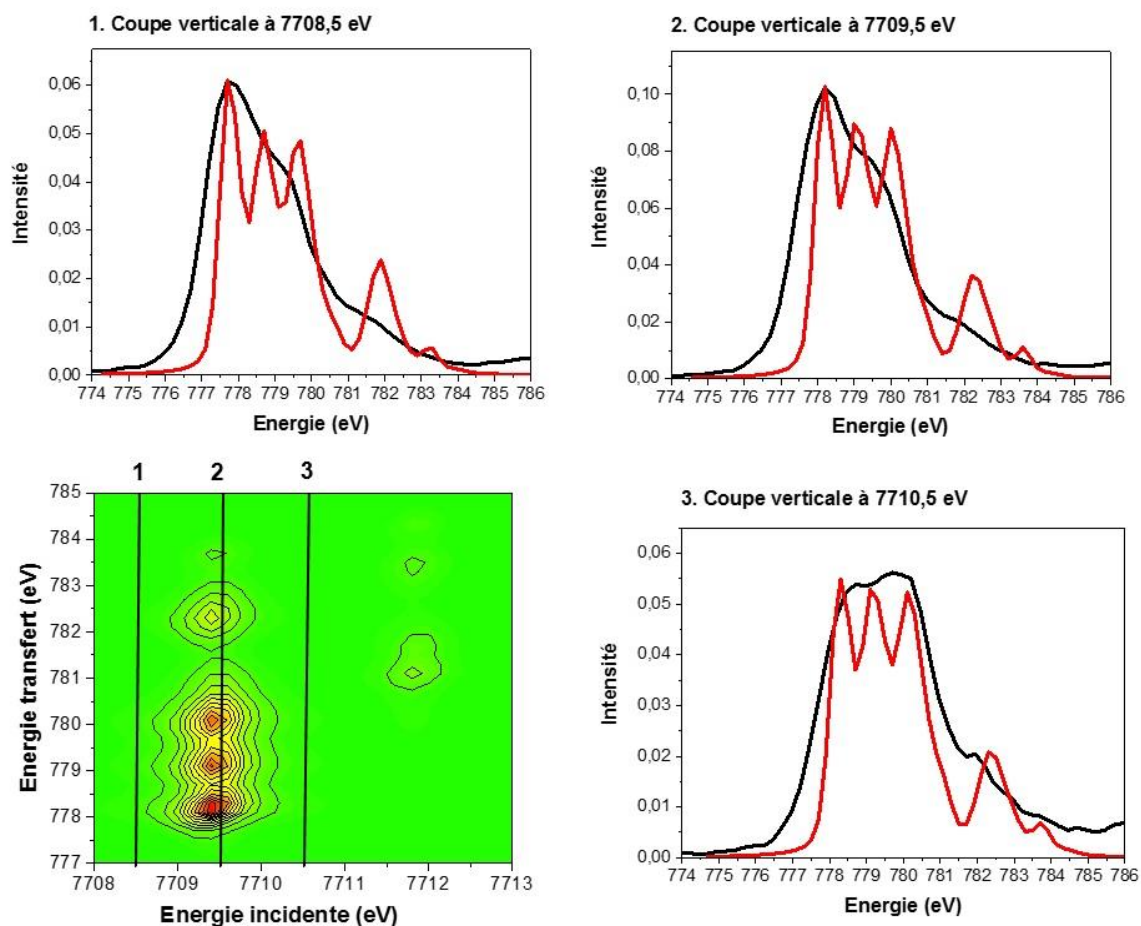


Figure 3-29 : Comparaison des coupes verticales venant du calcul de la carte RIXS de l'ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique (rouge) avec les coupes verticales expérimentales de l'aluminate de cobalt (noir) respectivement à 7708,5 eV, 7709,5 eV et 7710,5 eV (région du seuil L_3 du cobalt).

L'objet de la section suivante est de montrer la distinction de la symétrie octaédrique et tétraédrique pour un ion Co^{2+} en comparant les données spectroscopiques expérimentales et calculées issues des spectroscopies XANES et RIXS $1s2p$ du nitrate de cobalt et de l'aluminate de cobalt.

2.3 Comparaison symétrie Oh et Td pour un ion Co^{2+}

Les spectres XANES expérimentaux au seuil K et au seuil L_3 du cobalt du nitrate de cobalt et de l'aluminate de cobalt sont présentés dans la Figure 3-30. Au seuil K du cobalt, les spectres XANES se différencient principalement par l'intensité du préseuil pour CoAl_2O_4 , qui est plus intense, en raison de l'hybridation entre les orbitales 3d et 4p du métal, et est donc une signature de la symétrie tétraédrique. On observe également plus de structures pour le spectre de CoAl_2O_4 par rapport à celui du nitrate de cobalt, qui sont liées à un environnement chimique différent (oxyde et un complexe hydraté).

Au seuil L_3 du cobalt, les spectres XANES du nitrate de cobalt et de $CoAl_2O_4$ possèdent tous deux une structure de type triplet à 778 eV mais avec des variations d'intensité qui diffèrent pour les deux composés. Un détail important pour distinguer la symétrie octaédrique de la symétrie tétraédrique pour un composé de valence Co^{2+} est la première transition à 776,75 eV, qui est présente pour le nitrate de cobalt mais absente pour $CoAl_2O_4$. Cette première transition à 776,75 eV peut être donc une signature de la géométrie octaédrique sur le spectre XANES au seuil L_3 du cobalt pour un composé de valence Co^{2+} .

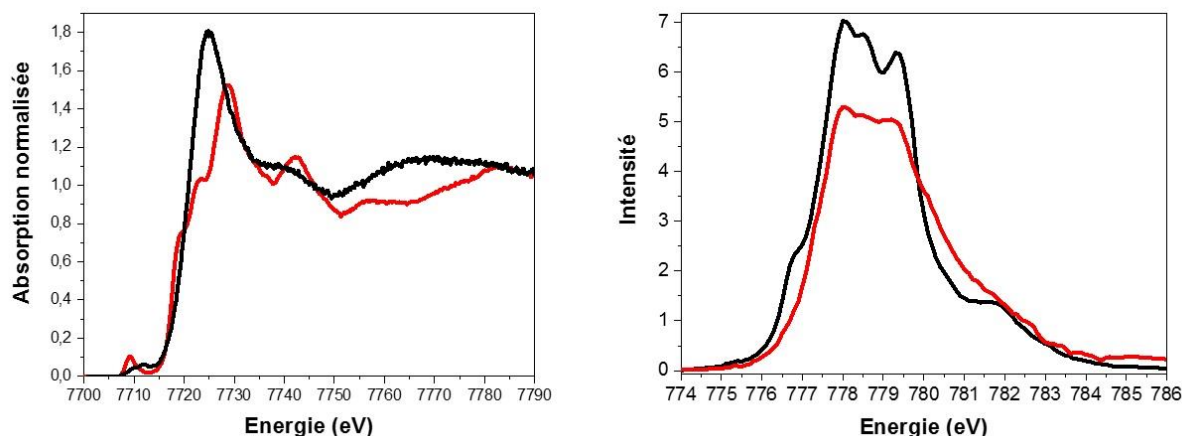


Figure 3-30 : Comparaison des spectres XANES expérimentaux du nitrate de cobalt (noir) et de $CoAl_2O_4$ (rouge) au seuil K du cobalt (gauche) et au seuil L_3 du cobalt (droite).

Sur les cartes RIXS $1s2p$ (voir Figure 3-31.a et b), les différences entre le nitrate de cobalt et l'aluminate de cobalt s'expliquent principalement par l'aspect des tâches, dont la tendance a été vérifiée par le calcul des cartes (voir Figure 3-31.d et e). Pour le nitrate de cobalt qui a une symétrie octaédrique, la forme de la tâche sur la carte RIXS est diagonale, avec une zone de forte intensité centrée à 7709 eV. En revanche, pour l'aluminate de cobalt qui présente une symétrie tétraédrique, la forme de la tâche sur la carte RIXS est verticale.

Nous nous sommes également intéressés aux spectres RIXS intégrés. L'intégration a été réalisée entre 7708 et 7711 eV sur les cartes RIXS expérimentales du nitrate de cobalt et de $CoAl_2O_4$. Lorsque l'on compare les spectres RIXS intégrés expérimentaux, ils sont similaires pour le nitrate de cobalt et l'aluminate de cobalt, positionnés tous les deux à 778 eV, et ils ne montrent pas de différences de structures (voir Figure 3-31.c). Or, pour les spectres RIXS intégrés calculés, dont l'intégration sur les cartes a été réalisée entre 7708 et 7712 eV, on observe des différences de structures (voir Figure 3-31.f). La différence provient de la résolution de l'analyseur qui est de 0,3 eV pour le calcul des cartes, alors qu'elle est de 1 eV expérimentalement. Le spectre RIXS intégré calculé du nitrate de cobalt présente une première transition à 777,5 eV, qui est absente sur le spectre RIXS intégré calculé de $CoAl_2O_4$. Cette

première transition à 777,5 eV permet donc de faire la distinction entre une symétrie octaédrique et une symétrie tétraédrique pour un composé de valence Co^{2+} dans le calcul du spectre RIXS intégré.

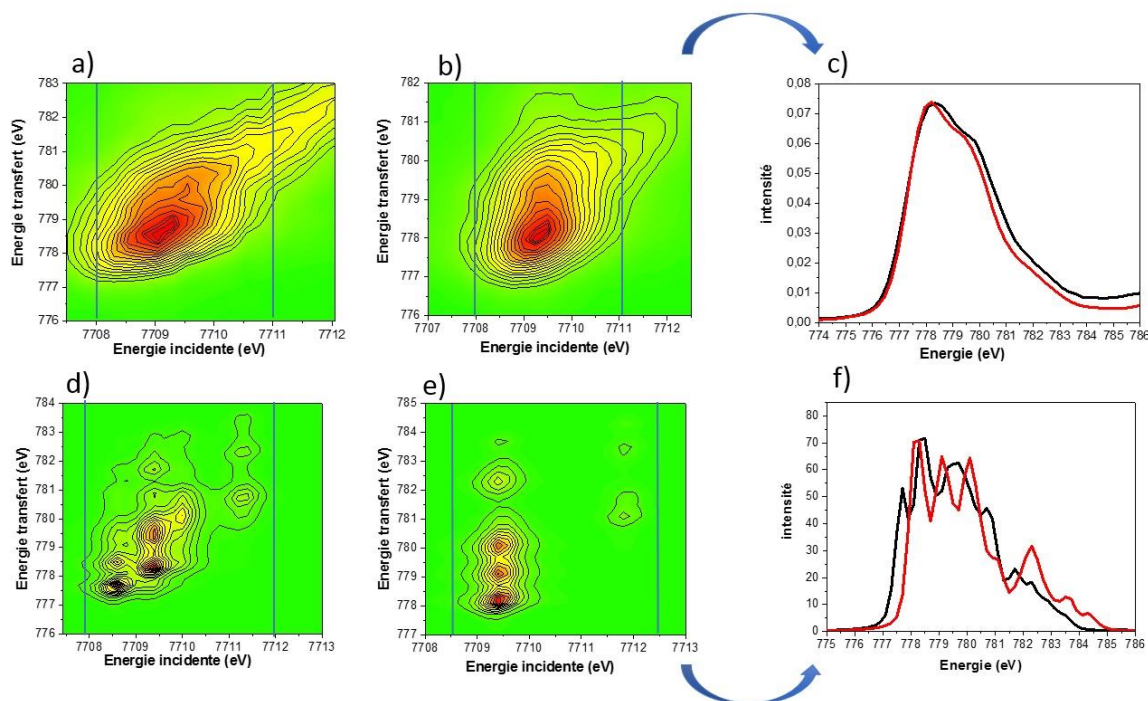


Figure 3-31 : Comparaison spectres RIXS intégrés du nitrate de cobalt (noir) et de CoAl_2O_4 (rouge) : a) carte RIXS du nitrate de cobalt (région seuil L_3 du cobalt), b) carte RIXS de CoAl_2O_4 (région seuil L_3 du cobalt), c) spectres RIXS intégrés expérimentaux (intégration sur 3 eV), d) calcul carte RIXS de l'ion Co^{2+} en symétrie Oh (région seuil L_3 du cobalt), e) calcul carte RIXS de l'ion Co^{2+} en symétrie Td (région seuil L_3 du cobalt), f) spectres RIXS intégrés calculés (intégration sur 4 eV).

La différence entre la symétrie octaédrique et la symétrie tétraédrique pour un composé de valence Co^{2+} se confirme également dans la comparaison des spectres RIXS expérimentaux et calculés venant des coupes verticales à différentes valeurs d'énergie incidente (voir Figure 3-32). A une valeur d'énergie incidente de 7708,5 eV, les spectres RIXS expérimentaux du nitrate de cobalt et de l'aluminate de cobalt suivent la même tendance et montrent que très peu de différences au niveau des structures. Quant au calcul RIXS à cette énergie, la seule différence entre les deux symétries provient de la structure de type triplet, qui est très accentuée pour CoAl_2O_4 . En revanche, à une valeur d'énergie incidente de 7710,25 eV, les spectres RIXS expérimentaux du nitrate de cobalt et de CoAl_2O_4 sont différents. Bien qu'ils possèdent tous les deux une structure de type doublet, celle du nitrate de cobalt présente une inversion d'intensité par rapport à celle de CoAl_2O_4 , à cette énergie et permet donc de distinguer les deux symétries. Cette différence de structure est également confirmée par le calcul RIXS à cette énergie pour les deux composés.

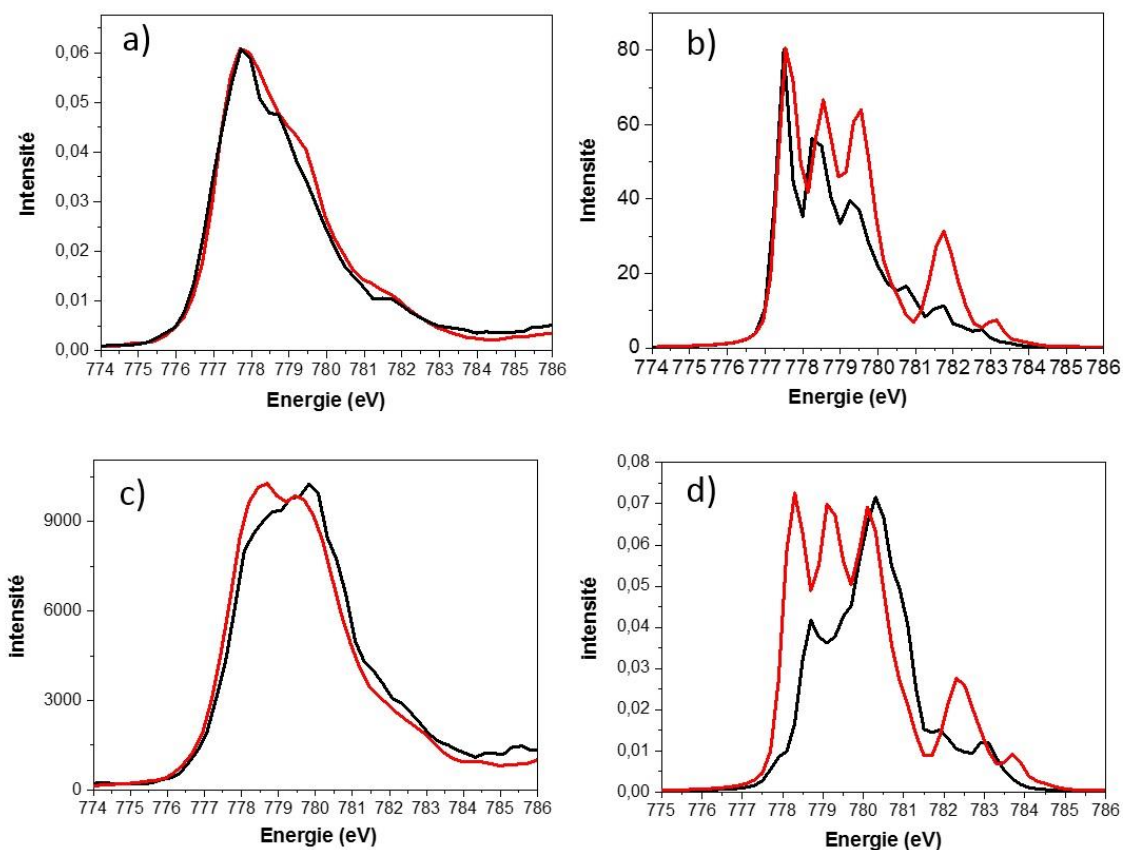


Figure 3-32 : Comparaison des spectres RIXS du nitrate de cobalt (noir) et de CoAl_2O_4 (rouge) : a) coupes verticales expérimentales à 7708,5 eV, b) calcul RIXS coupes verticales à 7708,5 eV, c) coupes verticales expérimentales à 7710,25 eV, d) calcul RIXS coupes verticales à 7710,25 eV.

A travers ces exemples de comparaisons de spectres RIXS expérimentaux et calculés à différentes valeurs d'énergie incidente, nous avons mis en évidence que la spectroscopie RIXS 1s2p est sensible à la symétrie pour des composés qui ont le même degré d'oxydation, même si la résolution spectrale de 1 eV limite l'analyse.

3. Composé où le cobalt possède un degré d'oxydation + III : LaCoO_3

Le cobaltite de lanthane LaCoO_3 est un oxyde qui possède une structure pérovskite de type ABO_3 , où le site A est souvent un cation du groupe des terres rares ou des alcalino-terreux et le site B, un cation d'un métal de transition. Lorsque la pérovskite a une structure cubique appartenant au sous-groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, le site A est en coordination dodécaédrique et le site B est en coordination octaédrique. Dans cette structure, la somme des charges des sites A et B doit être égal à 6. Le rayon atomique du site A doit être similaire à celui de l'oxygène et le site B doit posséder un rayon atomique beaucoup plus petit. Les pérovskites ont de nombreux champs d'applications tels que le magnétisme, piézo-électricité, supraconductivité, matériaux optiques et la catalyse hétérogène [37]. Les structures de type LaBO_3 (avec $\text{B} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ou Co) sont principalement utilisés comme électrode dans les piles à combustible solide et comme catalyseurs hétérogènes dans la réduction des NO_x et l'oxydation de CO dans le domaine de la dépollution automobile [38]. Le composé LaCoO_3 a été synthétisé par réaction standard à l'état solide. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'oxyde de lanthane La_2O_3 ont été broyés ensemble puis chauffés à l'air entre 850 et 1050°C durant 8 heures. Les étapes de broyages et de chauffages ont été répétées 5 fois, avec une dernière étape de chauffage à 1100°C pendant 24 heures [39].

La structure de LaCoO_3 qui est exposée dans la Figure 3-33. L'atome de lanthane occupe le centre de la maille et il est entouré d'octaèdres CoO_6 . Le cobalt est en coordination octaédrique et il possède le degré d'oxydation +III.

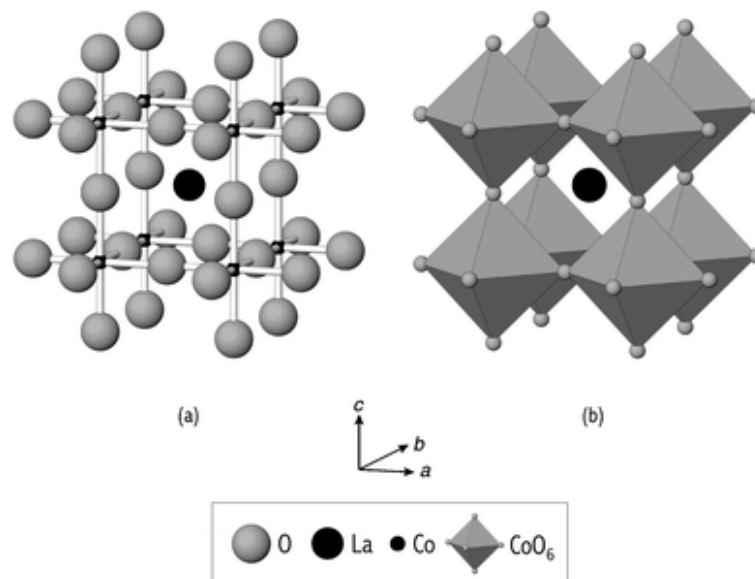


Figure 3-33: Structure de la pérovskite LaCoO_3 : a) positions atomiques dans la maille élémentaire, b) structure de la maille montrant les octaèdres CoO_6 reliés entre par les sommets [38].

Une particularité de ce composé est que sa configuration de spin évolue en fonction de la température. Pour une température comprise entre 0 et 35 Kelvin, la configuration électronique du cobalt est une configuration bas-spin. Entre 110 et 350 Kelvin, la configuration électronique du cobalt est composée de 50% de configuration bas-spin $(t_{2g})^6(e_g)^0$ et 50% de configuration haut-spin $(t_{2g})^4(e_g)^2$ (voir Figure 3-34) selon certains auteurs. D'autres proposent une configuration intermédiaire $(t_{2g})^5(e_g)^1$ [40]. Lorsque la température est au-dessus de 650 Kelvin, la configuration électronique du cobalt est une configuration haut-spin [41] ou métallique selon les auteurs [42].

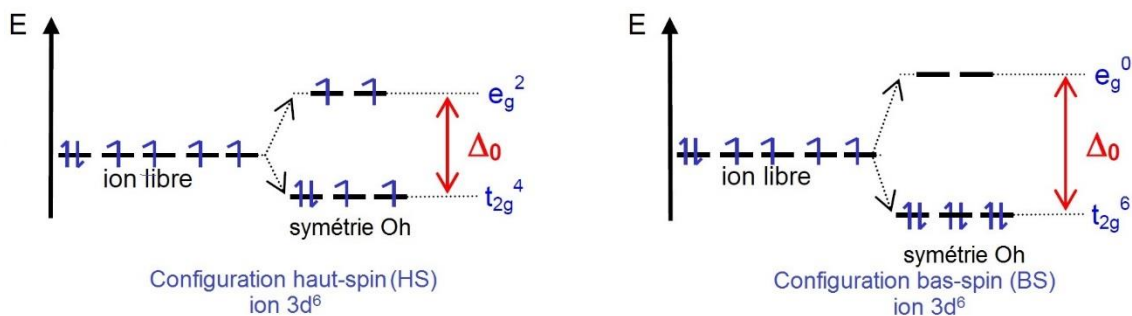


Figure 3-34 : Configuration électronique pour un ion $3d^6$ pour une configuration haut-spin (gauche) et une configuration bas-spin (droite) en symétrie octaédrique. Adapté à partir de [43] et [44].

3.1 HERPFD-XAS au seuil K du cobalt

Le spectre HERPFD-XAS de LaCoO_3 est présenté dans la Figure 3-35. La forme globale du spectre est identique à celle décrite dans la littérature [44] [45]. Le spectre présente une montée de seuil ainsi qu'une raie blanche intense vers 7725 eV, qui sont représentatifs d'une transition des états $1s$ vers les états $4p$ du métal. Le spectre expérimental a été comparé au spectre XANES calculé. La structure cristallographique de LaCoO_3 a été prise dans la littérature [46] pour le calcul du spectre. Dans l'ensemble, la tendance est bien reproduite, à l'exception de la transition à 7735 eV.

Une particularité de ce spectre se présente dans la région du préseuil entre 7707 et 7720 eV qui est intense pour une symétrie octaédrique et qui présente deux épaulements (voir Figure 3-35.b). Le premier épaulement entre 7707 et 7715 eV est caractéristique des transitions vers les états $1s$ vers les états $3d$ [47]. Le second épaulement du préseuil se situe entre 7715 et 7720 eV. Nous avons vu précédemment que l'intensité d'un prépic intense était liée à une hybridation entre les orbitales p et d du métal, qui est caractéristique d'une symétrie tétraédrique. Or, dans

le cas de LaCoO_3 , le cobalt est en coordination octaédrique. Une hybridation entre les orbitales p et d du métal est interdite. Cette forte intensité liée au premier épaulement s'explique donc par les contributions quadripolaires, venant des transitions des états $1s$ vers les niveaux e_g et t_{2g} , et par les contributions dipolaires, qui proviennent de l'hybridation p-d issue d'une éventuelle distorsion de l'octaèdre [45] [47]. Quant à l'intensité du second épaulement dans le préseuil, elle provient d'un autre phénomène. Dans les travaux de Rueff *et al* [45], ce second épaulement est expliqué par un phénomène de transfert de charge du ligand vers le métal (Ligand to Metal Charge Transfert, LMCT) qui possède des états finaux de configuration $1s^1 3d^7 4p^1 \underline{L}$ (où \underline{L} désigne une lacune électronique du ligand), au lieu des états finaux de configuration $1s^1 3d^6 4p^1$ issus de la transition dipolaire attendue à cette énergie.

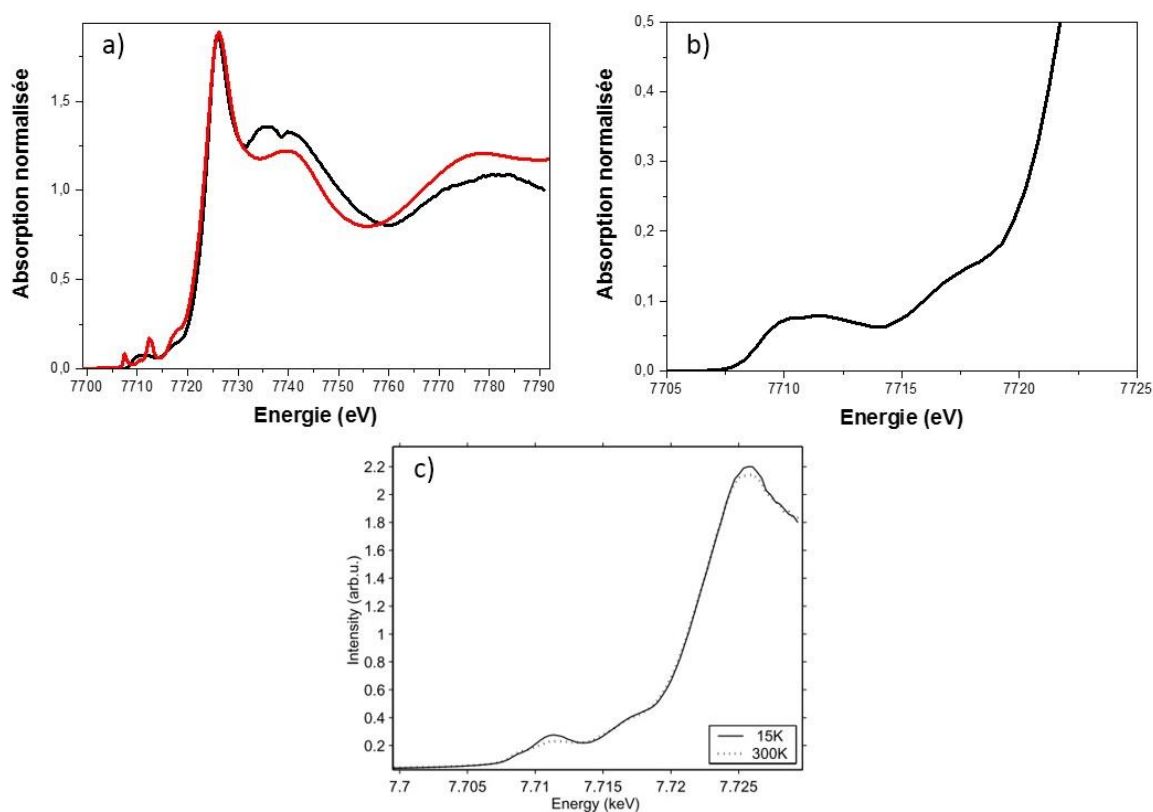


Figure 3-35: a) Spectre HERPFD-XAS de LaCoO_3 à température ambiante au seuil K du cobalt (noir) comparé au spectre calculé (rouge) Rayon de la sphère de coordination pour le calcul en différences finies : 6 Angströms , b) zoom sur la région du préseuil, c) spectre XAS au seuil K du cobalt de La CoO_3 issu de la littérature [45].

3.2 XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt

Le spectre XANES expérimental de LaCoO_3 au seuil $L_{2,3}$ du cobalt est présenté dans la Figure 3-36. Par rapport aux spectres du nitrate de cobalt et de l'aluminate de cobalt, le spectre de LaCoO_3 présente peu de structures multiplets. Au seuil L_3 du cobalt, le spectre est composé

d'un pic très large dont le maximum se trouve à 780 eV avec une transition peu intense vers 776,5 eV. Le seuil L_2 du cobalt présente également un pic large centré à 796 eV. Cette structure du spectre de LaCoO_3 à température ambiante est en accord avec la littérature [48]. Seuls des changements de structures sont observés sur le spectre de LaCoO_3 à des températures extrêmes (par exemple 20 Kelvin [48]) qui sont caractéristiques d'une configuration de spin donnée.

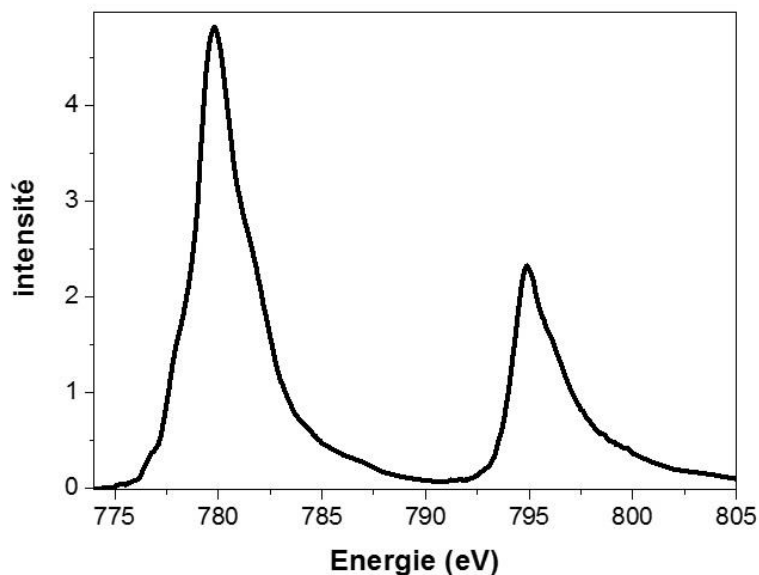


Figure 3-36 : Spectre XANES expérimental au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de LaCoO_3 à température ambiante.

La modélisation de spectre est très compliquée à cause de la contribution de différents états de spin, d'éventuelles distorsions de la sphère de coordination et de la présence d'états de transfert de charge. Aucun accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience n'a pu être trouvé pour ce composé.

3.3 RIXS $1s2p$

Les cartes RIXS en énergie de transfert pour LaCoO_3 à température ambiante sont présentées dans la Figure 3-37 respectivement pour les seuils L_2 et L_3 du cobalt. L'aspect des tâches est totalement différent par rapport à celles du nitrate de cobalt de l'aluminate de cobalt. Au lieu d'avoir des tâches localisées pour des valeurs d'énergies incidente et d'énergie de transfert données, nous avons de longues tâches diagonales qui s'étendent pour des valeurs d'énergie incidente entre 7709 eV et 7714 eV que ce soit dans la région du seuil L_3 ou du seuil L_2 du cobalt.

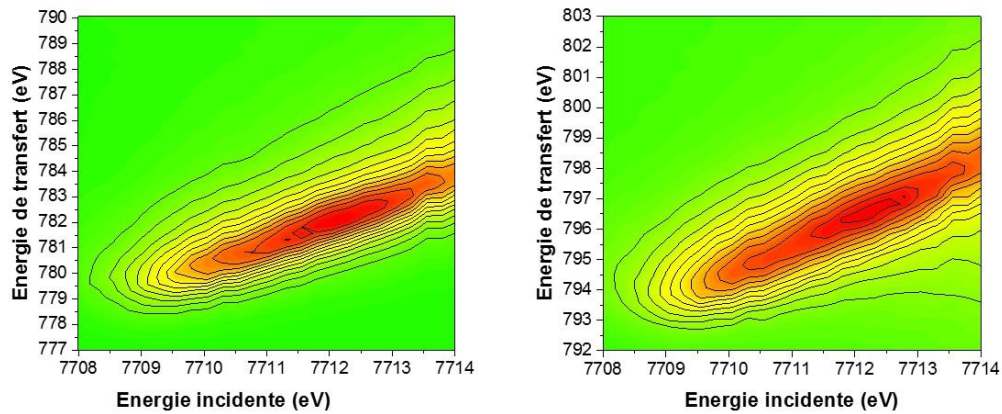


Figure 3-37 : Cartes RIXS 1s2p expérimentales en énergie de transfert de LaCoO₃ dans la région du seuil L₃ du cobalt (gauche) et dans la région du seuil L₂ du cobalt (droite).

D'après la littérature, des tâches diagonales sur les cartes RIXS sont caractéristiques d'une propriété électronique, qui est présente dans de nombreux oxydes et matériaux fortement corrélés comme l'oxyde de nickel NiO [49]. Il s'agit de l'hybridation intersite 4p-3d, qui se réalise entre deux atomes métalliques voisins à travers une liaison Métal-Ligand-Métal'. Cette hybridation intersite est caractéristique de l'angle de la liaison M-O-M' (où M et M' désignent un atome métallique et O un atome d'oxygène) dans des composés ayant une symétrie octaédrique. Les travaux de Vankó *et al* [50] présentent une étude qualitative de cette hybridation intersite 4p-3d en utilisant la spectroscopie RIXS 1s2p à travers une série d'oxydes de cobalt, parmi lesquels le cobalt a le degré d'oxydation +III et est en géométrie octaédrique. Les auteurs ont relevé que l'intensité de la tâche diagonale sur la carte RIXS est de plus en plus intense avec un angle de liaison M-O-M' beaucoup plus grand, relevant ainsi la disposition et la jonction des octaèdres dans le composé étudié. La forme de ces tâches sur les cartes RIXS montre que le phénomène est, dans ce cas, dominé par une transition dipolaire non-locale (voir Figure 3-38.c). Cette transition dipolaire très intense masquerait les éventuels effets multiplets associé à la transition quadripolaire (1s vers 3d).

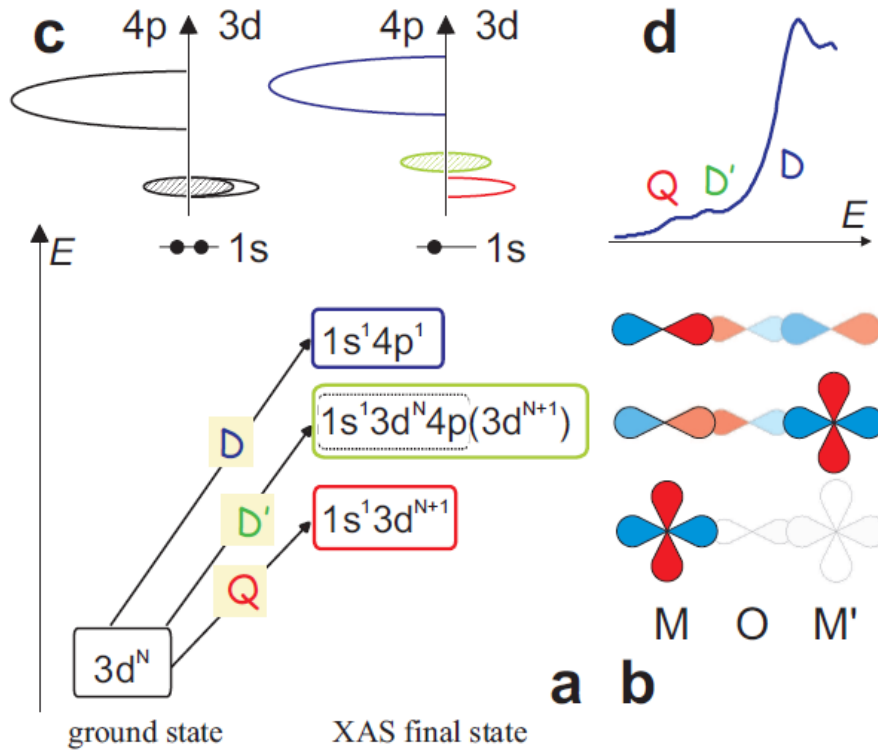


Figure 3-38 : a) Représentation schématique des transitions dans le préseuil d'un spectre XAS au seuil K : Q transition quadripolaire, D transition dipolaire, D' transition dipolaire non locale ; b) représentation schématique des orbitales 4p et 3d participant dans la liaison M-O-M' pour chaque transition ; c) Densité d'états des états $1s^1 3d^{N+1}$ et $1s^1 3d^N 4p (3d^{N+1})$, respectivement en rouge et en vert, avant l'excitation du trou de cœur 1s (gauche) et après l'excitation du trou de cœur (droite) ; d) Spectre modèle XAS avec les transitions quadripolaires Q, dipolaire D et dipolaire non locale D' [50].

3.4 Calcul de la carte RIXS 1s2p

Nous avons présenté, dans la section 2.1.6.1, le calcul multiplet des cartes RIXS 1s2p à partir de la formule de Kramers-Heisenberg avec le logiciel CTM4RIXS. Il existe une autre méthode pour calculer les cartes RIXS 1s2p, qui n'est d'autre qu'une convolution entre un spectre XAS et un spectre XES. Ce modèle, appelée modèle continuum [28], est défini par l'équation 6 [51] :

$$\sigma(\Omega, \omega) \propto \int \frac{\mu_{XES}(\omega_1) \cdot \mu_{XAS}(\Omega - \omega - \omega_1 + E_{Co})}{\left| \omega - \omega_1 + \frac{\Gamma_b}{2} \right|^2} d\omega_1 \quad (6)$$

Où σ est la section efficace de diffusion, Ω est la fréquence du rayon X incident, ω est la fréquence du rayon X émis, E_{Co} est l'énergie du niveau du trou de cœur, Γ_b la durée de vie du trou de cœur intermédiaire, μ_{XES} et μ_{XAS} représentent respectivement la section efficace d'absorption et la section efficace d'émission, qui peuvent être exprimées comme le spectre

d'absorption des rayons X (XAS) et le spectre d'émission des rayons X (XES) [51]. Cette méthode a été utilisée pour calculer les cartes RIXS des systèmes présentant une structure de bande métallique comme le cuivre [51]. Nous avons donc calculé la carte RIXS 1s2p de LaCoO₃ directement à partir de cette formule (équation 6) en convoluant le spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt expérimental de La CoO₃ avec un spectre XES calculé, qui reproduit une raie d'émission K $\alpha_{1,2}$ avec une largeur à mi-hauteur de 1 eV.

La Figure 3-39 présente le calcul de la carte RIXS de LaCoO₃ avec le modèle continuum, comparé avec la carte RIXS expérimentale respectivement au seuil L₃ et au seuil L₂ du cobalt. La carte RIXS calculée montre des tâches diagonales continues, que ce soit au seuil L₃ ou au seuil L₂ du cobalt. Par comparaison avec la carte RIXS expérimentale, nous pouvons affirmer que la tendance a bien été reproduite par cette méthode de calcul de la carte RIXS.

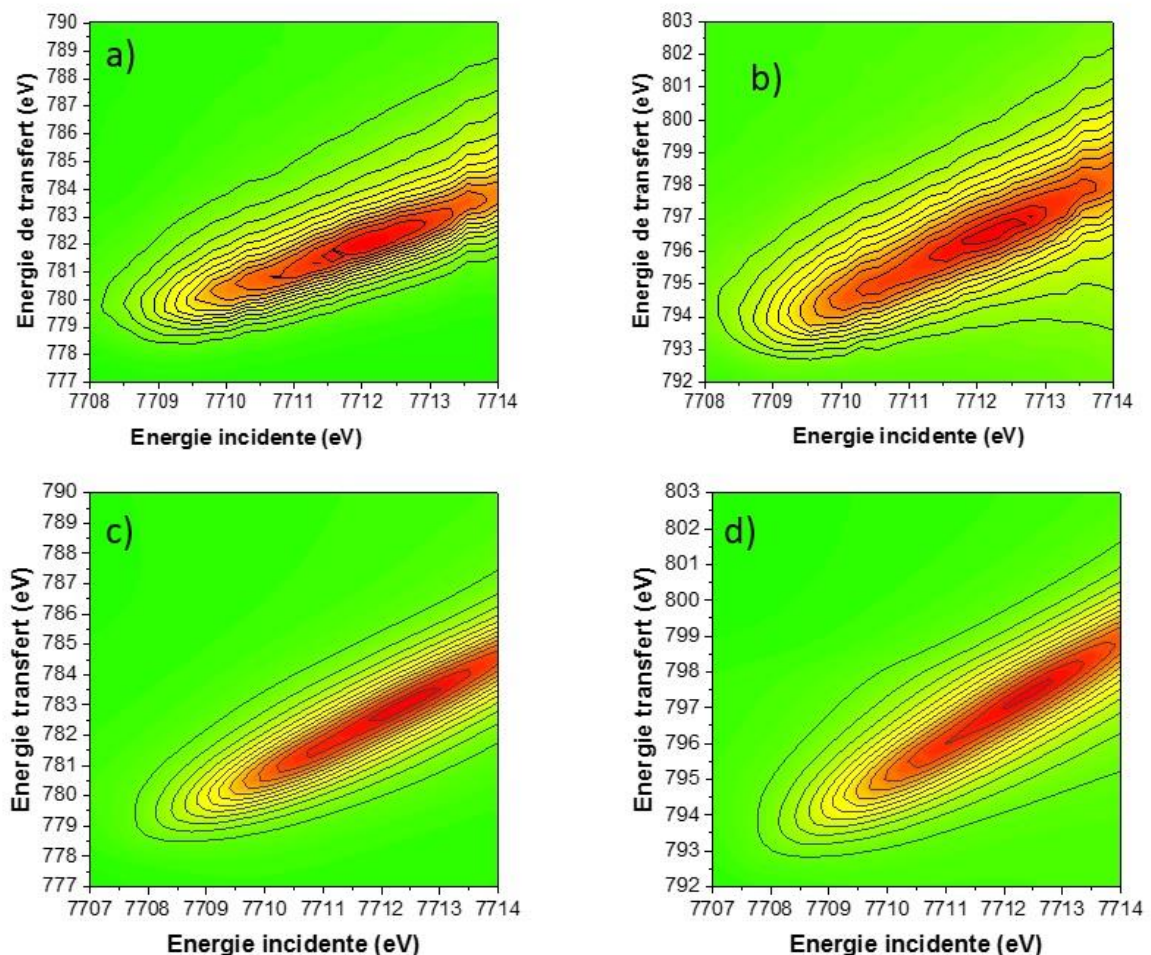


Figure 3-39 : a) Carte RIXS 1s2p expérimentale en énergie de transfert de LaCoO₃ au seuil L₃ du cobalt, b) Carte RIXS 1s2p expérimentale en énergie de transfert de LaCoO₃ au seuil L₂ du cobalt, c) Carte RIXS calculée en énergie de transfert de LaCoO₃ au seuil L₃ du cobalt, d) Carte RIXS calculée en énergie de transfert de LaCoO₃ au seuil L₂ du cobalt.

Les coupes verticales obtenues à partir de la carte RIXS calculée en énergie de transfert, ont été comparées avec les coupes verticales de la carte calculée pour différentes valeurs d'énergie incidente dans la Figure 3-40. Quelle que soit la valeur d'énergie incidente, les spectres RIXS calculés sont composés d'un pic central fin, qui se décale vers les hautes énergies, lorsque l'on réalise la coupe à des valeurs d'énergies incidentes croissantes. On notera l'absence totale de structure multiplet. Nous avons un parfait accord entre les spectres RIXS calculés et les spectres RIXS expérimentaux. L'origine de cet accord théorie-expérience peut être que LaCoO_3 présente une structure métallique. Dans ce cas, le continuum modélisé (et mesuré) viendrait de la présence d'un grand nombre d'état autour du niveau de Fermi. Une autre explication peut être celle avancée par Vako et al. [49] discutée précédemment : le phénomène est dominé par des transitions dipolaires non-locales qui masquent les effets multiplets. Il n'est pas possible pour nous de trancher cette question avec les données expérimentales en notre possession.

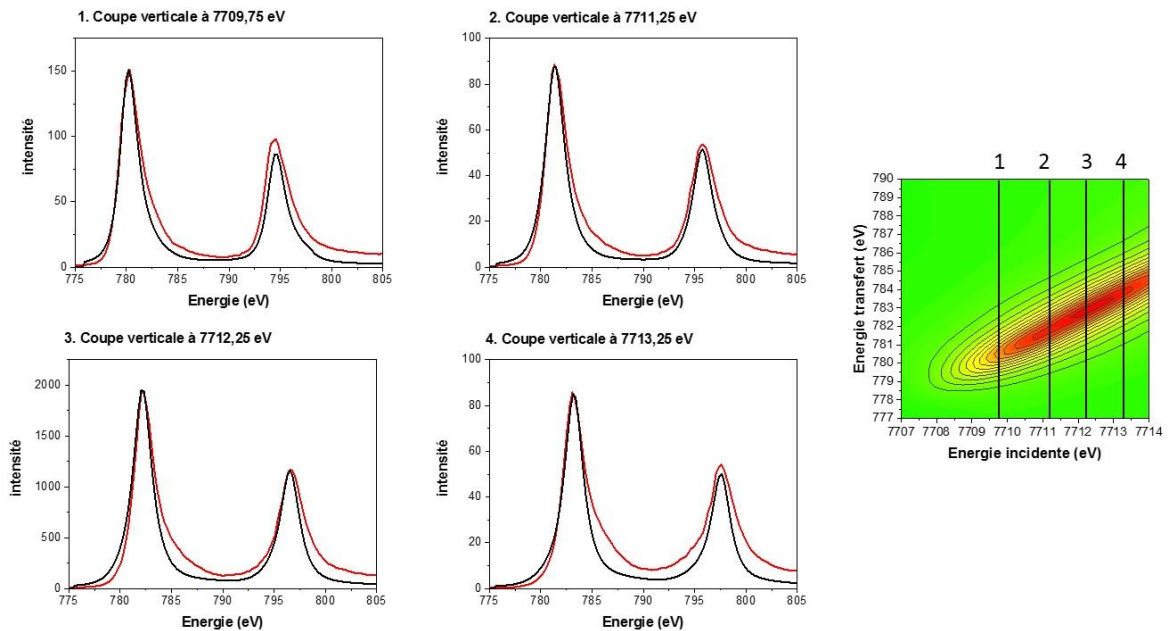


Figure 3-40 : Comparaison des spectres RIXS calculés (rouge) avec les spectres RIXS expérimentaux (noir) de LaCoO_3 issus des coupes verticales réalisées respectivement à 7709,75 eV, 7711,25 eV, 7712,25 eV et 7713,25 eV.

3.5 Conclusion partielle : distinction de la coordinence et du degré d'oxydation par la spectroscopie RIXS 1s2p

Les deux premières parties de ce chapitre ont présenté les résultats de la spectroscopie RIXS 1s2p pour des composés qui ont la même valence avec différentes symétries (valence Co^{2+} respectivement en symétrie octaédrique et tétraédrique pour le nitrate de cobalt et l'aluminate de cobalt, et valence Co^{3+} pour LaCoO_3 en symétrie octaédrique). Avec l'appui de la

modélisation des cartes RIXS, les comparaisons entre les spectres calculés et expérimentaux montrent qu'il est possible, pour certaines valeurs d'énergie incidente, d'isoler une contribution spectrale spécifique à une symétrie donnée. Nous avons eu un cas particulier pour le calcul de la carte RIXS de LaCoO_3 qui révèle une structure en bande. Nous pouvons conclure que la spectroscopie RIXS 1s2p est donc sensible à la symétrie et à la structure électronique pour un composé ayant un degré d'oxydation donné.

4. Composé où le cobalt présente une valence mixte : Co_3O_4

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un composé dans lequel le cobalt possède deux degrés d'oxydation Co^{2+} et Co^{3+} . Il est composé d'une structure spinelle où l'ion Co^{2+} est en symétrie tétraédrique en configuration haut-spin et l'ion Co^{3+} en symétrie octaédrique dans une configuration bas-spin. La structure cristallographique est la même que celle présentée pour CoAl_2O_4 (voir Figure 3-23) [52]. L'oxyde de cobalt est également employé dans nombreux champs d'application en tant qu'électrodes pour les batteries Lithium-ion, céramiques, catalyseurs, matériaux composites et magnétiques [53]. Il apparaît également comme phase active ou comme précurseur dans de nombreux processus en catalyse hétérogène [54]. L'échantillon utilisé est une référence commerciale de la société Alfa Aesar.

4.1 HERPFD-XAS au seuil K du cobalt

Le spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , est présenté dans Figure 3-41, avec le spectre calculé. La structure cristallographique de Co_3O_4 a directement été prise dans la littérature [55] pour le calcul du spectre. Dans l'ensemble, la tendance est bien reproduite avec les deux oscillations à 7720 et 7723 eV sur la montée de seuil et les deux oscillations à 7744 et 7784 eV situées après la raie blanche.

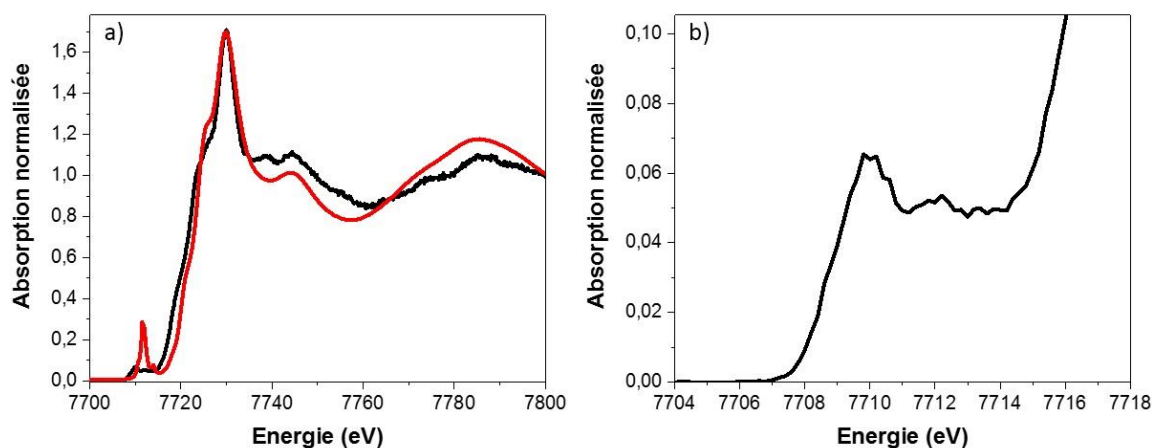


Figure 3-41 : a) Spectre HERPFD-XAS expérimental de Co_3O_4 au seuil K du cobalt (noir) comparé au spectre XANES calculé avec le logiciel FDMNES (rouge), b) zoom sur la région du préseuil. Rayon de la sphère de coordination pour le calcul en différence finies : 7 Angströms.

Le spectre se compose d'un préseuil intense qui présente deux caractéristiques à 7709 eV et 7712 eV, d'une montée de seuil qui comporte deux épaulements et d'une raie blanche intense à 7730 eV. Les deux caractéristiques du prépic (voir Figure 3-41.b) ressemblent à celles observées sur le prépic de LaCoO_3 mais sont moins intenses. Ces caractéristiques proviennent à la fois des transitions quadripolaires et dipolaires. Le second épaulement observé à 7712 eV peut être donc la signature d'une transition dipolaire non locale vers les états finaux $4p(3d^{N+1})$, qui sont des états 4p liés à des états 3d des atomes de cobalt voisins de l'atome absorbeur via la liaison $\text{Co}(4p)\text{-O}(2p)\text{-Co}'(3d)$. Ce second épaulement dans la région du prépic a également été observé dans les travaux de Friebel *et al* [13] sur des oxydes de cobalt utilisés comme électrocatalyseurs. Les auteurs décrivent cette caractéristique comme une transition dipolaire non locale, qui est la signature de l'ion Co^{3+} en symétrie octaédrique avec une configuration bas-spin.

4.2 XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt

La Figure 3-42 présente le spectre d'absorption au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . La structure globale du spectre est similaire à celle décrite dans la littérature [56]. Au seuil L_3 du cobalt, le spectre présente un pic large dont le maximum d'intensité se situe à 780 eV avec un épaulement marqué à 777,5 eV. Au seuil L_2 du cobalt, le spectre se compose d'un pic large centré à 795 eV et ne comporte pas structure multiplet détaillée mais présente un épaulement à haute énergie. Le recours à la modélisation du spectre d'absorption s'avère donc nécessaire pour pouvoir distinguer les signatures spectrales des ions Co^{2+} et Co^{3+} .

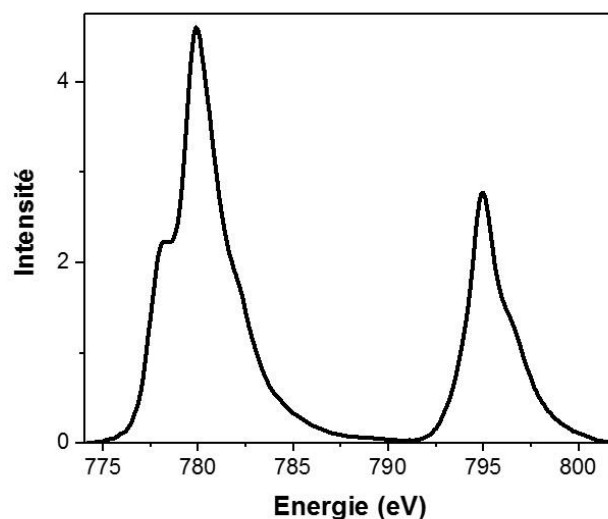


Figure 3-42 : Spectre XANES expérimental au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de Co_3O_4 .

4.3 Calcul spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt

Le calcul du spectre d'absorption au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de Co_3O_4 a été réalisé de la façon suivante : un calcul du spectre d'absorption de l'ion Co^{3+} en symétrie octaédrique, puis un calcul du spectre d'absorption de l'ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique ont été réalisés séparément. Ensuite, une somme a été réalisée avec ces deux spectres calculés avec une proportion de 2/1, respectivement pour l'ion Co^{3+} en symétrie octaédrique et l'ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique afin de respecter la stœchiométrie dans le composé Co_3O_4 [56]. Les paramètres du calcul ont été pris à partir du calcul du spectre d'absorption de l'aluminate de cobalt et à partir des travaux de Amber M. Hibberd *et al* [24]. Ils sont résumés dans le Tableau 10.

Degré d'oxydation, symétrie et configuration de spin de l'atome de cobalt	Valeur de $10Dq$ (eV)	Réduction des intégrales de Slater (%)	Réduction du couplage spin-orbite de valence (%)
Co^{3+} Oh BS	1,8	0,8	1
Co^{2+} Td HS	0,6	1	1

Tableau 10 : Paramètres de calcul utilisés pour la modélisation du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt de Co_3O_4 .

La comparaison entre le spectre calculé et le spectre expérimental de Co_3O_4 est présentée dans la Figure 3-43. Au seuil L_3 du cobalt, les maximums d'intensité des spectres calculés pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} se trouvent respectivement à 777,5 eV et 780 eV et sont donc bien distincts. Cependant, la transition à 777,5 eV fait également apparaître une contribution minoritaire de l'espèce Co^{3+} en plus du maximum d'intensité du spectre calculé de l'espèce Co^{2+} . Il est donc

difficile d'isoler une signature spectrale spécifique d'une espèce donnée pour cette transition. Au seuil L_2 du cobalt, le calcul montre que les contributions spectrales des deux espèces Co^{2+} et Co^{3+} coexistent et que l'on ne peut pas attribuer une transition spécifique à une espèce donnée. Il faut noter cependant que dans l'ensemble du spectre, la composante liée au Co^{2+} apparaît à plus basse énergie que celle du Co^{3+} . La partie haute énergie du spectre est quasiment intégralement liée à la contribution du Co^{3+} .

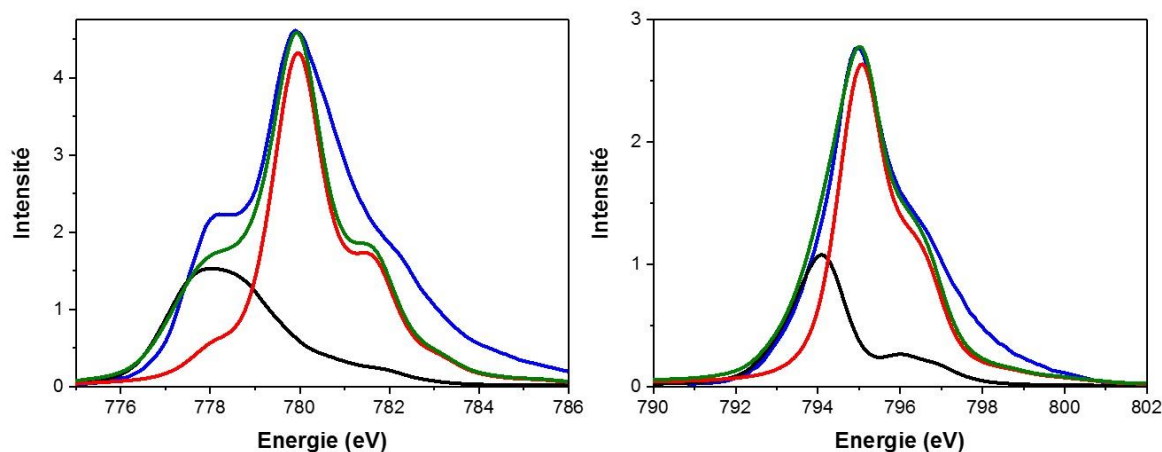


Figure 3-43 : Comparaison du spectre XANES expérimental de Co_3O_4 (bleu) au seuil L_3 (gauche) et L_2 (droite) du cobalt avec le spectre calculé : Co^{2+} Td haut-spin (noir), Co^{3+} Oh bas-spin (rouge), fit $2 \times Co^{3+} Oh + 1 \times Co^{2+} Td$ (vert). Paramètres de convolution lorentzienne et gaussienne à 0,2 eV.

4.4 RIXS 1s2p

Les cartes RIXS de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 sont représentées dans la Figure 3-44 respectivement pour le seuil L_3 et le seuil L_2 du cobalt. Au seuil L_3 du cobalt, deux groupes de tâches sont clairement distinctes : un premier groupe de deux tâches verticales centré à 7709,5 eV et un deuxième groupe de tâches diagonales moins intenses entre 7711 et 7714 eV. Les contours des tâches sur la carte RIXS est similaires à celles exposées dans la littérature [52] [13]. Dans les travaux de Al Samarai *et al* [52], le premier groupe de tâches verticales représente des transitions quadripolaires issues de la signature de l'espèce Co^{2+} en symétrie tétraédrique. Le signal de l'espèce Co^{3+} en symétrie octaédrique pour les transitions quadripolaires est également attendu à la même énergie dans ce même groupe de tâches verticales mais il est masqué par la signature de l'espèce Co^{2+} en symétrie tétraédrique, qui est beaucoup plus intense [52]. Quant au deuxième groupe de tâches diagonales situé entre 7711 et 7714 eV, il est dû aux transitions dipolaires non locales vers les états finaux $4p(3d^{N+1})$, qui sont des états 4p liés à des états 3d des atomes de cobalt voisins de l'atome absorbeur via la liaison $Co(4p) - O(2p) - Co(3d)$.

Ces transitions dipolaires non locales, représentées par des tâches diagonales sur les cartes RIXS, sont donc une signature de l'espèce Co^{3+} en symétrie octaédrique [52].

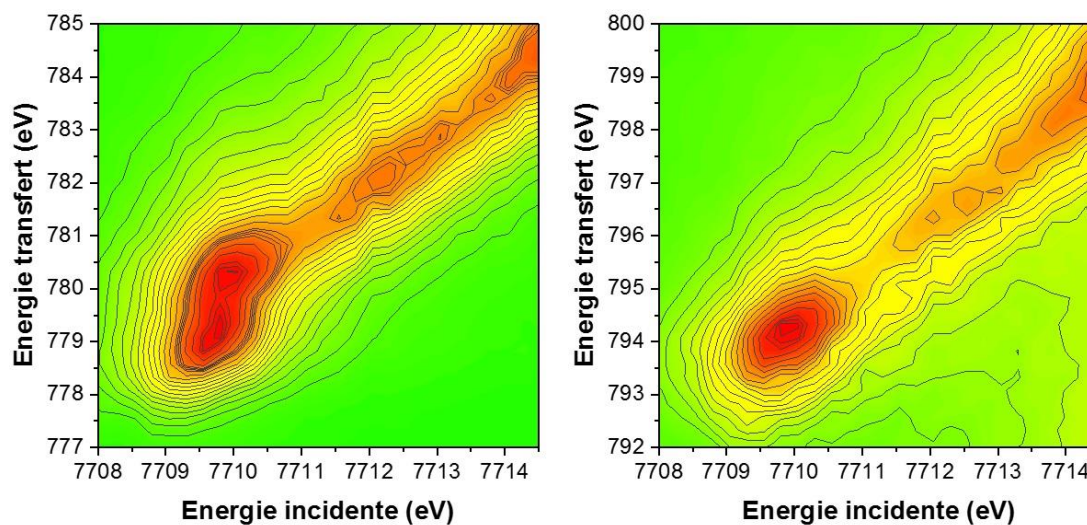


Figure 3-44: Cartes RIXS 1s2p expérimentales en énergie de transfert de Co_3O_4 dans la région du seuil L_3 du cobalt (gauche) et dans la région du seuil L_2 du cobalt (droite).

4.5 Calcul de la carte RIXS 1s2p

Les paramètres de calcul de la carte RIXS sont identiques à ceux utilisés dans le calcul du spectre d'absorption de Co_3O_4 . Dans un premier temps, le calcul des cartes RIXS des espèces Co^{2+} en symétrie tétraédrique et Co^{3+} en symétrie octaédrique ont été réalisés séparément avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV. La carte RIXS calculée finale pour Co_3O_4 résulte de l'addition des deux cartes calculées de l'ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique et de l'ion Co^{3+} en symétrie octaédrique avec une proportion de 2/1. Toutes les cartes RIXS calculées ont été ensuite calibrées par rapport au maximum d'intensité du spectre intégré RIXS expérimental de Co_3O_4 au seuil L_3 du cobalt pour l'échelle des énergies de transfert et par rapport au centre de la tâche principale pour l'échelle des énergies incidentes (voir Figure 3-45).

Le calcul des cartes RIXS étant effectué avec le logiciel CTM4RIXS, seule la contribution des transitions quadripolaires est prise en compte dans le calcul et se traduit par des tâches verticales sur les cartes RIXS que ce soit dans la région du seuil L_2 ou du seuil L_3 du cobalt. Au seuil L_3 du cobalt, la carte RIXS calculée finale présente deux contours de tâches distinctes à 7709,5 eV suivie d'une tâche isolée à 7710,25 eV. Finalement, les contours des tâches de la carte RIXS calculée finale ressemblent aux contours des tâches dans la carte RIXS expérimentale, si on exclut la contribution dipolaire.

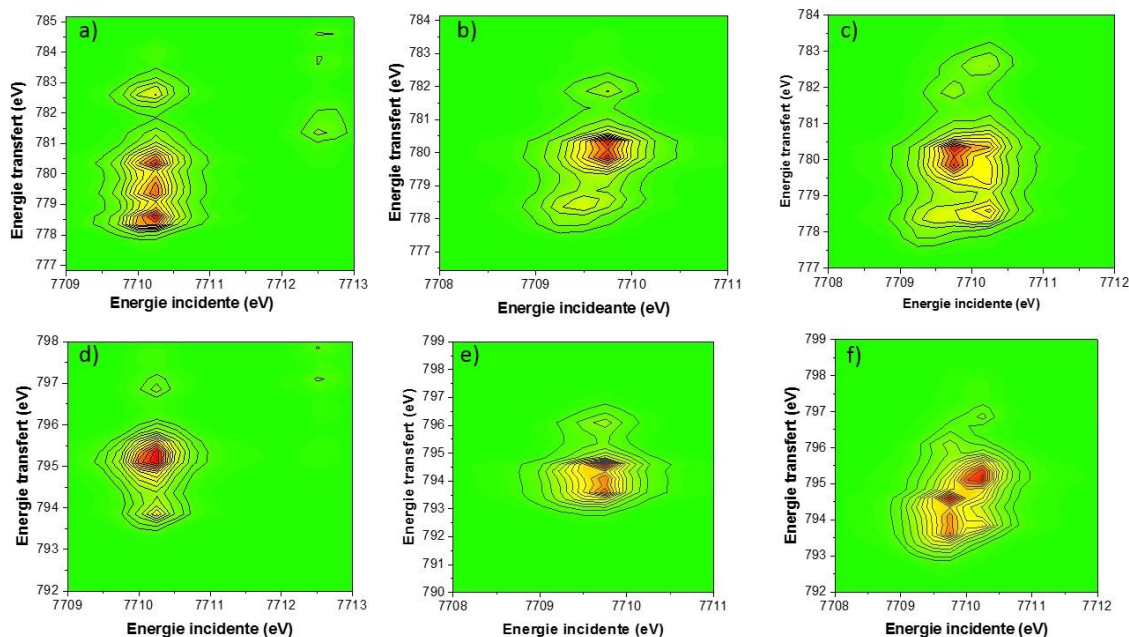


Figure 3-45 : Calcul des cartes RIXS pour les espèces : a) Co^{2+} symétrie Td au seuil L_3 du cobalt, b) Co^{3+} symétrie Oh au seuil L_3 du cobalt, c) somme $2 \times \text{Co}^{3+}\text{Oh} + 1 \times \text{Co}^{2+}\text{Td}$ au seuil L_3 du cobalt, d) Co^{2+} symétrie Td au seuil L_2 du cobalt, e) Co^{3+} symétrie Oh au seuil L_2 du cobalt, f) somme $2 \times \text{Co}^{3+}\text{Oh} + 1 \times \text{Co}^{2+}\text{Td}$ au seuil L_2 du cobalt.

La Figure 3-46 montre une comparaison des spectres RIXS calculés et expérimentaux issus des coupes verticales à différentes valeurs d'énergie incidente, ainsi que les spectres RIXS intégrés calculés et expérimentaux au seuil L_3 du cobalt. Le spectre RIXS intégré expérimental montre un maximum d'intensité à 780 eV avec un épaulement à 779 eV. Lorsqu'il est comparé au calcul des spectres RIXS intégrés respectivement pour les espèces Co^{2+} et Co^{3+} , la transition à 779 eV est due aux contributions spectrales des deux espèces Co^{2+} et Co^{3+} , alors que le maximum d'intensité à 780 eV est majoritairement dû à la contribution spectrale de l'espèce Co^{3+} . Les spectres RIXS expérimentaux issus des coupes verticales à 7709,25 eV et 7710,25 eV présentent des structures multiplets en forme de doublet, avec une inversion d'intensité à 7710,25 eV. A ces mêmes valeurs d'énergie incidente, les spectres RIXS calculés des espèces Co^{3+} et Co^{2+} se trouvent à la même position, avec comme seule différence, le signal de la signature spectrale d'une espèce de cobalt qui est plus exalté que l'autre. Lorsque les spectres RIXS expérimentaux sont comparés avec les spectres RIXS calculés respectivement à 7709,25 eV et 7710,25 eV, il est clairement mis en évidence que la forme du spectre RIXS expérimental à 7709,25 eV est majoritairement due à la contribution spectrale de l'espèce Co^{3+} , tandis qu'à 7710,25 eV, la forme du spectre RIXS expérimental est majoritairement due à la contribution spectrale de l'espèce Co^{2+} . Le calcul multiplet confirme donc la coexistence des espèces Co^{2+} et Co^{3+} dans cette région de tâches verticales. Une distinction entre les deux degrés d'oxydation du cobalt dans le composé Co_3O_4 a pu être ainsi réalisée. A travers cet exemple, nous avons

montré que la spectroscopie RIXS 1s2p est également sensible au degré d'oxydation, en plus de la symétrie.

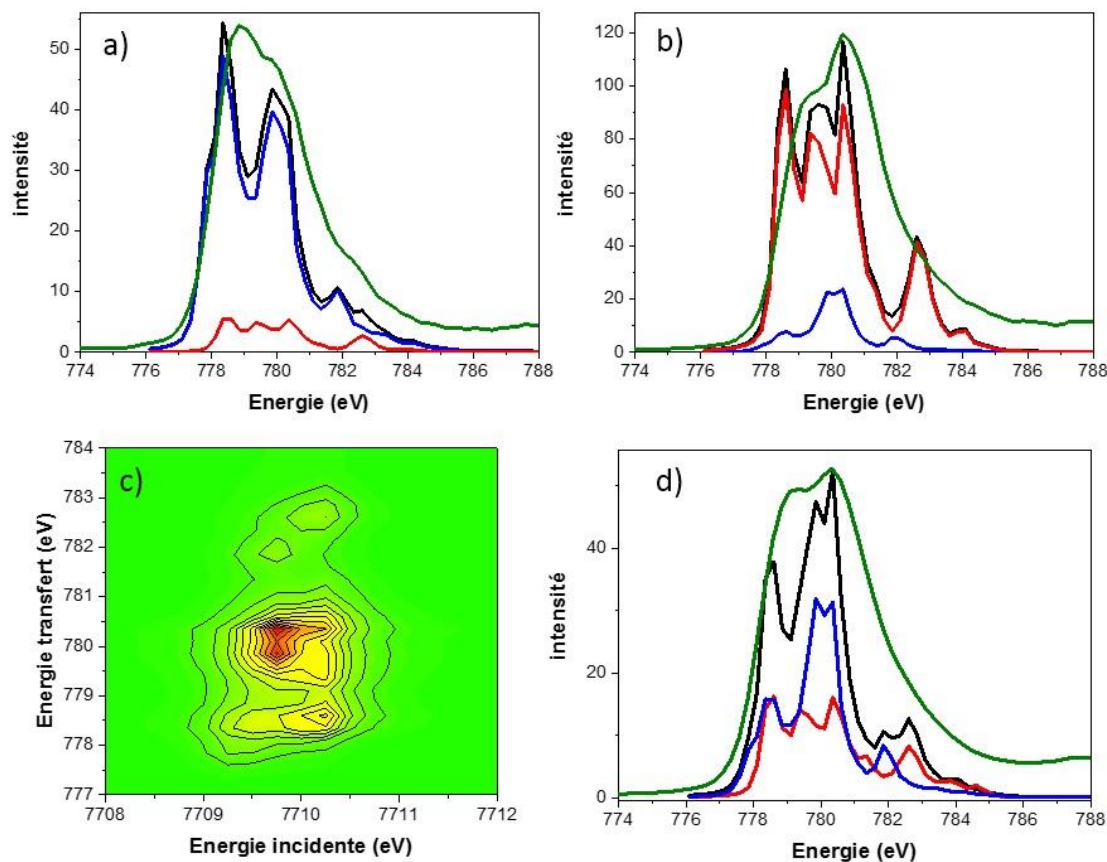


Figure 3-46 : Comparaison des coupes verticales venant du calcul de la carte RIXS de Co₃O₄ (somme $2 \times \text{Co}^{3+}\text{Oh} + 1 \times \text{Co}^{2+}\text{Td Oh}$ (noir), Co²⁺ symétrie Td (rouge), Co³⁺ symétrie Oh (bleu)) avec les coupes verticales expérimentales de Co₃O₄ (vert) respectivement à a) 7709,25 eV, b) 77010,25 eV, c) calcul carte RIXS somme $2 \times \text{Co}^{3+}\text{Oh} + 1 \times \text{Co}^{2+}\text{Td}$, d) spectres RIXS intégrés (région du seuil L₃ du cobalt).

Les résultats de la caractérisation de Co₃O₄ par la spectroscopie RIXS 1s2p ont permis d'isoler une signature spectrale pure des espèces Co²⁺ et de Co³⁺.

Une autre approche est possible pour séparer les contributions de chaque espèce dans un même composé : il est possible d'effectuer des mesures site sélective XAS, en enregistrant des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt à partir de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt. L'avantage d'enregistrer des spectres HERPFD-XAS à partir de cette raie d'émission, par rapport aux raies d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt, est qu'elles sont sensibles au degré d'oxydation de l'atome absorbeur et à l'environnement chimique autour de celui-ci [25].

5. Site sélective HERPFD-XAS

5.1 Principe de la méthode

Nous avons suivi la même méthodologie que dans le travail de Bordage *et al* [57]. Les auteurs ont pu isoler les signatures spectrales pures des espèces Co^{2+} et Co^{3+} lors de la transformation d'un analogue du bleu de Prusse en Co_3O_4 suivie de manière *in situ*, grâce des mesures de site sélective HERPFD-XAS en enregistrant des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt à partir de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt. Cette méthode peut être donc très utile pour isoler des contributions pures d'une espèce, au sein d'un composé qui présente une valence mixte. Afin de faire la distinction entre les espèces Co^{2+} et Co^{3+} dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , nous avons enregistré des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt à différentes énergies d'émission de la raie $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 : un à une valeur d'énergie correspondant au maximum de la raie d'émission de CoAl_2O_4 pour l'espèce Co^{2+} et un autre à une valeur d'énergie correspondant au maximum de la raie d'émission de LaCoO_3 pour l'espèce Co^{3+} . D'un point de vue expérimental, pour une énergie d'émission donnée, le spectre d'absorption ainsi enregistré possède les contributions des deux espèces Co^{2+} et Co^{3+} [57]. Afin d'extraire les spectres « purs » des différentes espèces Co^{2+} et Co^{3+} , les spectres expérimentaux doivent être déconvolués.

En effet, le spectre expérimental enregistré peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire incluant les contributions des espèces Co^{2+} et Co^{3+} (équation 7) [58] :

$$S_{exp} = \gamma_{\text{Co}^{2+}} \cdot S_{\text{Co}^{2+}} + \gamma_{\text{Co}^{3+}} \cdot S_{\text{Co}^{3+}} \quad (7)$$

où S_{exp} est le spectre expérimental enregistré à une énergie d'émission donnée, $S_{\text{Co}^{2+}}$ le spectre pur de l'espèce Co^{2+} , $S_{\text{Co}^{3+}}$ le spectre pur de l'espèce Co^{3+} , $\gamma_{\text{Co}^{2+}}$ et $\gamma_{\text{Co}^{3+}}$ les contributions spectrales des espèces Co^{2+} et Co^{3+} . La contribution spectrale de chaque espèce est définie par : $\gamma_x = [\text{X}] \cdot I_x$, où $[\text{X}]$ et I_x sont respectivement la concentration et l'intensité de l'espèce considérée à une énergie donnée [57].

Pour obtenir l'expression d'un spectre pur d'une espèce donnée, il suffit de résoudre ce système d'équation à deux inconnues (équation 8) :

$$\begin{cases} S_{exp@E1} = \gamma_{\text{Co}^{2+},E1} \cdot S_{\text{Co}^{2+}} + \gamma_{\text{Co}^{3+},E1} \cdot S_{\text{Co}^{3+}} \\ S_{exp@E2} = \gamma_{\text{Co}^{2+},E2} \cdot S_{\text{Co}^{2+}} + \gamma_{\text{Co}^{3+},E2} \cdot S_{\text{Co}^{3+}} \end{cases} \quad (8)$$

où $S_{exp@E1}$ et $S_{exp@E2}$ sont les spectres d'absorption expérimentaux enregistrés à deux énergies différentes E1 et E2, $\gamma_{Co^{2+}}$ et $\gamma_{Co^{3+}}$ les contributions spectrales des espèces Co^{2+} et Co^{3+} respectivement à l'énergie E1 et à l'énergie E2 et $S_{Co^{2+}}$, $S_{Co^{3+}}$ les spectres purs des espèces Co^{2+} et Co^{3+} . Au final, après résolution du système, l'expression du spectre pur de l'espèce Co^{2+} , $S_{Co^{2+}}$, est sous la forme suivante (équation 9) :

$$S_{Co^{2+}} = \frac{(1-\gamma_{Co^{2+},E2}) \times S_{exp@E1} - (1-\gamma_{Co^{2+},E1}) \times S_{exp@E2}}{\gamma_{Co^{2+},E1} - \gamma_{Co^{2+},E2}} \quad (9)$$

De même, l'expression du spectre pur de l'espèce Co^{3+} , $S_{Co^{3+}}$, est donnée par (équation 10) :

$$S_{Co^{3+}} = \frac{S_{exp@E2} - \gamma_{Co^{3+},E2} \times S_{Co^{2+}}}{(1-\gamma_{Co^{3+},E2})} \quad (10)$$

5.2 Résultats sur Co_3O_4

Les expressions des spectres purs des espèces Co^{2+} et Co^{3+} font intervenir les contributions spectrales des espèces Co^{2+} et Co^{3+} aux énergies E1 et E2. Afin de les déterminer, nous avons réalisé un fit des raies d'émissions de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 avec celles de $CoAl_2O_4$ et de $LaCoO_3$ prises comme références pour les différents sites du cobalt dans Co_3O_4 : Co^{2+} en symétrie Td et Co^{3+} en symétrie Oh.

Le Fit, présenté dans la Figure 3-47, a été réalisé avec une proportion 1/3 de $CoAl_2O_4$ et 2/3 de $LaCoO_3$, nous confirme le choix adéquat des composés de références pris pour représenter les différents sites du cobalt dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Nous remarquons que les maxima d'intensité des raies d'émission pour les deux références sont bien distincts, malgré un chevauchement des deux raies : 7649,7 eV pour $LaCoO_3$ et 7650,2 eV pour $CoAl_2O_4$. Le Tableau 11 montre les différentes intensités spectrales des spectres fittés des espèces Co^{2+} et Co^{3+} avec leur somme respective. Ces intensités spectrales des espèces Co^{2+} et Co^{3+} lues directement d'après le fit, représentent les contributions spectrales, étant donné que les spectres des références sont dans la bonne proportion (1/3 de Co^{2+} et 2/3 de l'espèce Co^{3+}). Le total est égal à chaque énergie à l'intensité du spectre expérimental. Pour obtenir les valeurs des contributions spectrales exactes (en pourcentage), il faut ramener le total à 1.

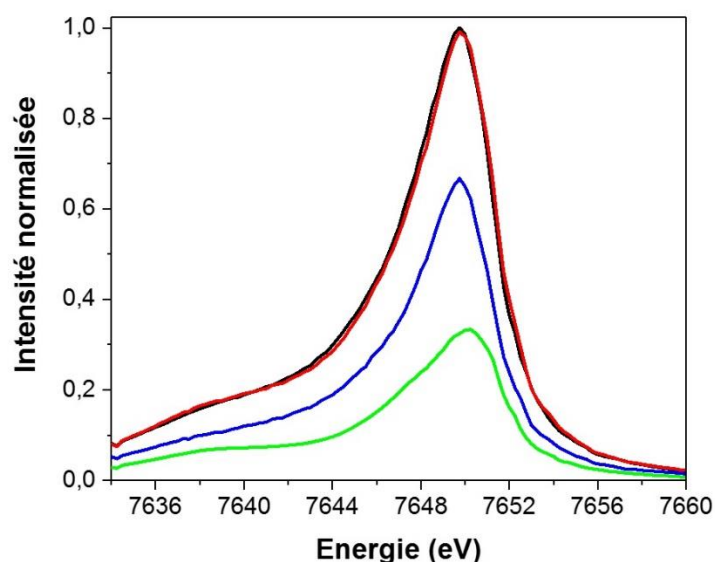


Figure 3-47 : Fit de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt de Co_3O_4 (rouge) avec les références CoAl_2O_4 (vert) et LaCoO_3 (bleu) dans les proportions 1/3 et 2/3, et comparaison avec la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt expérimentale de Co_3O_4 (noir).

Energie d'émission (eV)	7639	7640	7641	7642	7643	7644	7645	7646	7647	7648	7649	7650	7651	7652	7653	7654
Intensité Co^{2+}	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09	0,12	0,15	0,19	0,24	0,29	0,33	0,29	0,16	0,08	0,05
Intensité Co^{3+}	0,11	0,12	0,13	0,14	0,16	0,19	0,23	0,28	0,35	0,46	0,6	0,65	0,46	0,24	0,12	0,08
Somme	0,18	0,19	0,2	0,22	0,24	0,28	0,35	0,43	0,54	0,7	0,89	0,98	0,75	0,4	0,2	0,13
Intensité ($\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$)	0,18	0,19	0,2	0,22	0,24	0,28	0,35	0,43	0,54	0,7	0,89	0,98	0,75	0,4	0,2	0,13
γ corrigé Co^{2+}	0,38	0,36	0,35	0,36	0,33	0,32	0,34	0,34	0,35	0,34	0,32	0,33	0,38	0,4	0,4	0,38
γ corrigé Co^{3+}	0,61	0,63	0,65	0,63	0,66	0,67	0,65	0,65	0,64	0,65	0,67	0,66	0,61	0,6	0,6	0,61

Tableau 11 : Valeurs des intensités spectrales de Co^{2+} et de Co^{3+} avec leurs contributions spectrales respectives.

L'évolution des contributions spectrales en fonction des énergies d'émission est présentée dans la Figure 3-48. Pour pouvoir choisir les énergies d'émission des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt enregistrés, il est souhaitable que les valeurs des contributions spectrales à ces énergies soient les plus éloignées possibles [57]. Les deux valeurs de la contribution spectrale, $\gamma_{\text{Co}^{2+}}$, qui semblent adéquates sont celles obtenues à une énergie de 7649 eV et de 7652 eV. C'est en effet pour ces valeurs que les contributions des deux espèces sont les plus éloignées, tout en ayant une intensité totale importante. En effet, on peut observer un écart significatif entre les différentes contributions pour une valeur de 7644 eV, mais l'intensité totale du spectre étant faible pour cette énergie, la mesure serait plus difficile.

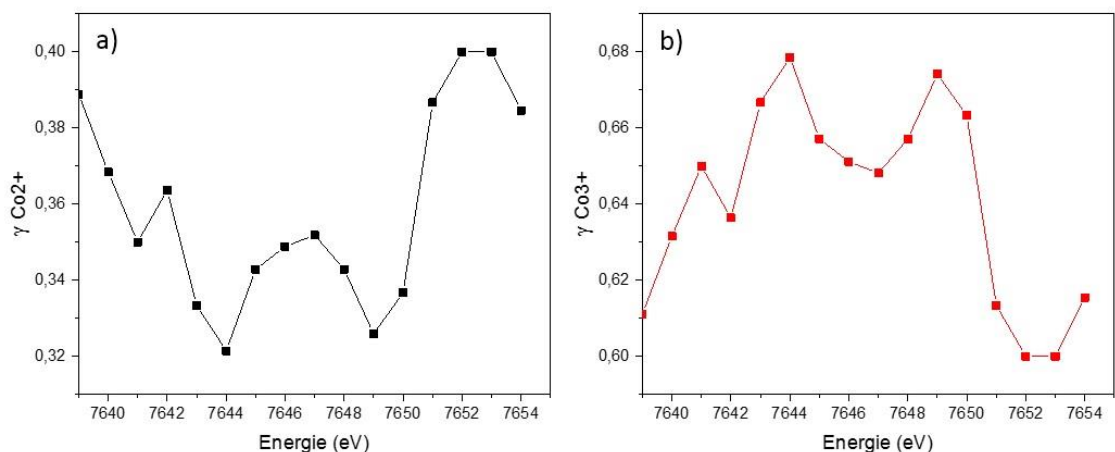


Figure 3-48 : a) Evolution de la contribution spectrale $\gamma_{Co^{2+}}$ en fonction de l'énergie d'émission, b) Evolution de la contribution spectrale $\gamma_{Co^{3+}}$ en fonction de l'énergie d'émission.

La Figure 3-49 montre les spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt expérimentaux respectivement enregistrés à 7649 eV et 7652 eV ainsi que les spectres purs extraits des espèces Co^{2+} et Co^{3+} à ces mêmes énergies. On remarque que le préseuil observé dans les spectres purs extraits ne correspond pas à un préseuil observé dans un spectre HERPFD-XAS au seuil K du cobalt. En effet, puisque chaque spectre d'absorption expérimental a été enregistré à une énergie d'émission précise, ils correspondent à des coupes horizontales sur une carte RIXS en énergie d'émission [59]. Ces coupes montrent ainsi des variations d'intensité dans la région du préseuil, qui sont visibles sur les spectres extraits [26] [57].

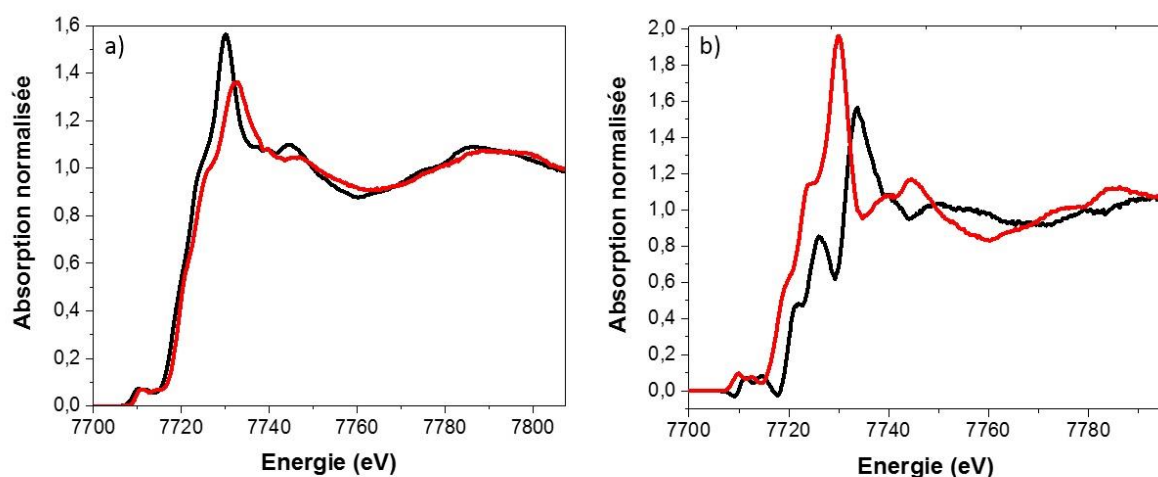


Figure 3-49 : a) Spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt enregistrés à 7649 eV (noir) et 7652 eV (rouge), b) Spectres purs extraits de Co^{2+} (noir) et de Co^{3+} (rouge).

Les spectres purs extraits à partir des données obtenues à 7649 et à 7652 eV sont présentés dans la Figure 3-50 et montrent des différences de structures. Leurs formes sont identiques à celles obtenues sur les spectres extraits de Co_3O_4 dans les travaux d'Amélie Bordage [57]. Le

spectre pur extrait pour Co^{2+} est composé de deux transitions sur la montée de seuil respectivement à 7720 et 7725 eV. Ces transitions sont également visibles sur le spectre calculé de l'atome absorbeur de l'espèce Co^{2+} en symétrie tétraédrique dans Co_3O_4 . Le spectre pur extrait pour Co^{3+} est composé d'une raie blanche vers 7728 eV suivi d'un épaulement à 7741 eV. Ces structures apparaissent également dans le spectre calculé de l'atome absorbeur de l'espèce Co^{3+} en symétrie octaédrique dans Co_3O_4 . Grâce à cette comparaison, il est clairement établi que les spectres purs extraits représentent donc l'espèce Co^{2+} en symétrie tétraédrique dans Co_3O_4 et l'espèce Co^{3+} en symétrie octaédrique dans Co_3O_4 . Ainsi, nous avons pu, grâce aux mesures site sélective XAS, isoler les contributions spectrales des espèces Co^{2+} et Co^{3+} dans Co_3O_4 .

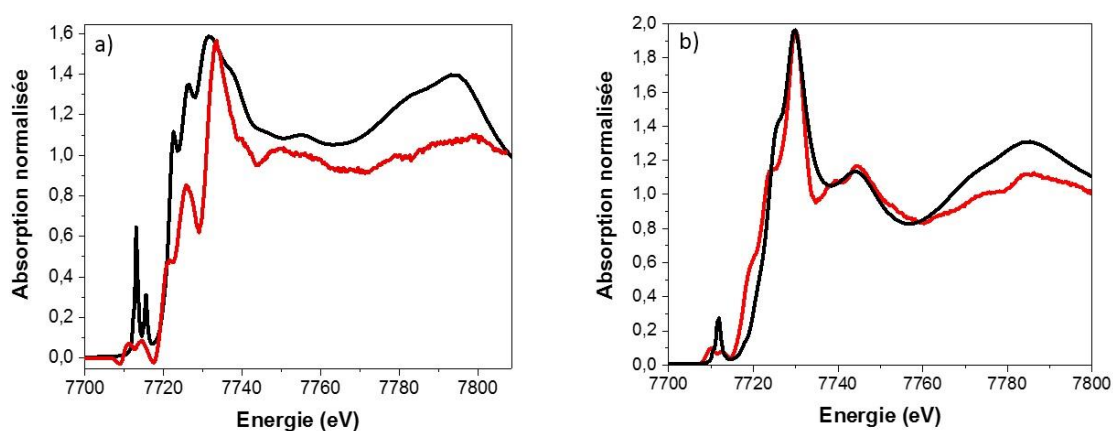


Figure 3-50 : a) Spectre pur extrait du Co^{2+} (rouge) comparé au spectre HERPFD-XAS calculé au seuil K du cobalt de l'atome absorbeur de l'espèce Co^{2+} en symétrie Td dans Co_3O_4 (noir), b) Spectre pur extrait du Co^{3+} (rouge) comparé au spectre HERPFD-XAS calculé au seuil K du cobalt de l'atome absorbeur de l'espèce Co^{3+} en symétrie Oh dans Co_3O_4 (noir).

5.3 Méthodes chimiométriques sur les données de Co_3O_4 en site sélective HERPFD-XAS

Nous avons distingué, dans la section précédente, les espèces Co^{2+} et Co^{3+} dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4 en réalisant l'extraction des spectres purs, à partir des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt, enregistrés à différentes énergies d'émission de la raie $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt. Afin de vérifier si l'analyse multivariée ou MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternative Least Squares) peut être utilisée sur les données site sélective XAS, nous avons enregistré les spectres pour toutes les énergies présentées dans le Tableau 11 et réalisé une analyse multivariée cet ensemble de spectres. En effet, chaque un spectre expérimental étant un mélange d'une contribution de Co^{3+} et de Co^{2+} dans des proportions différentes, il semble possible de

déterminer les composantes en utilisant ce type d'approche. Les méthodes chimiométriques sont présentées dans le chapitre 4.

La Figure 3-51 montre les résultats de l'analyse multivariée (MCR-ALS) avec deux composantes sur la série des spectres de Co_3O_4 mesurés en site sélective XAS (il n'est pas nécessaire dans ce cas de déterminer le nombre de composantes avec une analyse en composantes principales : il est certain qu'il n'y en a que deux). Les spectres des composantes représentent les spectres expérimentaux des espèces Co^{2+} et de Co^{3+} . En revanche, le profil de concentration obtenu, qui n'est d'autre que l'évolution des contributions spectrales des différentes composantes, n'est pas représentatif de la réalité. L'évolution des contributions spectrales est totalement différente de celle présentée dans la Figure 3-48 et n'est clairement pas représentative de la réalité. L'explication de ce phénomène tient à la carte RIXS elle-même. En effet, les coupes effectuées à différentes énergies d'émission présentent des variations d'intensité du pré-seuil qui ne sont pas dues uniquement à des différences spectrales mais simplement au processus de mesure. Même le spectre d'une espèce seule présenterait des décalages en énergie au niveau du pré-seuil dues à la forme de la tâche RIXS. Nous pouvons en déduire que l'utilisation des méthodes chimiométriques n'est pas envisageable sur cette série de données site sélective HERPFD-XAS. D'une manière plus générale, ce résultat montre qu'on ne peut pas effectuer un traitement de données de type MCR-ALS sur des données enregistrées à des énergies d'émission différentes.

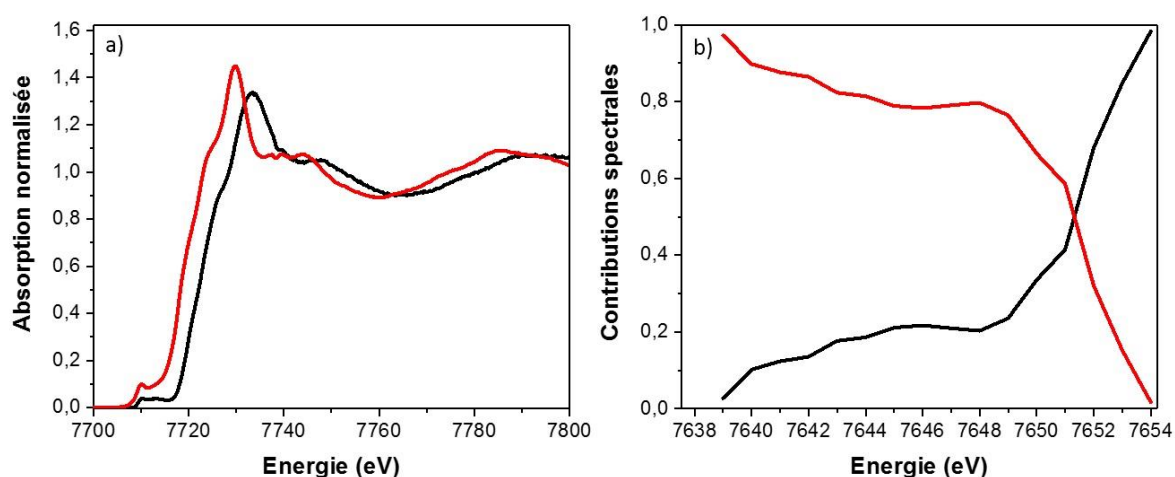


Figure 3-51 : Spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour Co_3O_4 , b) Evolution des contributions spectrales des différentes composantes. Rouge : composante 1, noir : composante 2.

6. Conclusion

Les différents composés de référence à base de cobalt présentés dans ce chapitre, ont été caractérisés par la spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K à partir de la raie d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt, spectroscopie XANES au seuil $L_{2,3}$ du cobalt, spectroscopie RIXS 1s2p et par site sélective HERPFD-XAS (spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt à partir de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt). La spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt à partir de la raie d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt permet de sonder les états 3d, dans la région du préseuil, ainsi que les états 4p dans la montée du seuil d'un métal de transition. Nous avons également remarqué qu'elle était sensible à la structure locale (degré d'oxydation et symétrie) de l'atome absorbeur. La spectroscopie XANES au seuil $L_{2,3}$ permet de sonder les états 3d du métal de transition. Elle est également sensible au degré d'oxydation et à la symétrie de l'atome absorbeur et elle permet d'avoir des informations sur les propriétés électroniques (état de spin, par exemple) de l'atome absorbeur.

Cependant, les techniques de spectroscopies d'absorption classique nous donnent un signal moyenné des différentes espèces de cobalt et ne nous permettent pas d'isoler les contributions spectrales de chaque espèce de cobalt présentes dans un composé. De plus, d'un point de vue expérimental, les seuils légers nécessitent des conditions d'enregistrement sous vide. Ce qui rend difficile l'acquisition de spectres aux seuils légers du cobalt pour des expériences *in situ*. Une solution est d'utiliser la spectroscopie RIXS 1s2p. En effet, elle permet d'avoir un accès « indirect » au seuil $L_{2,3}$ du cobalt en utilisant les rayons X durs. De plus, un autre avantage est qu'une carte RIXS 1s2p est à deux dimensions et permet également d'avoir un accès aux préseuils K en plus des seuils $L_{2,3}$ reconstruits sur la carte en énergie de transfert. La spectroscopie RIXS 1s2p sondant plusieurs états d'intermédiaires, la séparation des différentes contributions venant des différentes espèces de cobalt dans un composé ayant une valence mixte devient alors possible. Les calculs multiplets des cartes RIXS 1s2p dans le cas d'un composé de référence à valence mixte (Co_3O_4) ont révélé qu'il était possible d'isoler le signal spectral d'une espèce de cobalt considérée. En revanche, pour obtenir un spectre pur d'une espèce de cobalt donnée dans un composé, nous avons utilisé et présenté les mesures site sélective HERPFD-XAS. En effet, les raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt sont plus sensibles à la structure locale (degré d'oxydation, symétrie, environnement chimique) d'un atome absorbeur que les raies d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt. Ainsi, en enregistrant un spectre d'absorption à une énergie

précise d'émission de cette raie et après avoir extrait ce spectre d'absorption ainsi enregistré, nous obtenons le signal d'un spectre pur d'une espèce de cobalt donnée dans un composé.

Cette étude préliminaire sur les composés de références a permis ensuite de développer la spectroscopie RIXS 1s2p et les mesures site sélective HERPFD-XAS pour l'étude d'activation *in situ* de catalyseurs HDS, qui est l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] D. Nicholls, *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel: Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon P. 1975.
- [2] M. Magnuson, S. Butorin, J.-H. Guo, and J. Nordgren, "Electronic structure investigation of CoO by means of soft x-ray scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 205106, 2002.
- [3] R. Kurian, M. M. Van Schooneveld, N. Zoltan, G. Vanko, and F. M. F. De Groot, "Temperature-dependent 1s2p resonant inelastic X-ray scattering of CoO," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 2976–2981, 2013.
- [4] "Structure cristalline de CoO." [Online]. Available: https://www.webelements.com/compounds/cobalt/cobalt_oxide.html.
- [5] "Structure cristalline du nitrate de cobalt hexahydraté." [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\(II\)_nitrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt(II)_nitrate).
- [6] F. M. F. de Groot, M. Krisch, and J. Vogel, "Spectral sharpening of the Pt L edges by high-resolution x-ray emission," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 195112, 2002.
- [7] A. Gorczyca, "Caractérisation de catalyseurs métalliques supportés par spectroscopie XANES – Apport du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux," Thèse, Université de Grenoble, 2014.
- [8] M. Hunault, "Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres: application aux vitraux du moyen âge," Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2014.
- [9] S. A. Guda *et al.*, "Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and Metal-Ligand Intersystem Crossing Transients," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, pp. 4512–4521, 2015.
- [10] O. Bunau and Y. Joly, "Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 345501, 2009.
- [11] Y. Joly, "Les spectroscopies d'absorption X," 2014. [Online]. Available: <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article3137>. [Accessed: 16-Nov-2016].
- [12] A. Rochet, V. Moizan, C. Pichon, F. Diehl, A. Berliet, and V. Briois, "In situ and operando structural characterisation of a Fischer-Tropsch supported cobalt catalyst," *Catal. Today*, vol. 171, pp. 186–191, 2011.

- [13] D. Friebel *et al.*, “On the chemical state of Co oxide electrocatalysts during alkaline water splitting,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 17460–17467, 2013.
- [14] S. Sasaki, K. Fujino, and Y. Takeuchi, “X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms,” *Proc. Jpn. Acad.*, vol. 55, pp. 43–48, 1979.
- [15] P. . Prelesnik, F. Gabela, B. Ribar, and I. Krstanovic, “Hexaquacobalt(II) nitrate, Co (OH)₂₆ (NO₃)₂,” *Cryst. Struct. Commun.*, vol. 2, pp. 581–583, 1973.
- [16] W. Chu, P. A. Chernavskii, L. Gengembre, G. A. Pankina, P. Fongarland, and A. Y. Khodakov, “Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer-Tropsch catalysts,” *J. Catal.*, vol. 252, pp. 215–230, 2007.
- [17] F. M. F. De Groot *et al.*, “Oxygen 1s and cobalt 2p X-ray absorption of cobalt oxides,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, pp. 2277–2288, 1993.
- [18] F. M. F. De Groot, “X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 67, pp. 529–622, 1994.
- [19] A. Juhin, “Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique,” Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008.
- [20] E. Stavitski and F. M. F. de Groot, “The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges,” *Micron*, vol. 41, pp. 687–694, 2010.
- [21] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press. 2008.
- [22] P. H. Butler, *Point Group Symmetry Applications: Methods and Tables*, Plenum Pre. 1981.
- [23] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley. 1963.
- [24] A. M. Hibberd, H. Q. Doan, E. N. Glass, F. M. F. De Groot, C. L. Hill, and T. Cuk, “Co polyoxometalates and a Co₃O₄ thin film investigated by L-edge X-ray absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 4173–4179, 2015.
- [25] P. Glatzel and U. Bergmann, “High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - Electronic and structural information,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 65–95, 2005.
- [26] J. P. Rueff and A. Shukla, “A rixs cookbook: Five recipes for successful rixs applications,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 188, pp. 10–16, 2013.
- [27] F. M. F. De Groot *et al.*, “1s2p Resonant Inelastic X-ray Scattering of Iron Oxides,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 20751–20762, 2005.
- [28] A. Bagger *et al.*, “1s2p resonant inelastic X-ray scattering combined dipole and quadrupole analysis method,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 24, pp. 296–301, 2017.
- [29] F. Tielens, M. Calatayud, R. Franco, J. M. Recio, Pérez-Ramírez, and C. Minot, “Periodic DFT study of the structural and electronic properties of bulk CoAl₂O₄ spinel,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 988–995, 2006.
- [30] N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, and J. Panpranot,

- “Formation of CoAl₂O₄ nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, no. Article ID 108369, pp. 1–8.
- [31] Bradley D. Fahlman, *Materials Chemistry*, Springer. 2011.
- [32] C. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, G. A. Voyiatzis, and C. Kordulis, “Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, pp. 159–166, 2004.
- [33] C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Morup, and H. Topsoe, “Mössbauer emission studies of calcined CoMo/Al₂O₃ catalysts: Catalytic significance of Co precursors,” *J. Catal.*, vol. 87, pp. 497–513, 1984.
- [34] J. Popovic, E. Tkalčec, B. Gržeta, S. Klrajica, and B. Rakvin, “Inverse spinel structure of Co-doped gahnite,” *Am. Mineral.*, vol. 94, pp. 771–776, 2009.
- [35] A. Jean-Marie, A. Griboval-Constant, A. Y. Khodakov, E. Monflier, and F. Diehl, “ β -Cyclodextrin for design of alumina supported cobalt catalysts efficient in Fischer–Tropsch synthesis,” *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 10767–10769, 2011.
- [36] C. Cartier Dit Moulin, M. Verdaguer, and V. Briois, “Seuils d’absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination .,” *Actual. Chim.*, vol. 3, pp. 31–40, 2000.
- [37] D. Blanck, “Modélisation de la structure et de la réactivité de la pérovskite LaFeO₃ dopée,” Thèse, Université de Lille 1, Sciences et Technologies, 2016.
- [38] M. S. D. Read, M. Saiful Islam, G. W. Watson, F. King, and F. E. Hancock, “Defect chemistry and surface properties of LaCoO₃,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp. 2298–2305, 2000.
- [39] A. M. Durand *et al.*, “The effects of Co₃O₄ on the structure and unusual magnetism of LaCoO₃,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, p. 126001, 2015.
- [40] T. Ishimoto *et al.*, “Theoretical study on temperature effect of electronic structure and spin state in LaCoO₃ by using density functional theory,” *Solid State Ionics*, vol. 285, pp. 195–201, 2016.
- [41] M. a. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, “LaCoO₃ Revisited,” *J. Solid State Chem.*, vol. 116, pp. 224–231, 1995.
- [42] Y. Lee and B. N. Harmon, “Rhombohedral distortion effects on electronic structure of LaCoO₃,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 17E145, 2013.
- [43] J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, *Chimie inorganique*, De Boeck U. 1996.
- [44] M. Medarde *et al.*, “Low-temperature spin-state transition in LaCoO₃ investigated using resonant x-ray absorption at the Co K edge,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 054424, 2006.
- [45] G. Vankó, J.-P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, and A. Shukla, “Temperature- and pressure-induced spin-state transitions in LaCoO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 024424, 2006.
- [46] R. Kun, S. Populoh, L. Karvonen, J. Gumbert, A. Weidenkaff, and M. Busse, “Structural

- and thermoelectric characterization of Ba substituted LaCoO₃ perovskite-type materials obtained by polymerized gel combustion method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 579, pp. 147–155, 2013.
- [47] O. Haas, R. P. W. J. Struis, and J. M. McBreen, “Synchrotron X-ray absorption of LaCoO₃ perovskite,” *J. Solid State Chem.*, vol. 177, pp. 1000–1010, 2004.
- [48] M. W. Haverkort *et al.*, “Spin state transition in LaCoO₃ studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 176405, 2006.
- [49] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, C. Brouder, A. Shukla, and F. Mauri, “Intrinsic charge transfer gap in NiO from Ni K-edge x-ray absorption spectroscopy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, p. 045118, 2009.
- [50] G. Vankó, F. M. F. De Groot, S. Huotari, R. J. Cava, T. Lorenz, and M. Reuther, “Intersite 4p-3d hybridization in cobalt oxides: a resonant x-ray emission spectroscopy study,” *Condens. Matter*, p. 1–7, arXiv:0802.2744v1, 2008.
- [51] J. E. Rubensson, “RIXS dynamics for beginners,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 110, pp. 135–151, 2000.
- [52] M. Al Samarai *et al.*, “1s3p Resonant Inelastic X-Ray Scattering of Cobalt Oxides and Sulfides,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 24063–24069, 2016.
- [53] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, and R. L. Frost, “Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 111–119, 2010.
- [54] A. Y. Khodakov, W. Chu, and P. Fongarland, “Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fue,” *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 1692–1744, 2007.
- [55] P. . Brown and J. . Forsyth, *The Crystal Structure of Solids*. 1973.
- [56] F. Morales *et al.*, “In Situ X-ray Absorption of Co/Mn/TiO₂ Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 16201–16207, 2004.
- [57] A. Bordage, V. Trannoy, O. Proux, H. Vitoux, R. Moulin, and A. Bleuzen, “In situ site-selective transition metal K-edge XAS: a powerful probe of the transformation of mixed-valence compounds,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 17260–17265, 2015.
- [58] T.-J. Kühn, J. Hormes, N. Matoussevitch, H. Bönemann, and P. Glatzel, “Site-selective high-resolution X-ray absorption spectroscopy and high-resolution X-ray emission spectroscopy of cobalt nanoparticles,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, pp. 8367–8375, 2014.
- [59] T.-J. Kühn, W. Caliebe, N. Matoussevitch, H. Bönemann, and J. Hormes, “Site-selective X-ray absorption spectroscopy of cobalt nanoparticles,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 25, pp. 577–584, 2011.

Chapitre 4

Etude de la genèse de la phase active des catalyseurs HDS

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier la genèse de la phase active des catalyseurs HDS par les spectroscopies *in situ* HERPFD-XAS au seuil K du cobalt et RIXS Co 1s2p. La phase active de catalyseurs HDS se présente sous forme de particules nanométriques de MoS₂ promues par le Cobalt (ou le Nickel) et dispersées sur un support d'alumine- γ présentant une grande surface spécifique. Dans le chapitre 1 nous avons vu que des progrès significatifs dans la détermination de la nature de la phase active de ces catalyseurs ont été obtenus grâce aux développements des méthodes de calcul (DFT) et à l'avènement de l'approche science de surface. Ainsi le cobalt serait localisé aux bords Mo (M) et / ou soufre (S) des feuillets du MoS₂. La caractérisation de cette phase CoMoS et la détermination de la localisation exacte de promoteur demeurent néanmoins un défi dans de cas de catalyseurs HDS réels (en opposition aux catalyseurs modèles).

Nous avons vu, dans le chapitre 3, que la spectroscopie RIXS 1s2p est sensible au degré d'oxydation et à la symétrie de l'atome absorbeur. Nous avons vu également que les mesures en site sélective HERPFD-XAS au seuil K du Co du composé Co₃O₄ nous ont permis d'accéder aux spectres purs des ions Co²⁺ et Co³⁺. Par l'application de ces deux spectroscopies à l'étude la genèse de la phase active des catalyseurs HDS, on va montrer au cours de ce chapitre qu'il est possible d'obtenir une meilleure séparation entre les contributions spectrales de la phase CoMoS et celles correspondant aux phases non-actifs ce qui va nous permettre une caractérisation plus fine de la structure électronique et géométrique de la phase CoMoS.

2. Préparation des catalyseurs d'hydrodésulfurisation (HDS)

Le catalyseur CoMo/Al₂O₃, noté « CoMoEn_0v4 », a été préparé par imprégnation à humidité naissante selon la procédure décrite dans les travaux de thèse de Pascal Blanchard [1]. Le support utilisé est une alumine γ -Al₂O₃, S259 avec une surface spécifique de 238 m²/g et un volume poreux de 0,850 mL/g après calcination (3 heures à 480°C sous air, rampe 1°C/min). La teneur en molybdène est de 2.7 atome/nm² avec un rapport atomique Co/Mo de 0,4. La solution d'imprégnation contient les sels des précurseurs métalliques et l'agent complexant (l'éthylènediamine) : heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (Mo₇O₂₄(NH₄)₆·4H₂O) et nitrate de cobalt hexahydraté (Co(NO₃)₂·6H₂O), complexé avec 6 équivalents d'éthylènediamine (En). Le support a été imprégné avec la solution d'imprégnation. S'ensuit une étape de maturation (3 heures sous atmosphère humide) qui permet la migration des espèces

dans les pores du support. Le catalyseur est ensuite séché à 80°C durant une nuit. La dernière étape consiste à calciner le catalyseur durant 4 heures à 500 °C sous air (rampe 1°C/min).

Un autre échantillon monométallique Co/Al₂O₃, noté « CoEn », a été préparé avec la même méthode dans les mêmes conditions sans le molybdène (teneur en cobalt 1.2 atome/nm² complexé avec 6 équivalents d'éthylènediamine), afin d'étudier la spéciation du cobalt en l'absence du molybdène lors de la sulfuration et de comparer ces résultats à la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4.

3. Caractérisation *ex-situ* par spectroscopie Raman et spectroscopie XPS

3.1 CoEn/ γ -Al₂O₃

L'échantillon CoEn/ γ -Al₂O₃ a d'abord été caractérisé par spectroscopie Raman et XPS sous sa forme oxyde avant d'être sulfuré. La Figure 4-1 présente le spectre Raman de CoEn/ γ -Al₂O₃. L'analyse a été réalisée sur trois grains différents de l'échantillon. On distingue clairement 5 raies dont la plus intense est située à 690 cm⁻¹.

L'échantillon CoEn étant calciné à 500°C sous air, une formation de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ est suspectée. Dans la littérature [2], le spectre Raman de Co₃O₄ est composé de 5 raies, respectivement situées à 194, 482, 518, 620 et 691 cm⁻¹. On les retrouve toutes sur notre échantillon.

Quant au spectre Raman de CoAl₂O₄ décrit dans la littérature [3], il est composé d'une raie intense à 516 cm⁻¹ et de deux raies peu intenses à 200 et 780 cm⁻¹. Ces raies ne sont pas présentes sur le spectre Raman de notre échantillon. L'analyse du spectre Raman permet de nous indiquer, qu'avant d'être sulfuré, notre échantillon CoEn contient de l'oxyde de cobalt Co₃O₄, ce qui n'exclut pas la présence d'autres espèces qu'on ne peut pas détecter par spectroscopie Raman.

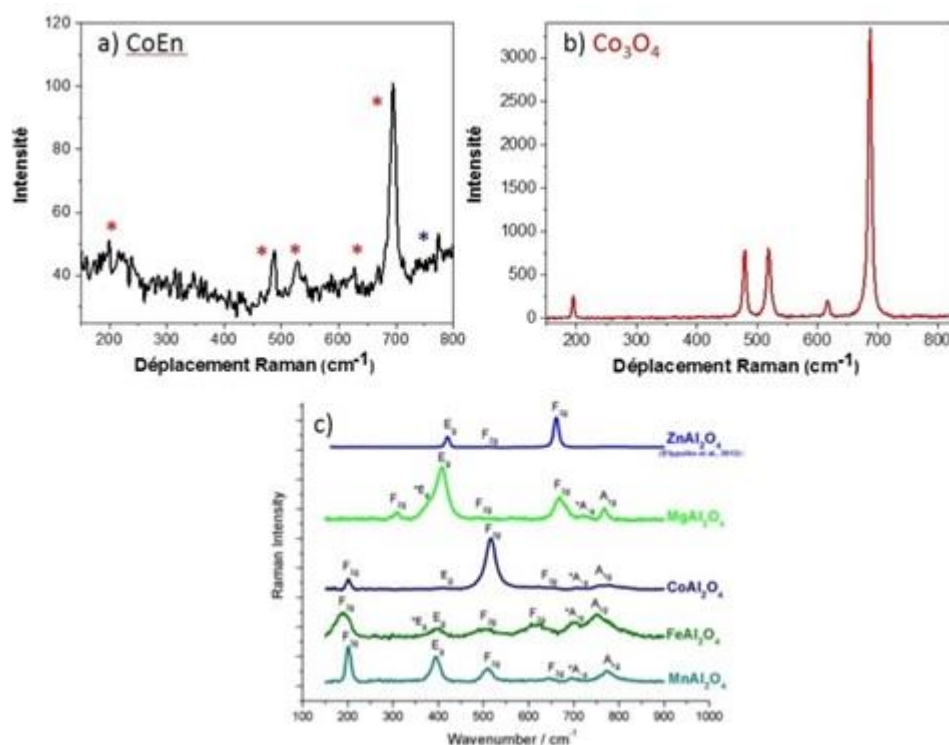


Figure 4-1 : a) Spectre Raman de l'échantillon CoEn (noir), b) Spectre Raman de Co_3O_4 (rouge), c) Spectre Raman de CoAl_2O_4 (bleu, centre) issu de la littérature [3]. Les astérisques rouge et bleu désignent respectivement les positions des raies de Co_3O_4 et de CoAl_2O_4 .

La Figure 4-2 présente le spectre XPS Co 2p de l'échantillon CoEn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous sa forme oxyde (avant sulfuration). La position en énergie de l'orbitale 2p du cobalt a été calibré en fixant la position de l'orbitale 2p de l'aluminium du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 74,6 eV. Cette calibration sera appliquée pour l'ensemble des spectres XPS de catalyseurs supportés sur alumine présentés dans ce manuscrit. L'orbitale Co 2p de l'échantillon présente une structure composée d'un pic principal à 781,9 eV et de pics satellites situés à plus haute énergie de liaison. La comparaison de l'orbitale Co 2p du CoEn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à celle enregistrée pour le composé Co_3O_4 [4] (voir Figure 4-2.d), montre que notre échantillon ne contient pas majoritairement l'espèce Co_3O_4 (les pics satellites sont de faible intensité pour le composé Co_3O_4 et très intenses pour le composé CoEn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

L'enveloppe expérimentale du spectre XPS du cobalt 2p du CoEn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ correspond plus à celle d'une espèce contenant du Co^{2+} en symétrie octaédrique, comme l'hexahydrate du nitrate du cobalt ($\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$), qui possède des pics satellites intenses [5] (voir Figure 4-2b). Aux vues de ces observations et des résultats obtenus plus haut par spectroscopie Raman, nous avons décomposé le spectre XPS de l'orbitale Co 2p en utilisant les paramètres relatifs aux composés Co_3O_4 [4], CoAl_2O_4 [6] et $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$ [5]. Lors de ces décompositions, l'ajustement du spectre expérimental en utilisant uniquement les paramètres de Co_3O_4 et

CoAl_2O_4 n'a pas été concluant et l'enveloppe expérimentale du spectre XPS n'a pu être reproduite. Seul l'ajustement en utilisant les enveloppes expérimentales des spectres des composés ($\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$) et CoAl_2O_4 a pu reproduire correctement l'enveloppe XPS (voir Figure 4-2a). Comme résultat final nous obtenons 66% pour l'espèce Co^{2+} en symétrie octaédrique et de 34% d'espèce Co^{2+} en symétrie tétraédrique.

Ce résultat XPS n'est pas forcément en contradiction avec les résultats Raman. En effet, étant donné que ce dernier n'est pas quantitatif, l'observation de raies Co_3O_4 n'implique pas forcément sa présence majoritaire, tout comme la présence d'espèces Co^{2+} octaédriques à la surface de catalyseurs non détectés par spectroscopie Raman n'implique pas leur présence minoritaire dans l'échantillon. En conclusion, en s'appuyant sur les deux spectroscopies Raman et XPS, l'échantillon synthétisé est hétérogène et présente différentes spéciations du l'ion cobalt : Co^{2+} en symétrie octaédrique, Co^{2+} en symétrie tétraédrique (CoAl_2O_4) et Co_3O_4 .

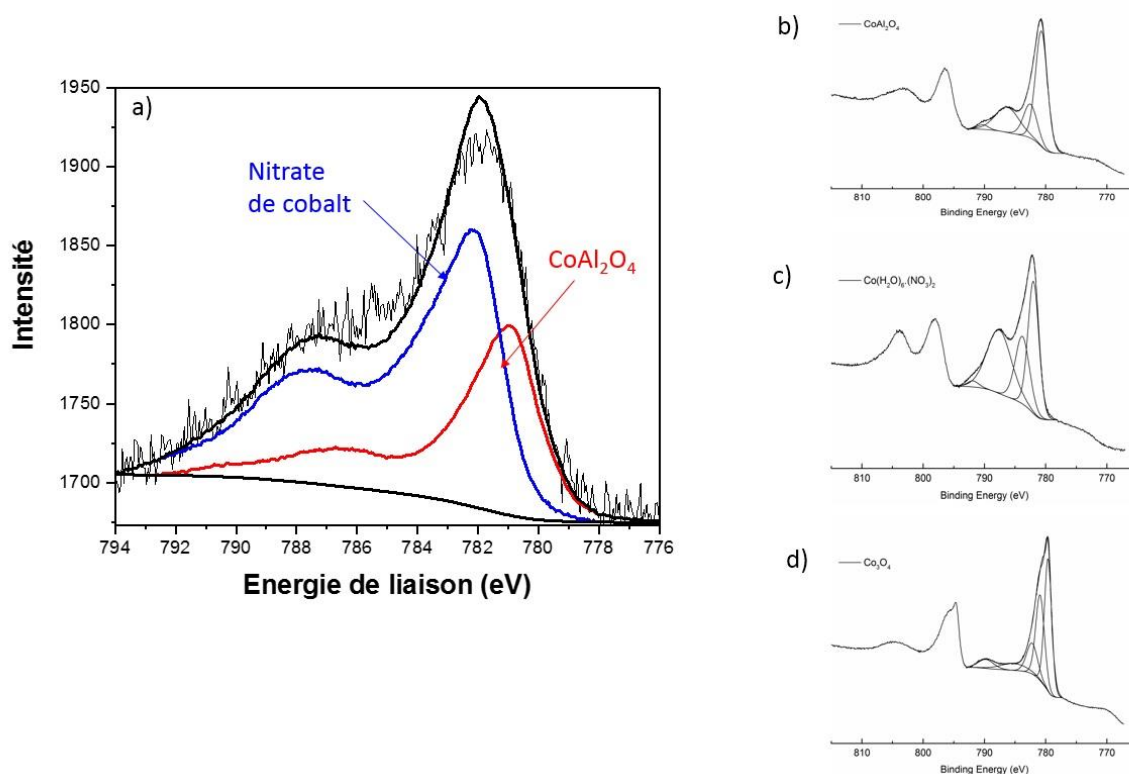


Figure 4-2 : a) Décomposition spectrale du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de l'échantillon CoEn oxyde, b) Spectre XPS du cobalt 2p de CoAl_2O_4 , c) Spectre XPS du cobalt 2p du nitrate de cobalt, d) Spectre XPS du cobalt 2p de Co_3O_4 .

3.2 Catalyseur CoMoEn_0v4/ γ -Al₂O₃

La Figure 4-3 montre le spectre Raman du catalyseur CoMoEn_0v4/ γ -Al₂O₃. Il est composé d'une raie principale à 967 cm⁻¹ suivie d'un épaulement large vers 844 cm⁻¹. Cette signature spectrale est caractéristique d'une espèce polymolybdate [7] [8]. Aucune raie caractéristique de l'oxyde CoMoO₄ (raie à 820 cm⁻¹, doublet à 945 et 952 cm⁻¹ [7]) et de l'oxyde MoO₃ (raies fines à 819 et 995 cm⁻¹ [8]) n'est observée sur le spectre. Les deux autres raies situées respectivement à 375 et 1100 cm⁻¹ sont les signatures RAMAN du porte échantillon en verre [9] sur lequel a été déposé le catalyseur durant l'analyse.

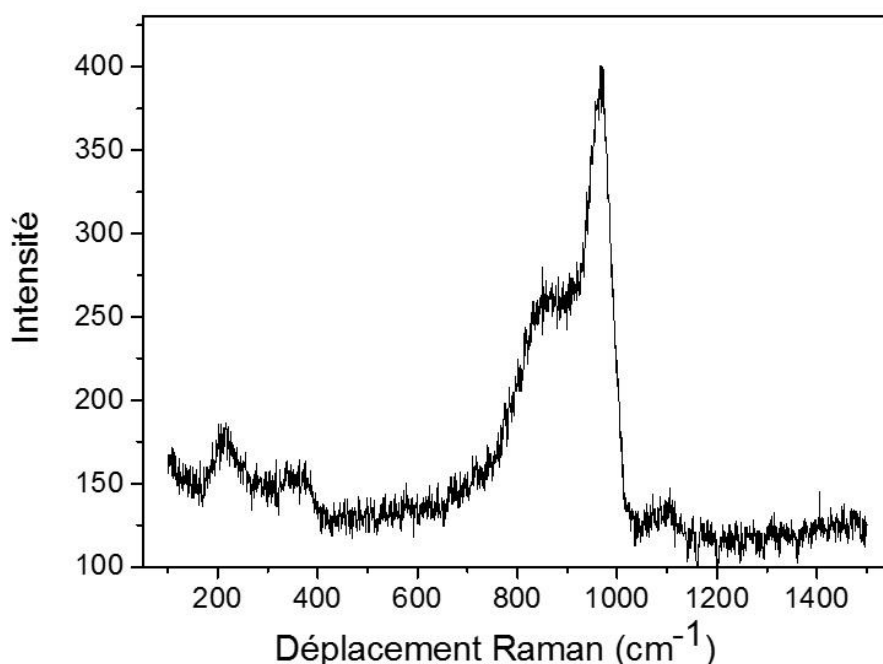


Figure 4-3 : Spectre Raman du catalyseur oxyde CoMoEn_0v4.

La Figure 4-4 présente le spectre XPS du cobalt 2p du catalyseur CoMoEn_0v4 sous forme oxyde. Il présente une structure composée d'un pic principal à 781,9 eV suivi de pics satellites. Comme pour l'échantillon CoEn, l'enveloppe expérimentale du spectre XPS du cobalt 2p du CoMoEn_0v4 correspond plus à celle d'une espèce contenant du Co²⁺ en symétrie octaédrique, comme l'hexahydrate du nitrate du cobalt (Co(H₂O)₆(NO₃)₂), en raison de la présence des pics satellites intenses. Nous avons réalisé plusieurs décompositions en incluant les paramètres de CoAl₂O₄ [6] et de CoMoO₄ [10] [11] (espèce observée dans les travaux de Pascal Blanchard [1]). Or, l'ajustement du spectre expérimental n'a pas été concluant avec le spectre de ces références et l'enveloppe expérimentale du spectre XPS n'a pu être reproduite. La

décomposition spectrale du spectre XPS du cobalt 2p du catalyseur a donc été réalisée à partir du spectre de référence du nitrate de cobalt, en prenant en compte les contraintes du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ décrites dans la littérature [12] [13], pour la demi orbitale $\text{Co } 2p_{3/2}$. Les contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur sont résumées dans le Tableau 12. Nous sommes donc en présence de cobalt II en coordinence octaédrique.

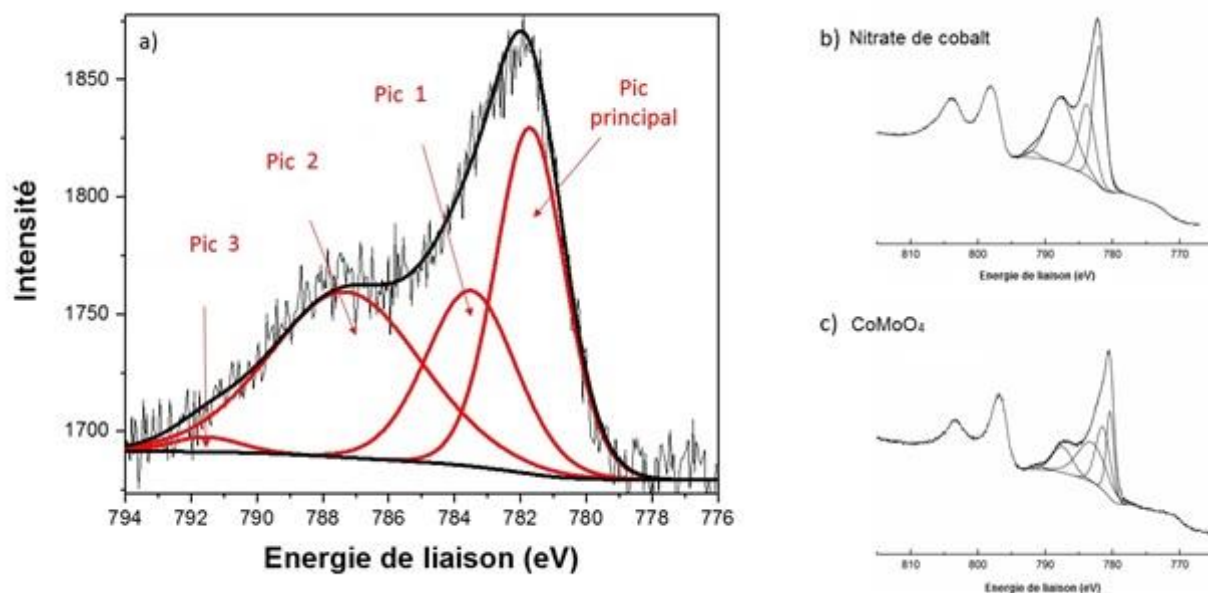


Figure 4-4 : a) Décomposition spectrale du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde, b) Spectre XPS du cobalt 2p du nitrate de cobalt, c) Spectre XPS du cobalt 2p de CoMoO_4 .

Contribution	Energie de liaison (eV)	Aire	Largeur à mi-hauteur (eV)
CoMoEn Pic principal	781,7 (A)	394,5 (A)	2,46 (A)
CoMoEn Pic 1	A + 1,8	A x 0,66	A x 1,30
CoMoEn Pic 2	A + 5,6	A x 1,05	A x 2,19
CoMoEn Pic 3	A + 9,8	A x 0,043	A x 1,004

Tableau 12 : Contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur utilisées pour la décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde.

4. Sulfuration *in situ* de catalyseurs HDS

De nombreuses études par spectroscopie XAS *in situ* ont été réalisées pour identifier les différents intermédiaires qui se forment au cours de la sulfuration de catalyseurs HDS [14] [15] [16]. Ainsi, en plus de la formation de l'espèce active dite « CoMoS », d'autres espèces comme le sulfure de cobalt Co_9S_8 ou l'aluminate de cobalt peuvent se former au cours de la sulfuration des catalyseurs HDS [17] [18]. Cependant, avec un spectre XAS « classique », le signal obtenu est une somme pondérée des différentes spéciations du cobalt. Il n'est donc pas possible d'obtenir un spectre pur correspondant à une spéciation donnée du Cobalt. Nous allons voir dans cette étude que grâce à la spectroscopie HERPFD-XAS par détection de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ au seuil K du cobalt, il est possible d'obtenir les spectres purs des différentes phases sulfures et oxydes.

4.1 Protocole expérimental

Les sulfurations *in situ* du catalyseur CoMoEn_0v4 et de l'échantillon CoEn ont été suivies par spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt par détection de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$. Les échantillons ont été sulfurés avec un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (proportions 90/10 avec un débit de 15 mL/min) avec une rampe en température de 1°C/min allant jusqu'à 400°C, s'ensuit ensuite un plateau 1 heure à 400°C sous flux de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$.

Comme présenté au cours du chapitre 2, les raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt sont sensibles au degré d'oxydation et l'état de spin. Nous allons montrer ici qu'elles le sont également à la nature du ligand (ligand soufre vs ligand oxygéné). La sensibilité des raies de fluorescence $K_{\beta_{1,3}}$ à la nature des ligands a été reporté dans la littérature par Glatzel *et al* [19] où la structure des raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du fer des composés Fe_2O_3 et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sont différentes selon le ligand oxygène ou cyanure. Pour le composé $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, un décalage de la raie $K_{\beta_{1,3}}$ du fer vers les basses énergies à 7057 eV a été observé par les auteurs, alors que la position de la raie $K_{\beta_{1,3}}$ du fer du composé Fe_2O_3 se trouve à 7059 eV. La structure de la K_{β} du composé $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ est également modifiée par rapport à celle de Fe_2O_3 (voir Figure 4-5).

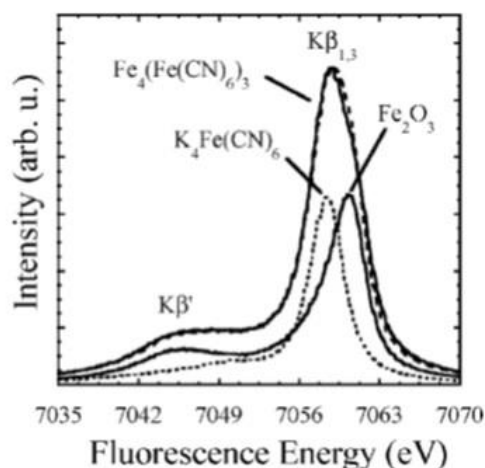


Figure 4-5 : Spectres d'émission issus des raies $K\beta$ du bleu de Prusse ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) avec les deux composés de références (Fe_2O_3 et $K_4Fe(CN)_6$). D'après la référence [19].

La Figure 4-6 montre les raies d'émission $K\beta_{1,3}$ du catalyseur CoMoEn_0v4 enregistrées à température ambiante sous flux d'air et sous flux H_2/H_2S à 400 ° C. Après la sulfuration, le pic $K\beta_{1,3}$ du CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C ° est décalé de 1 eV vers les plus hautes énergies. On note également une diminution de l'intensité du pic $K\beta'$ à 7639 eV. Par conséquent, il est possible d'obtenir des spectres XAS sélectifs aux ligands oxygène et soufre et donc, de distinguer les espèces oxydes des espèces sulfures formées lors de la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4. Cependant, l'obtention de ces spectres « purs » des espèces oxydes et sulfures ne peut pas être réalisée en mesurant directement les spectres d'absorption X à une énergie de détection donnée, vu que les raies d'émission $K\beta_{1,3}$ du cobalt se recouvrent (voir Figure 4-6).

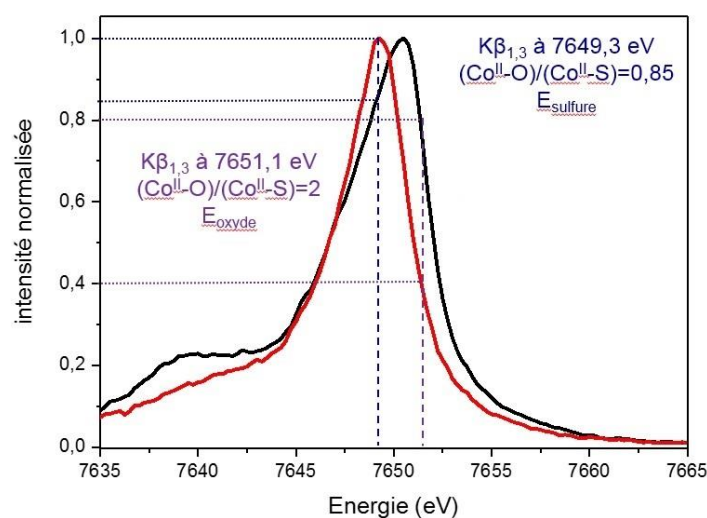


Figure 4-6 : Sélectivité des raies d'émission $K\beta_{1,3}$ du cobalt : choix de l'énergie d'acquisition des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt. Noir : échantillon CoMoEn_0v4 oxyde, rouge : échantillon CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous H_2/H_2S .

Ainsi, pour obtenir des spectres purs et atteindre une sélectivité « totale », une déconvolution des spectres expérimentaux enregistrés pour deux énergies de détection du spectromètre est nécessaire. Pour cela, le spectromètre est aligné à deux énergies, soit 7651,1 eV, avec un rapport d'intensité $K_{\beta_{1,3}}(\text{Co-O}) / (\text{Co-S})$ égal à 2, et 7649,3 eV avec $K_{\beta_{1,3}}(\text{Co -O}) / (\text{Co-S})$ égal à 0,85 (voir Figure 4-6). Les spectres HERPFD-XAS enregistrés pour chacune de ces deux énergies du spectromètre (S@7649,3 et S@7651,1) sont une combinaison linéaire des spectres de l'espèce oxyde pure (S_{ox}) et de la phase sulfure pure (S_{sul}), ce qui donne lieu à un système de deux équations (équations 1 et 2) à deux inconnues (S_{ox} et S_{sul}). γ_{ox} et γ_{sul} sont respectivement les fractions de la phase oxyde et de la phase sulfure observées à une énergie donnée du spectromètre.

$$S_{@7649,3\text{eV}} = \gamma_{\text{ox}@7649,3\text{ eV}} \cdot S_{\text{ox}} + \gamma_{\text{sul}@7649,3\text{ eV}} \cdot S_{\text{Sulf}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$S_{@7651,1\text{eV}} = \gamma_{\text{ox}@7651,1\text{ eV}} \cdot S_{\text{ox}} + \gamma_{\text{sul}@7651,1\text{ eV}} \cdot S_{\text{Sulf}} \quad \text{Eq. 2}$$

Ainsi, nous avons donc enregistré des spectres HERPFD-XAS *in situ* au seuil K du cobalt au cours de la sulfuration de l'échantillon CoMoEn_0v4, à la fois à une valeur d'énergie de 7649,3 eV (qui est décrite comme l'énergie du sulfure dans la suite du manuscrit) et à une valeur d'énergie de 7651,1 eV (qui est décrite comme l'énergie de l'oxyde dans la suite du manuscrit).

Nous avons également procédé à la sulfuration *in situ* de l'échantillon CoEn à deux énergies du spectromètre : l'énergie de l'oxyde à 7651,6 eV et à l'énergie du sulfure à 7649,3 eV (voir Figure 4-7). Le rapport d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure) est de 0,95 à l'énergie du sulfure. A l'énergie de l'oxyde (7651,6 eV), le rapport d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure) vaut 1,45.

Avant l'enregistrement des spectres XANES, la sulfuration des deux échantillons a d'abord été étudiée en enregistrant les spectres d'émission de la raie $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt tout au long de la montée en température et du plateau.

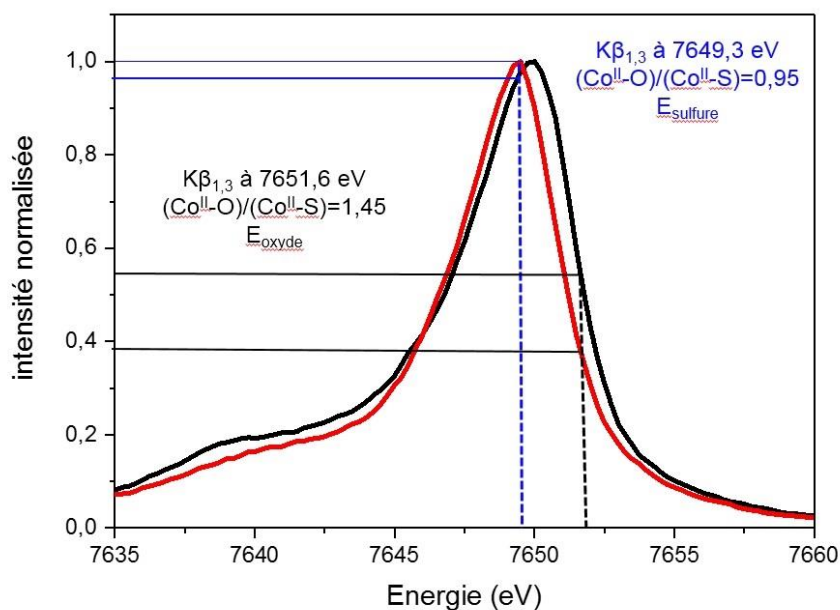


Figure 4-7 : Sélectivité des raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt : choix de l'énergie d'acquisition des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt. Noir : échantillon CoEn oxyde, rouge : échantillon CoEn sulfuré à 400°C sous H_2/H_2S .

4.2 Suivre de la sulfuration par spectroscopie XES (Raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt)

L'évolution des raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt au cours de la sulfuration des échantillons CoMoEn_0v4 et CoEn est présentée dans la Figure 4-8. Les spectres d'émission ont été normalisés.

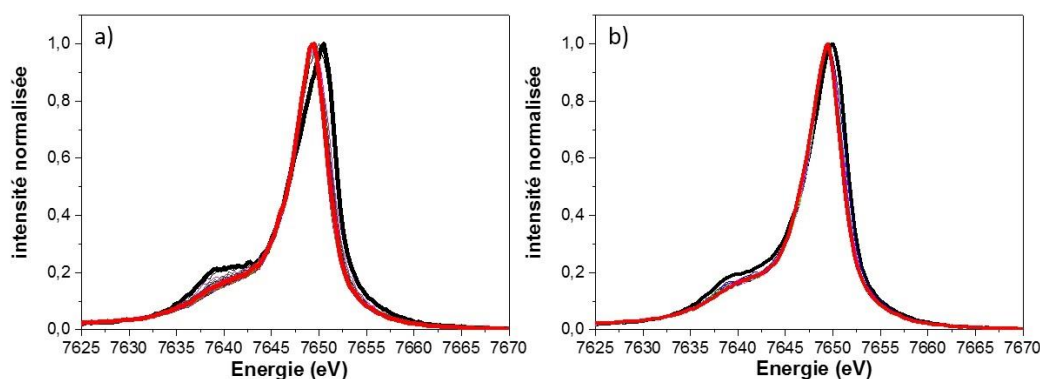


Figure 4-8 : Raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt enregistrées au cours de la sulfuration des catalyseurs : a) CoMoEn_0v4 et b) CoEn. Noir : espèce oxyde, rouge : espèce sulfurée à 400°C sous H_2/H_2S .

L'allure globale des spectres d'émission du CoMoEn_0v4 et CoEn sont similaires. Elles sont composées d'un pic principal situé vers 7650 eV pour l'échantillon CoEn et 7650,3 eV pour le catalyseur CoMoEn_0v4. La raie $K_{\beta'}$ est située autour de 7637,5 eV pour les deux composés. Des changements très fins sont observés sur les spectres au cours de la sulfuration. On observe un décalage du pic principal de la raie d'émission vers les basses énergies quand on est sous

flux de H_2/H_2S , ainsi qu'une diminution de l'intensité de la $K_{\beta'}$ à 7637,5 eV. Notons que très rapidement ($T=50^\circ C$, sous flux de H_2/H_2S) la position des raies d'émission ne varie plus et seule une diminution progressive de l'intensité de la $K_{\beta'}$ est observée pour le catalyseur CoMoEn_0v4, alors que pour l'échantillon CoEn, l'intensité de la $K_{\beta'}$ à 7637,5 eV reste inchangée après les premières minutes de la sulfuration. Ceci nous laisse penser que la majorité des espèces oxydes de cobalt présentes à la surface du catalyseur sont converties en espèces sulfures dès les premières minutes de sulfuration à basse température, et que par conséquent, le ratio oxyde/sulfure, aussi bien pour le catalyseur CoMoEn_0v4 que pour l'échantillon de référence CoEn, devient constant au bout de quelques minutes de sulfuration. L'évolution plus progressive de la raie $K_{\beta'}$ à 7637,5 eV pour le catalyseur CoMoEn_0v4 montre néanmoins que le processus de sulfuration est différent de celui du CoEn, mais à ce stade aucune conclusion ne peut être faite. Nous discuterons plus tard dans le manuscrit l'origine de la diminution de l'intensité de la $K_{\beta'}$ à la lumière d'autres techniques spectroscopiques (RIXS 1s2p et XPS) et des calculs DFT qui vont nous permettre de comprendre la nature électronique exacte des différents intermédiaires de la sulfuration et de la phase active. Nous allons nous intéresser pour le moment aux spectres HERPFD XAS enregistrés aux deux énergies du spectromètre pour le catalyseur CoMoEn_0v4 et l'échantillon de référence CoEn.

4.3. Identification des intermédiaires de la sulfuration par HERPFD-XAS au seuil K du Co sélective au Ligand

4.3.1 Procédure de déconvolution des spectres HERPFD-XAS au seuil K du cobalt

La Figure 4-9 montre les spectres d'absorption issus de la rampe de sulfuration pour les catalyseur CoMoEn_0v4 et l'échantillon de référence CoEn pour les deux énergies de détection. Pour les deux échantillons, nous observons une diminution très rapide de l'intensité de la raie blanche et un déplacement des seuils d'absorption vers les basses énergies, montrant que les échantillons ont subi des changements de structures géométriques et électroniques majeurs. Notons qu'à l'énergie du sulfure (voir Figure 4-6 et Figure 4-7), ces changements sont beaucoup plus rapides qu'à l'énergie de l'oxyde. Rappelons qu'à l'énergie du sulfure, le rapport d'intensité pour les raies d'émission avant et après sulfuration est proche de un (0,95 pour le CoEn et 0,85 pour le CoMoEn_0v4) ou autrement dit, à cette énergie de sulfure, on ne sélectionne pas l'espèce sulfure au déterminent de l'oxyde ou inversement, et que donc l'évolution très rapide des spectres d'absorption vers une espèce sulfure est bien réelle et n'est pas due à l'énergie de détection utilisée. Par contre, à l'énergie de l'oxyde, le rapport d'intensité

des raies d'émission avant et après sulfuration est de 2 pour le catalyseur CoMoEn_0v4 et de 1,45 pour l'échantillon de référence CoEn (voir Figure 4-6 et Figure 4-7). Donc à cette énergie, nous sélectionnons bien l'espèce oxyde par rapport à l'espèce sulfure et ceci se traduit clairement sur les spectres XAS où on voit que la diminution de de la raie blanche est moins rapide.

Pour les spectres de l'échantillon monométallique CoEn (Figure 4-9 a et b), on remarque que les spectres de départ (spectres bleus) enregistrés aux deux énergies du spectromètre sont différents. Ceci est dû à la présence d'espèces oxydes différentes (Co_3O_4 , CoAl_2O_4 et Co en coordinence octaédrique observés par XPS et Raman, voir paragraphe 3.1) montrant des valences et des symétries différentes et donnant lieu donc à des spectres XAS différents selon l'énergie de détection utilisée. Les spectres XAS de départ du CoMoEn_0v4 sont similaires pour les deux énergies de détection laissant penser la présence majoritaire d'espèces oxydes ayant la même valence et la même symétrie (Co^{II} en coordinence octaédrique). L'allure globale des spectres obtenus à la fin de la rampe (Figure 4-9.c, spectres verts) est assez similaire témoignant de la présence majoritaire d'espèces sulfures pour les deux échantillons. Notons toutefois la présence de structures autour de 7725 eV pour le CoEn à l'énergie de l'oxyde (voir

Figure 4-9.b). Ces structures sont présentes pour le spectre du CoMoEn_0v4 (voir Figure 4-9.d) mais ont une intensité beaucoup plus faible.

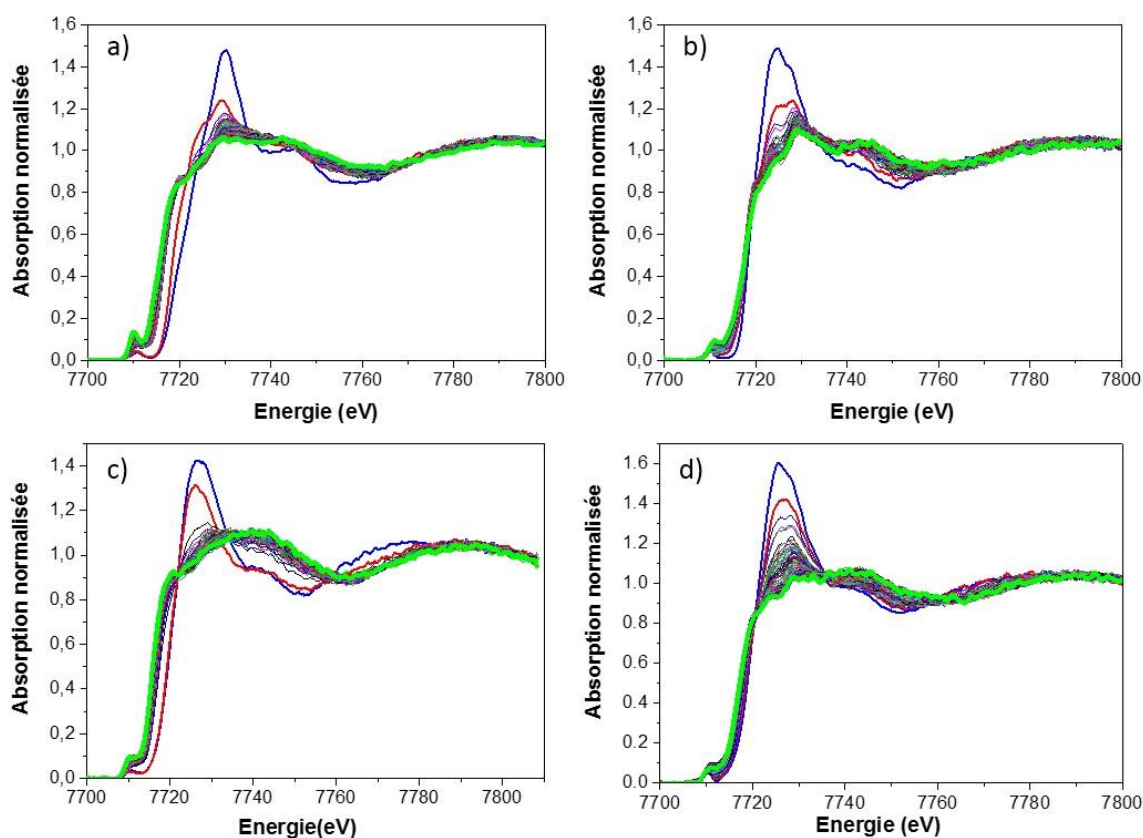


Figure 4-9 : Spectres HERPFD-XAS expérimentaux au seuil K du cobalt enregistrés à l'énergie du sulfure (a) et à l'énergie de l'oxyde (b) au cours de la sulfuration de l'échantillon CoEn. Spectres HERPFD-XAS expérimentaux au seuil K du cobalt enregistrés à l'énergie du sulfure (c) et à l'énergie de l'oxyde (d) au cours de la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4. Bleu : spectre du catalyseur oxyde à température ambiante, rouge : spectre du catalyseur sous H_2/H_2S à température ambiante, vert : spectre du catalyseur sous H_2/H_2S à $400^\circ C$.

Pour aller plus loin dans l'interprétation, nous avons procédé à l'extraction des spectres purs des phases sulfures et oxydes pour les différentes températures de la rampe de sulfuration. Pour augmenter le rapport signal/bruit, nous avons sommé les spectres (après normalisation) lorsqu'ils présentaient une structure identique, puis nous avons déconvolué ces spectres en se basant sur les équations (1) et (2) (paragraphe 4.1).

L'étape de déconvolution des spectres des catalyseurs supportés s'est avéré être beaucoup plus délicate que celle du composé de référence Co_3O_4 (cf. chapitre 3 paragraphe 5.1) où uniquement deux cobalt de valences différentes coexistent. En effet, nous avons montré au paragraphe 3.1, la présence possible de l'aluminate de cobalt (Co^{II} , T_d), du Co^{II} en symétrie octaédrique et du Co_3O_4 (Co^{II}/T_d et Co^{III}/O_h) pour l'échantillon de référence CoEn. Ainsi le spectre d'émission de départ de ce dernier va correspondre à la somme pondérée des spectres d'émission de ces différentes phases oxydes. Au cours de l'activation du catalyseur, la

sulfuration de ces différentes espèces oxydes ne va pas se produire de manière similaire : *e.g* il n'est possible de sulfurer les espèces aluminates de cobalt et cette dernière va demeurer à l'état oxyde [18]. Autrement dit les espèces oxydes de départ (aluminates de cobalt, Co^{II} en symétrie octaédrique et Co_3O_4) ne vont pas se trouver dans les mêmes proportions au départ et à la fin de la rampe de sulfuration. Comme les spectres d'émission de ces différentes phases oxydes montrent des allures différentes et des positions différentes (voir Figure 4-10), il n'est plus possible de considérer le spectre d'émission de départ (avant sulfuration enregistré à T ambiante sous flux d'air) et le spectre d'émission final (plateau 400°C , sous flux de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$) pour calculer le ratio $\text{Co}^{\text{II}}\text{-S}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$ pour les différentes températures de la rampe de sulfuration et extraire donc les différents spectres HERPFD-XAS.

Pour contourner cette difficulté, nous nous sommes basés sur les conclusions obtenues lors de l'analyse des spectres d'émission et d'absorption (cf. paragraphe 4.2) : la conversion de la majorité de l'espèce oxyde en sulfure se faisant lors des premières minutes de la rampe, on peut donc émettre comme hypothèse de travail, que l'oxyde restant à plus haute température de la rampe de sulfuration est majoritairement de l'aluminates de cobalt, qui est connu pour être réfractaire à la sulfuration. Nous utiliserons donc le spectre d'émission du CoAl_2O_4 pour calculer le ratio $\text{Co}^{\text{II}}\text{-S}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$ nécessaire pour la déconvolution des spectres. Les premiers spectres enregistrés avant la stabilisation de la quantité de l'oxyde ne seront pas déconvolués et exploités dans le cadre de cette étude.

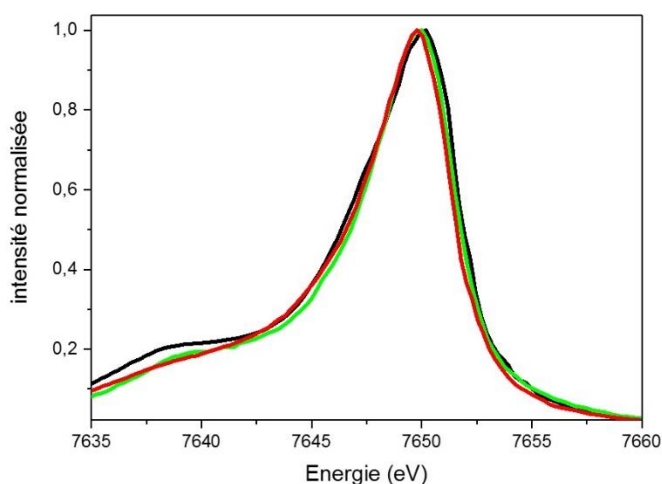


Figure 4-10 : Comparaison des raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt de CoAl_2O_4 (noir) comparée avec l'échantillon CoEn oxyde (vert) et Co_3O_4 (rouge).

Les Figure 4-11 et 4-12 récapitule les rapports d'intensités des raies d'émission pour les deux énergies du spectromètre et pour les deux échantillons CoEn et CoMoEn_0v4 en considérant l'oxyde de départ ou le composé CoAl_2O_4 pour le calcul du rapport $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-S}$:

- Le rapport d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure) entre la raie d'émission de CoAl_2O_4 et la raie d'émission de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (voir Figure 4-11.a) est 0,95 à l'énergie du sulfure et de 0,6/0,39 soit 1,55 à l'énergie de l'oxyde (7651,6 eV). Ces rapports sont très similaires aux rapports d'intensité entre la raie d'émission de l'oxyde de départ et la raie d'émission de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (voir Figure 4-11.b).
- Le rapport d'intensité entre la raie d'émission du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde et la raie d'émission du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (voir Figure 4-12.a) est de 0,85/1 à l'énergie du sulfure (7649,3 eV) et est égale 0,8/0,4 soit 2 à l'énergie de l'oxyde (7651,1 eV).
- Le rapport d'intensité entre la raie d'émission de CoAl_2O_4 et la raie d'émission du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (voir Figure 4-12.b) est de 0,95/1 à l'énergie du sulfure et de 0,8/0,5 soit 1,6 à l'énergie de l'oxyde (7651,1 eV)

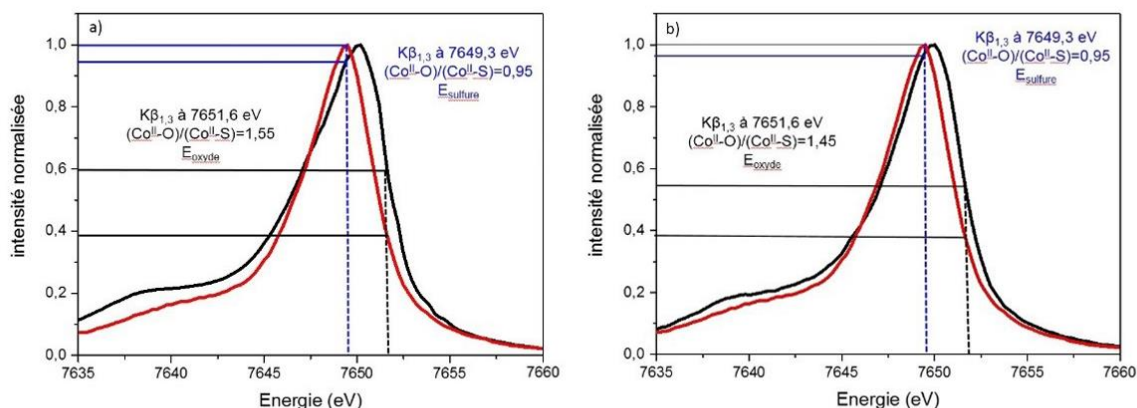


Figure 4-11 : a) Raies d'émission $K\beta_{1,3}$ du cobalt pour déterminer le rapport d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure), noir : CoAl_2O_4 , rouge : échantillon CoEn sulfuré à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, b) Raies d'émission $K\beta_{1,3}$ du cobalt pour déterminer le rapport d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure), noir : CoEn oxyde rouge : échantillon CoEn sulfuré à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$.

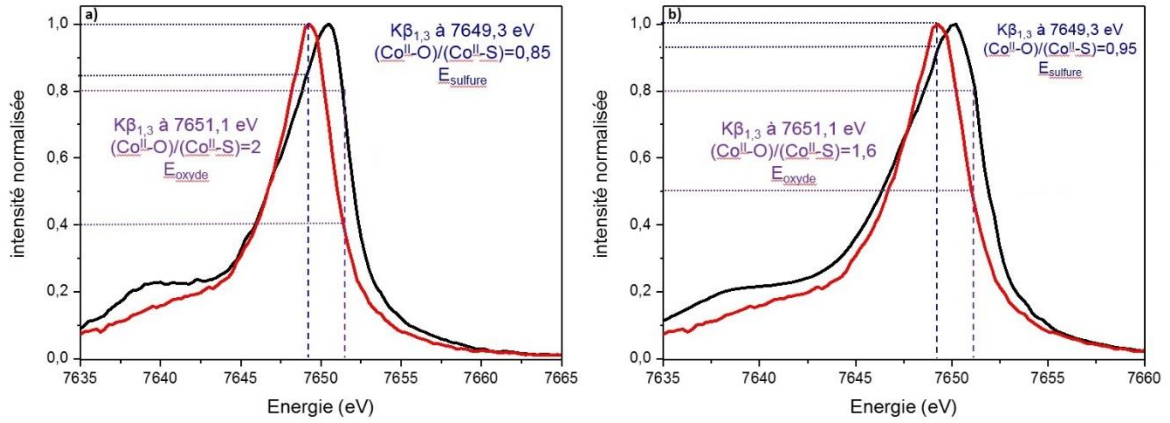


Figure 4-12 : a) Raies $K\beta_{1,3}$ du cobalt pour déterminer le rapport d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure), noir : CoMoEn_0v4 oxyde, rouge : catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous H_2/H_2S . b) Même chose avec les raies d'émission de $CoAl_2O_4$ (noir) et du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous H_2/H_2S . (rouge).

Les Tableaux 13 et 14 regroupent les valeurs de $\gamma_{sulfure}$ pour les deux énergies du spectromètre en considérant, soit le spectre d'émission de $CoAl_2O_4$ soit celui du CoEn (ou CoMoEn_0v4) comme référence pour la détermination du ratio $Co^{II}\text{-S}/Co^{II}\text{-O}$. Notons que les équivalents γ_{ox} peuvent se déduire de ces tableaux puisque la somme $\gamma_{ox} + \gamma_{sulf} = 1$.

Les deux premières colonnes du tableau correspondant à des pourcentages théoriques d'oxyde et de sulfure qui pourraient être observés au cours de la sulfuration. Ces pourcentages sont ensuite corrigés par le ratio $Co^{II}\text{-S}/Co^{II}\text{-O}$ pour obtenir les valeurs des γ_{sulf} et γ_{ox} qui seront utilisés dans les équations 1 et 2 pour obtenir les spectres HERPFD XAS purs. Ce tableau montre, comme attendu, qu'en utilisant des ratios $Co^{II}\text{-S}/Co^{II}\text{-O}$ différents nous obtenons des valeurs de γ_{sulf} différentes ce qui va donc impacter l'allure du spectre extrait. Comme les rapports d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure) entre la raie d'émission de $CoAl_2O_4$ et la raie d'émission de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C et, entre la raie d'émission de CoEn oxyde et la raie d'émission de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C sous H_2/H_2S sont similaires, les valeurs de γ_{sulf} sont similaires et donc les spectres extraits en considérant la raie d'émission oxyde du CoEn oxyde ou celle du $CoAl_2O_4$ seront les mêmes.

Notons finalement qu'il n'a pas été possible de déterminer la quantité d'oxyde et de sulfure présents au cours de la sulfuration de l'échantillon CoEn et du catalyseur CoMoEn_0v4 via l'ajustement des raies d'émission $K\beta_{1,3}$ du cobalt, comme nous avons procédé pour le composé Co_3O_4 (cf. chapitre 3 section 5.2). Ceci est dû au fait qu'il nous n'a pas été possible d'enregistrer un composé de référence de sulfure « pur » pendant le temps de faisceau synchrotron alloué. Puisque les quantités de phases sulfures et oxydes sont constantes après les premières minutes de sulfuration, nous avons utilisé les proportions de phases oxydes et sulfures déterminés lors

de la quantification par spectroscopie XPS de l'échantillon CoEn et du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfurés à 400°C, autrement dit 75% de phase sulfure et 25% de phases oxyde. Ce pourcentage a été ensuite corrigé par le ratio $\text{Co}^{\text{II}}\text{-S}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$ pour tenir compte de l'énergie du spectromètre. L'ajustement des spectres XPS du catalyseur et du composé de référence CoEn sera discuté lors de la section 4.7.1 de ce chapitre. Dans ce qui suit, nous allons utiliser ce pourcentage pour déconvoluer nos spectres expérimentaux.

Raies d'émission avec CoAl_2O_4 comparée à CoEn sulfuré à 400°C			
% oxyde	% sulfure	$\gamma_{\text{sul}@7651,6 eV}$	$\gamma_{\text{sul}@7649,3 eV}$
0,1	0,9	0,79	0,91
0,15	0,85	0,70	0,86
0,2	0,8	0,62	0,81
0,25	0,75	0,55	0,76
0,3	0,7	0,49	0,71
0,35	0,65	0,43	0,66
0,4	0,6	0,38	0,61
0,5	0,5	0,29	0,51
0,6	0,4	0,21	0,41
0,7	0,3	0,15	0,31
0,8	0,2	0,09	0,21
0,9	0,1	0,04	0,10
Raies d'émission avec CoEn oxyde comparée à CoEn sulfuré à 400°C			
% oxyde	% sulfure	$\gamma_{\text{sul}@7651,6 eV}$	$\gamma_{\text{sul}@7649,3 eV}$
0,1	0,9	0,81	0,91
0,15	0,85	0,73	0,86
0,2	0,8	0,65	0,81
0,25	0,75	0,59	0,76
0,3	0,7	0,53	0,71
0,35	0,65	0,47	0,66
0,4	0,6	0,42	0,61
0,5	0,5	0,32	0,51
0,6	0,4	0,24	0,41
0,7	0,3	0,17	0,31
0,8	0,2	0,11	0,21
0,9	0,1	0,05	0,10

Tableau 13 : Valeurs de γ_{sulfure} respectivement à l'énergie du sulfure et à l'énergie de l'oxyde en fonction des rapports d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure) sur les raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt de CoAl_2O_4 , comparée à celle de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C et de l'échantillon CoEn oxyde comparée à celle de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C

Raies d'émission avec CoAl ₂ O ₄ comparée à CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C			
% oxyde	% sulfure	$\gamma_{sul@7651,1 eV}$	$\gamma_{sul@7649,3 eV}$
0,1	0,9	0,78	0,90
0,15	0,85	0,69	0,86
0,2	0,8	0,61	0,81
0,25	0,75	0,54	0,76
0,3	0,7	0,48	0,71
0,35	0,65	0,42	0,66
0,4	0,6	0,37	0,61
0,5	0,5	0,28	0,51
0,6	0,4	0,21	0,41
0,7	0,3	0,14	0,31
0,8	0,2	0,09	0,21
0,9	0,1	0,04	0,10
Raies d'émission avec CoMoEn_0v4 oxyde comparée à CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C			
% oxyde	% sulfure	$\gamma_{sul@7651,1 eV}$	$\gamma_{sul@7649,3 eV}$
0,1	0,9	0,69	0,91
0,15	0,85	0,59	0,87
0,2	0,8	0,5	0,82
0,25	0,75	0,42	0,78
0,3	0,7	0,37	0,73
0,35	0,65	0,31	0,69
0,4	0,6	0,27	0,63
0,5	0,5	0,2	0,54
0,6	0,4	0,14	0,44
0,7	0,3	0,09	0,33
0,8	0,2	0,05	0,22
0,9	0,1	0,02	0,11

Tableau 14 : Valeurs de $\gamma_{sulfure}$ respectivement à l'énergie du sulfure et à l'énergie de l'oxyde en fonction des rapports d'intensité (espèce oxyde/espèce sulfure) sur les raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt de CoAl₂O₄, comparée à celle du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C et du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde comparée à celle du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C.

4.3.2 Spectres HERPFD-XAS sélectifs au Ligand

Dans ce qui suit, nous allons comparer les spectres extraits aux spectres des composés de référence tels que CoS₂, CoAl₂O₄ et Co₉S₈. Le spectre expérimental de CoS₂ (Co en coordinence octaédrique) a été mesuré sur la ligne GALAXIES par détection de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$. Le spectre expérimental de CoAl₂O₄ (Co^{II}, coordinence tétraédrique) a été mesuré sur GALAXIES en spectroscopie HERPFD-XAS par détection de la raie d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt. Quant au spectre de Co₉S₈ (8 Co en coordinence tétraédrique, 1 Co en coordinence octaédrique) au seuil K du cobalt, il a été calculé avec le logiciel FDMNES en

différences finies. Pour valider notre calcul, nous avons également procédé au calcul du spectre XANES de CoS_2 (voir Figure 4-13 montrant les spectres calculés de CoS_2 et de Co_9S_8 ainsi que le spectre expérimentale de CoS_2). Le calcul reproduit assez bien les tendances du spectre expérimental du composé CoS_2 nous laissant penser qu'on peut utiliser le spectre Co_9S_8 calculé pour la comparaison aux données expérimentales.

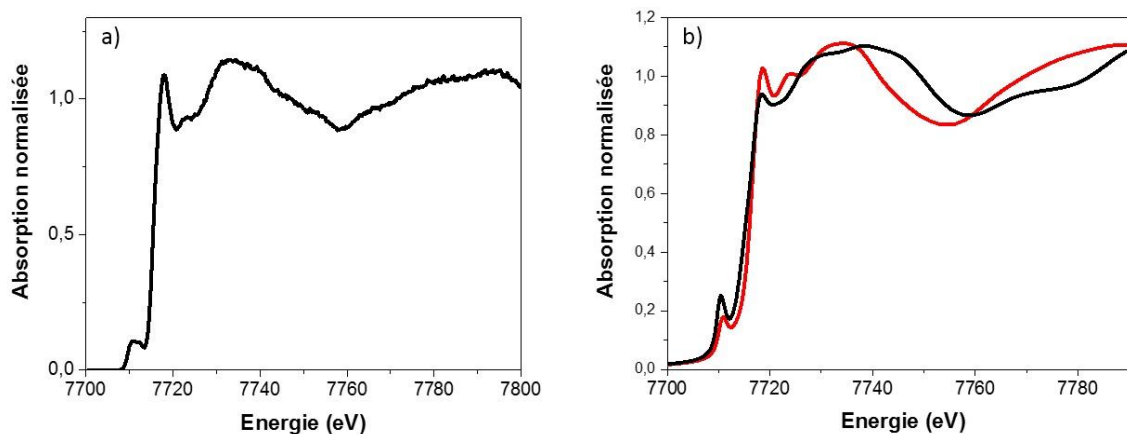


Figure 4-13 : a) Spectre expérimental de CoS_2 et b) Comparaison entre les spectres calculés au seuil K du cobalt en différences finies de CoS_2 (rouge) et de Co_9S_8 (noir). Rayon de l'agrégat pour le calcul : 6Å.

4.3.3 Spectres HERPFD XAS sélectives au Ligand obtenus lors de la sulfuration *in situ* de l'échantillon de référence CoEn

Pour l'échantillon CoEn, le résultat de la déconvolution des spectres HERPFD XAS obtenues entre 40°C et 160°C, est représenté sur la Figure 4-14.(a) espèce sulfure et b) espèce oxyde) avec les spectres HERPFD XAS non convolués enregistrés aux deux énergies du spectromètre (voir Figure 4-14.c). Le spectre extrait de la phase sulfure indique la formation du sulfure de cobalt CoS_2 . Quant au spectre oxyde il montre la formation de l'aluminate de cobalt (voir Figure 4-14.b).

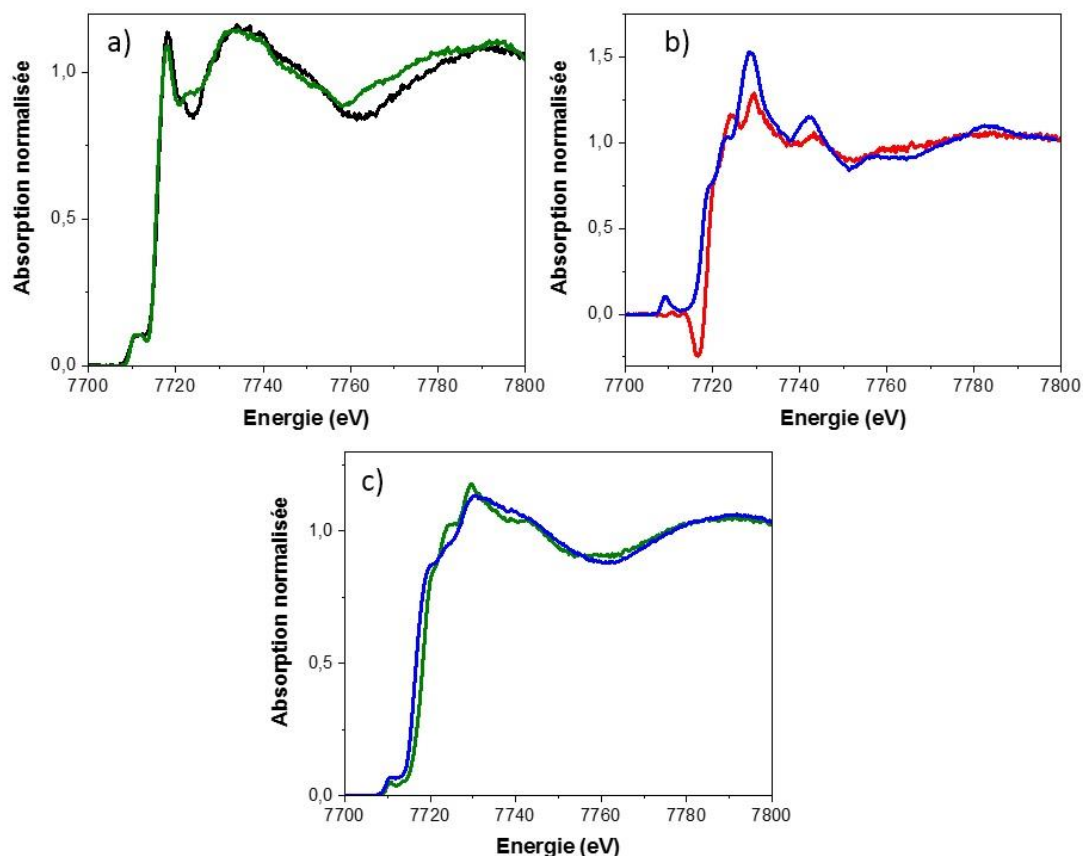


Figure 4-14 : a) Spectre sulfure (noir) extrait de la somme des spectres expérimentaux du CoEn entre 40°C et 160°C sous H₂/H₂S comparé avec CoS₂ (vert), b) Spectre de la phase oxyde (rouge) extrait de la somme des spectres expérimentaux du CoEn entre 40°C et 160°C sous H₂/H₂S comparé avec l'aluminate de cobalt (bleu), en considérant les valeurs de γ obtenues via la raie d'émission du CoEn oxyde, c) spectres sommés expérimentaux à l'énergie du sulfure (bleu) et à l'énergie de l'oxyde (vert).

Entre 160°C et 290°C les spectres n'ont pas pu être sommés puisqu'ils continuaient à évoluer dans cette gamme de température, l'extraction de spectres non sommés donne un rapport signal/bruit élevé rendant leur interprétation difficile. A partir d'une température de 290°C, les spectres expérimentaux enregistrés aux deux énergies du spectromètre ne présentent plus d'évolution et ont donc pu être sommés. Le spectre de la phase sulfure extrait indique la formation du sulfure de cobalt Co₉S₈ (voir Figure 4-15). A ces mêmes températures, le spectre oxyde extrait montre des signatures spectrales typique d'un aluminate de cobalt.

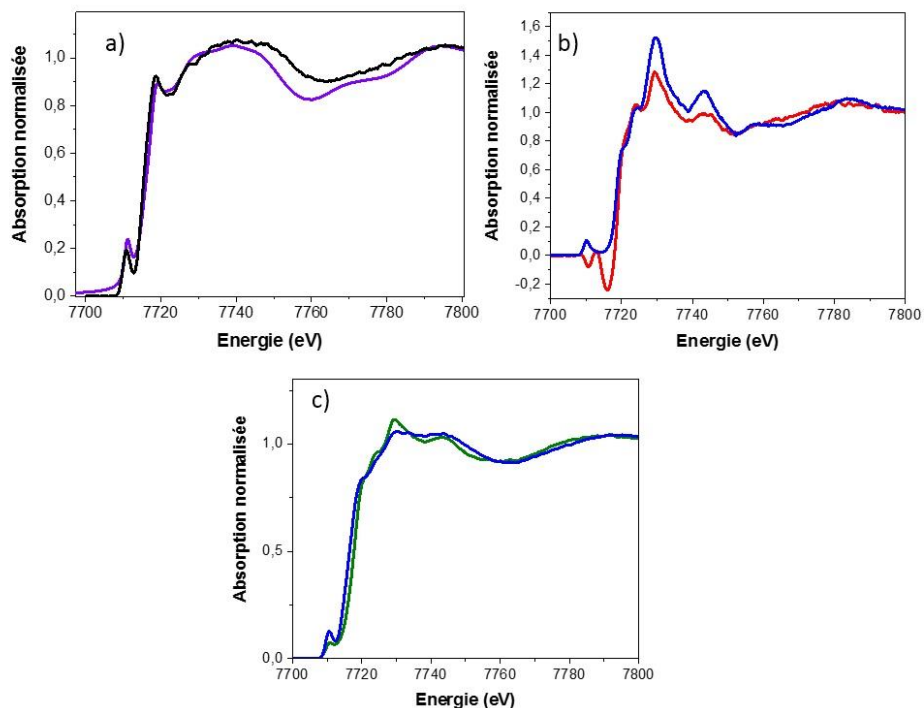


Figure 4-15 : a) Spectre sulfure extrait (noir) de la somme des spectres expérimentaux du CoEn entre 290°C et 400°C sous H₂/H₂S à l'énergie de comparé avec Co₉S₈ (violet) calculé en différences finies avec FDMNES (rayon de la sphère de coordination 6Å), b) Spectre oxyde (rouge) de la somme des spectres expérimentaux du CoEn entre 290°C et 400°C sous H₂/H₂S à l'énergie de comparé avec l'aluminate de cobalt (bleu), c) spectres sommés expérimentaux à l'énergie du sulfure (bleu) et à l'énergie de l'oxyde (vert).

L'obtention de spectres HERPFD XAS sélective au ligand à partir de spectres enregistrés à deux énergies du spectromètre, nous a montré que la sulfuration des espèces oxydes de cobalt supportés sur alumine- γ passe par un intermédiaire CoS₂ qui est ensuite converti en Co₉S₈. Quant au spectre de l'espèce oxyde, il correspond à celui d'un aluminate de cobalt. Les spectres oxydes extraits entre 40°C et 160°C et 290°C et 400°C, bien que montrant tous les deux les résonances typiques d'un aluminate de cobalt, ne sont pas superposables. En effet le spectre extrait entre 40°C et 160°C montre un résidu de l'oxyde de départ alors que le spectre extrait entre 290°C et 400°C est celui d'un aluminate de cobalt « CoAl₂O₄ ». Ces deux spectres oxydes extraits présentent une absorption négative dans la région du préseuil. Deux explications peuvent être avancées. La première est que les valeurs de γ utilisées pour les extractions ne sont pas correctes. En effet comme nous l'avons discuté au début de cette partie, la détermination de ces valeurs est rendue délicate par le mélange de différentes espèces oxydes empêchant l'utilisation de la raie d'émission initiale pour le calcul du ratio Co^{II}-O/Co^{II}-S. Notons néanmoins que l'utilisation d'un autre pourcentage pour le calcul des valeurs de γ autre que celui de 75% de phase sulfure et 25% de phases oxyde, déterminé par XPS ne résout pas le problème et on observe toujours un « préseuil négatif » pour des valeurs de pourcentage

avoisinant ceux obtenus par XPS (dans la gamme 60-90% de phase sulfure et 40-10% de phase oxyde) accompagné de légères déformation de spectres. Pour des valeurs de pourcentages ou on considère que la phase oxyde est égale ou majoritaire à la phase sulfure nous obtenons des spectres XAS aberrants. La deuxième cause qui peut expliquer cette « absorption négative » est la non validité des équations 1 et 2 utilisés pour l'extraction de spectres dans la gamme d'énergie de la région du préseuil. En effet un spectre enregistré à une énergie donnée de spectromètre correspond à une coupe CIE (Constant Incident Energy) dans la carte RIXS (carte RIXS en énergie émise). Ainsi pour chaque CIE, l'intensité et la forme du préseuil changent en fonction de l'énergie de détection, ainsi S_{ox} (spectre espèce oxyde pure) et S_{sul} (spectre de la phase sulfure pure) pour l'équation (1) est différent de S_{ox} et S_{sul} de l'équation (2) et donc l'extraction de signature de « préseuil » en utilisant deux énergies du spectromètre n'est pas possible. Il est donc possible d'observer une absorption négative dans la région de préseuil lorsque que l'on extrait les spectres HERPFD XAS et un tel résultat n'implique pas forcément une erreur dans la quantification.

Etant donné le bon accord observé entre les spectres extraits et les spectres de référence (CoS_2 , Co_9S_8 et $CoAl_2O_4$) dans la région XANES, cette absorption négative est plus dû à la non validité des équations (1) et (2) dans la région du préseuil qu'à un problème d'estimation des valeurs de γ . Ainsi dans notre cas ici et de manière générale il ne faut pas utiliser la région préseuil des spectres HERPFD XAS et encore moins s'il s'agit de spectre extrait.

4.3.4 Spectres HERPFD XAS sélectives au Ligands obtenus lors de la sulfuration *in situ* du catalyseur CoMoEn_0v4

Le résultat de l'extraction pour le catalyseur CoMoEn_0v4 entre 40 et 80°C est présenté sur la Figure 4-16. Comme pour l'échantillon CoEn, nous observons également la formation de CoS_2 entre 40°C et 80 °C. Le spectre extrait pour la phase oxyde indique la présence de l'oxyde initial.

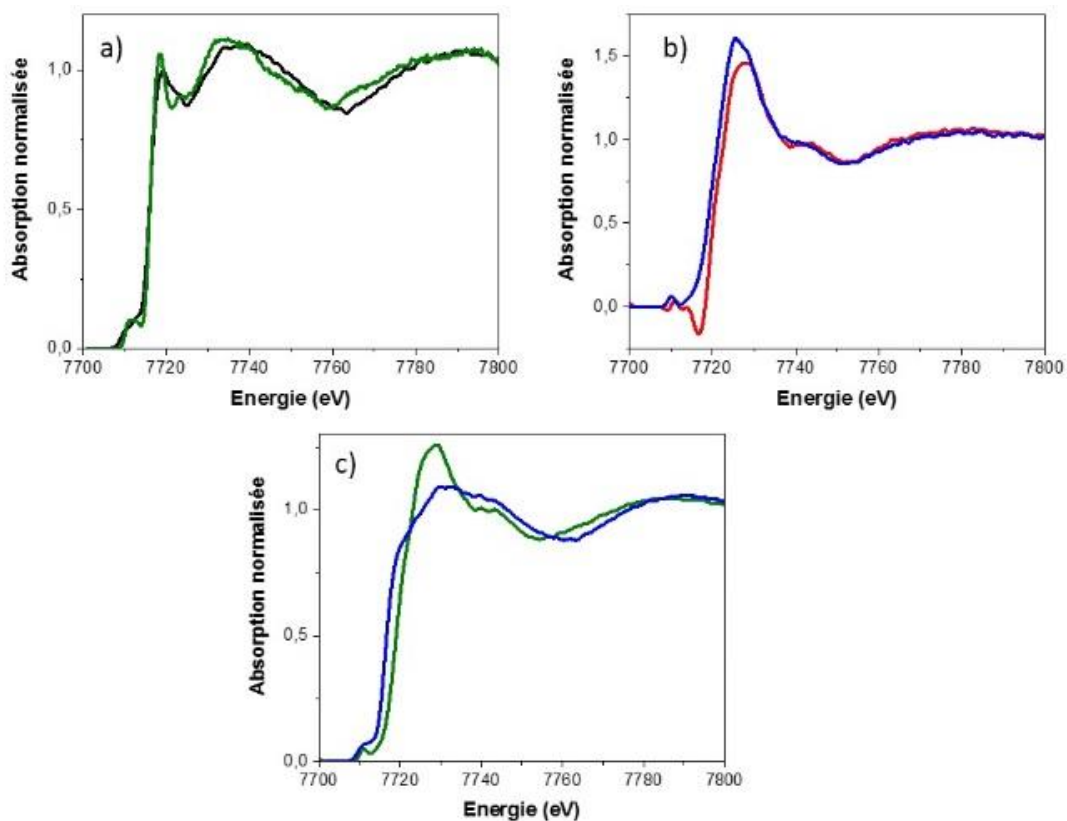


Figure 4-16 : a) Spectre sulfure (noir) extrait de la somme des spectres expérimentaux du CoMoEn_0v4 entre 40°C et 80°C sous H₂/H₂S comparé avec CoS₂ (vert), b) Spectre de la phase oxyde (rouge) de la somme des spectres expérimentaux du CoMoEn_0v4 entre 40°C et 80°C comparé au spectre du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde de départ (bleu), c) spectres sommés expérimentaux à l'énergie du sulfure (bleu) et à l'énergie de l'oxyde (vert).

Entre 80°C et 190°C, les spectres expérimentaux à l'énergie du sulfure et à l'énergie de l'oxyde du catalyseur CoMoEn_0v4 ont pu être sommés. Par comparaison avec les spectres expérimentaux des composés de référence, nous avons identifié la présence de CoS₂ pour la phase sulfure (voir Figure 4-17). Notons que le spectre extrait pour la phase oxyde montre une intensité de la raie blanche beaucoup plus faible que l'oxyde de départ. Ceci est dû au fait que cet oxyde n'est pas pur mais contient à la fois l'oxyde initial et l'aluminate de cobalt.

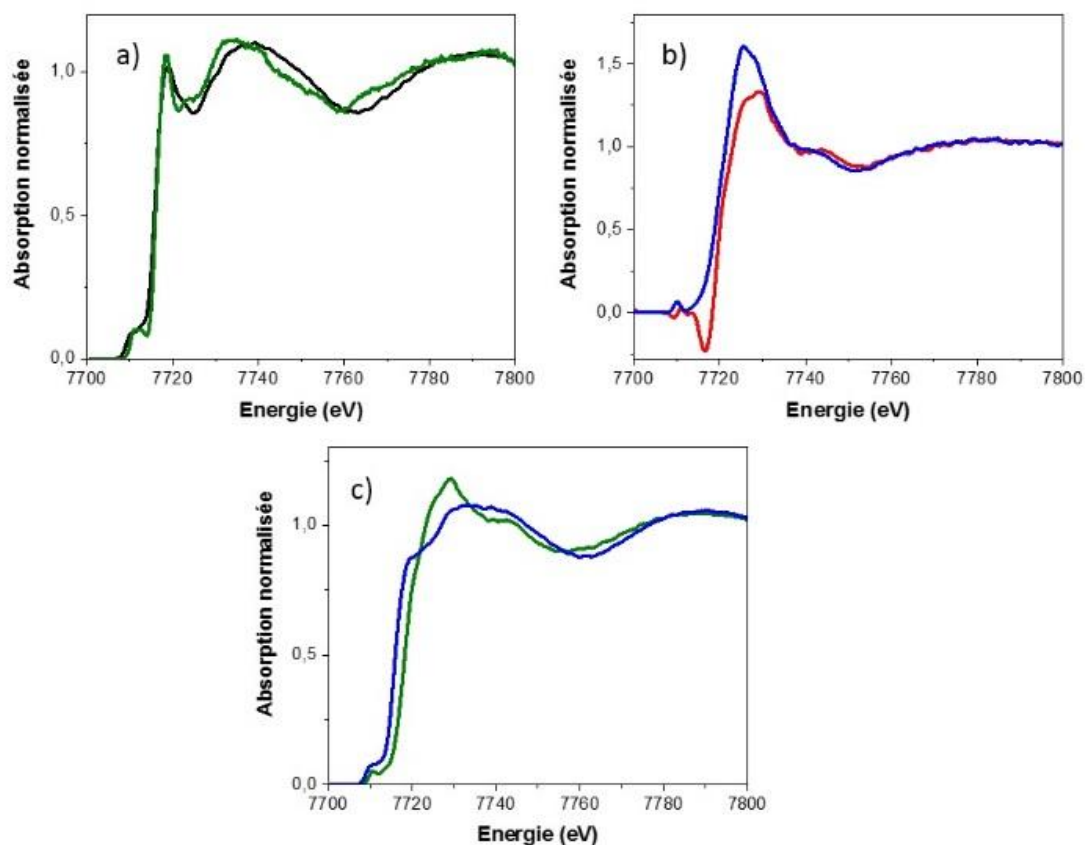


Figure 4-17 : a) Spectre de la phase sulfure (noir) extrait de la somme des spectres expérimentaux du CoMoEn_0v4 entre 80°C et 190°C sous H₂/H₂S comparé avec CoS₂ (vert), valeur de γ_{Sulfure} à 0,80, b) Spectre de la phase oxyde (rouge) extrait de la somme des spectres expérimentaux du CoMoEn_0v4 entre 80°C et 190°C comparé au spectre du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde de départ (bleu), c) spectres sommés expérimentaux à l'énergie du sulfure (bleu) et à l'énergie de l'oxyde (vert).

A partir de 190°C et jusqu'à 400°C, le spectre sulfure extrait montre de nouvelles caractéristiques spectrales, qui sont très légèrement différentes de celles du spectre Co₉S₈ massique et qui pourraient être donc être dues à la genèse de la phase CoMoS. A ces mêmes températures, le spectre extrait pour la phase oxyde montre la présence de l'aluminate de cobalt (voir Figure 4-18).

La Figure 4-19 montre la comparaison des spectres HERPFD-XAS des espèces sulfures obtenues à la fin des rampes de sulfuration des échantillons CoEn et CoMoEn_0v4. Ces deux spectres sont très similaires suggérant que la symétrie adoptée par les atomes cobalt en fin de sulfuration pour les deux échantillons CoEn et CoMoEn_0v4 est la même. Ce dernier point sera discuté dans le paragraphe suivant en se basant sur le calcul DFT des phases CoMoS et la modélisation théorique des spectres XANES.

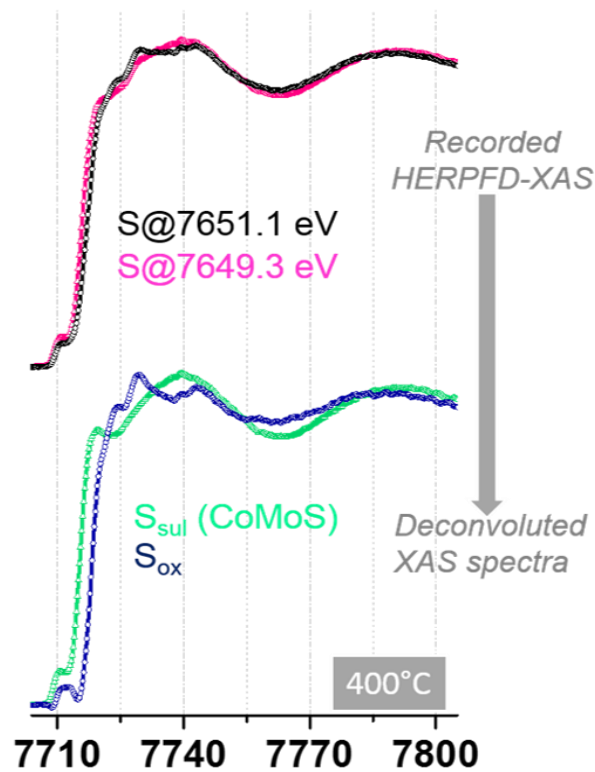


Figure 4-18 : haut : spectres sommés expérimentaux à l'énergie du sulfure (rose) et à l'énergie de l'oxyde (noir), bas : Spectres extraits de la somme des spectres expérimentaux du CoMoEn_0v4 entre 190°C et 400°C sous H₂/H₂S à l'énergie du sulfure (vert) et à l'énergie de l'oxyde (bleu).

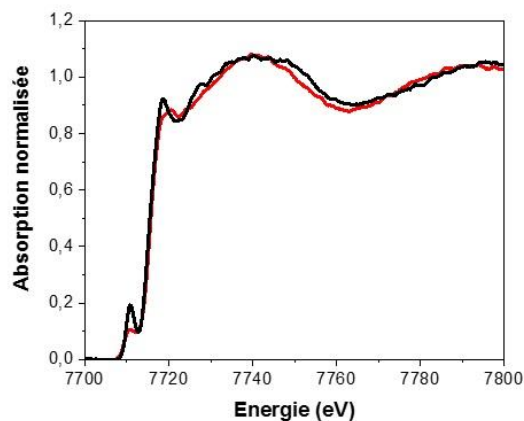


Figure 4-19 : Comparaison entre les spectres extraits à l'énergie du sulfure pour les espèces finales du CoEn (noir) et du CoMoEn_0v4 (rouge).

4.3.5 Modélisation des spectres XANES et comparaison aux modèles théoriques

Nous avons utilisé pour la première fois la spectroscopie HERPFD-XAS sélective au ligand appliqué en mode *in situ* au seuil K du Co pour l'étude de l'étape d'activation des catalyseurs HDS, ce qui nous a permis de discriminer les phases oxydes (Co^{II}-O) des phases sulfures (Co^{II}-

S) formées lors de la sulfuration des catalyseurs HDS. Cette approche innovante nous a permis d'identifier une nouvelle espèce sulfure intermédiaire : le CoS_2 formé en amont de la genèse de la phase « CoMoS ». A notre connaissance, la formation de CoS_2 en tant qu'intermédiaire d'activation du catalyseur HDS n'a jamais été reportée dans la littérature. Seule la présence d'une faible quantité (~ 10%) de Co_9S_8 a été observée par XPS pour les catalyseurs HDS activés. Le catalyseur monométallique (sans Mo) préparé avec le même protocole de synthèse que le catalyseur HDS et présentant la même quantité de Co montre la formation de CoS_2 suivie de Co_9S_8 à 160°C. La formation de CoS_2 est donc commune aux deux systèmes. Pour le catalyseur monométallique, le CoS_2 est transformé en Co_9S_8 , alors que pour le catalyseur HDS, l'intermédiaire CoS_2 est transformé en une nouvelle phase sulfure qu'on suppose être la phase active du catalyseur, « la phase CoMoS ». Un examen du spectre XAS extrait de ce dernier montre des caractéristiques spectrales plus résolues en comparaison aux spectres XANES obtenus en fin de sulfuration des catalyseurs HDS précédemment publiés dans la littérature mais aussi obtenus dans le cadre de ce travail par Quick XAS (paragraphe 4.4). Cette haute résolution est due à la détection par fluorescence pareille de la raie d'émission K_β comme expliqué dans le chapitre 2, ainsi qu'à l'élimination de l'aluminate de cobalt du signal global. Il serait donc pertinent de comparer ce spectre hautement résolu aux spectres XANES au seuil K du Cobalt calculés à partir des géométries des modèles CoMoS proposés dans la littérature et d'essayer de voir s'il est possible de remonter à la localisation exacte du Cobalt dans la phase CoMoS.

Comme nous l'avons présenté au cours du chapitre bibliographique de ce manuscrit, le modèle le plus populaire proposé pour la localisation du promoteur est le modèle dit de décoration, où le cobalt est supposé être situé aux bords des feuillets de MoS_2 . La Figure 4-20 présente la structure CoMoS obtenue par calcul DFT réalisé dans le cadre de ce travail, où les atomes de Co sont substitués aux bords S et M des feuillets MoS_2 . Pour le bord S, on a 100% de substitution de Co et ce dernier présente une structure tétraédrique. Pour le bord M, on a 50% de substitution de cobalt et ce dernier adopte une symétrie plan-carré. Cette structure a été choisie pour modéliser les spectres XANES théoriques, étant donné que ceux sont les deux configurations les plus thermodynamiquement favorables en conditions HDS comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 sur la base d'étude de la littérature théorique (cf. paragraphe 3.1.2). Néanmoins les mesures STM ont montré uniquement la substitution des bords S (symétrie tétraédrique) pour les catalyseurs CoMoS supportés sur or.

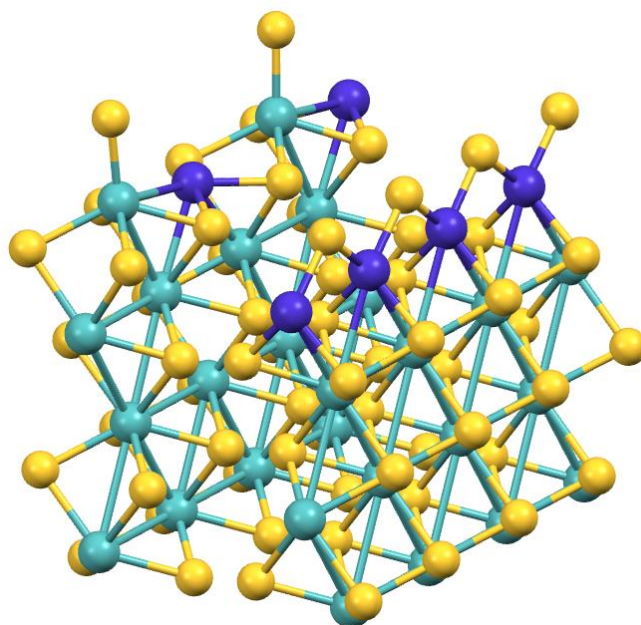


Figure 4-20 : Modèle de la phase CoMoS calculée par DFT : bleu clair, atomes de Mo, bleu foncé atomes de Co, jaune, atomes de S.

Les spectres XANES théoriques au seul K du Co pour les bords M et S sont présentés sur la Figure 4-21.

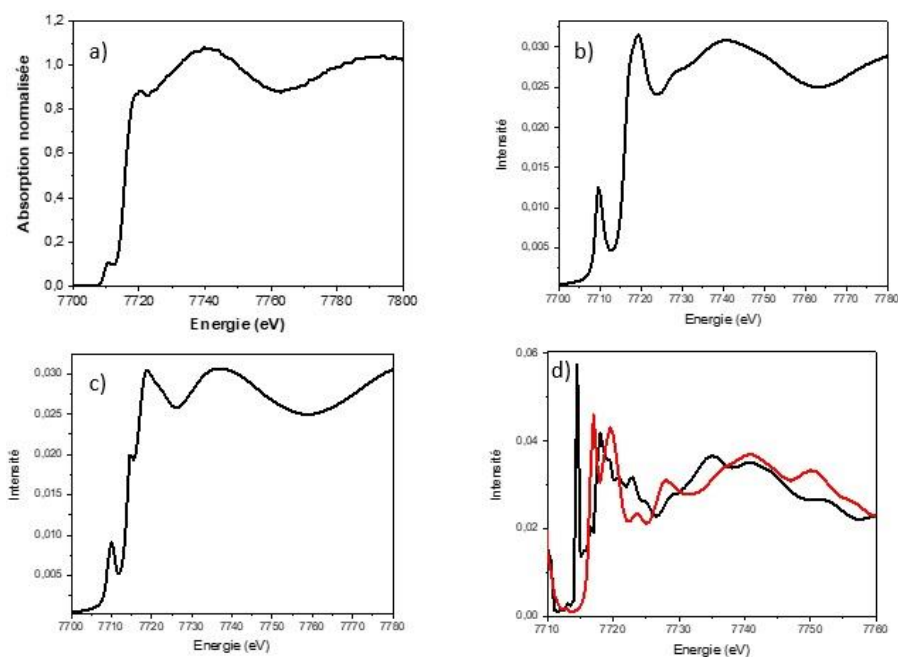


Figure 4-21 : a) Spectre expérimental de la phase CoMoS, b) calcul du spectre XANES du site tétraédrique du cobalt dans la phase CoMoS, c) calcul du spectre XANES du site plan carré du cobalt dans la phase CoMoS, d) Comparaison des spectres calculés non convolués du site plan carré (noir) et du site tétraédrique (rouge).

En examinant la forme globale des spectres théoriques et en les comparant aux spectre expérimentale HERPFD XAS, il est clair que l'on peut exclure la symétrie plan carrée. En effet dans le cas d'une symétrie plan carré les orbitales p du cobalt sont de symétrie A_{2u} et E_u . Pour

les orbitales p de symétrie E_u elle se recouvrent avec les orbitales p du soufre de même symétrie, alors que les orbitales p de symétrie A_{2u} demeurent non liantes puisque les orbitales p du soufre ne présentent pas de symétrie A_{2u} . Ainsi dans le cas d'une symétrie plan carrée, le spectre XANES au seuil K du cobalt va présenter deux transitions une vers l'orbitale p non liante de symétrie A_{2u} (épaulement à 7715 eV) et une vers l'orbitale antiliante p de symétrie E_u . Dans le cas d'une symétrie tétraédrique, les orbitales p du cobalt sont dégénérées et une seule transition sera observée dans le spectre expérimental. Pour le spectre expérimental cette transition n'est pas visible à 7715 eV ce qui exclut la symétrie plan carrée et donc la promotion du cobalt sur les bords M des feuilletts MoS_2 . Inversement, le spectre expérimental présente des caractéristiques similaires au spectre théorique du cobalt en symétrie tétraédrique. Ceci indique que la promotion du Cobalt se produit, du moins principalement, aux bords S des feuilletts MoS_2 . Ce résultat, et même s'il ne constitue pas la preuve définitive que la localisation exacte du cobalt se fait sur le bord S de la structure CoMoS (puisque'il ne constitue pas une preuve en soi de la présence de phase de CoMoS), il nous permet néanmoins, d'exclure la symétrie plan carrée et déterminer que la symétrie du cobalt dans la phase active HDS est tétraédrique. Ce résultat démontre également le potentiel de cette technique pour l'obtention de spectres hautement résolu nous permettant l'affinement de notre interprétation via une comparaison plus pertinente des spectres théoriques aux spectres expérimentaux. Dans le modèle CoMoS, la localisation de Cobalt est prédite par le calcul de morphologies d'équilibre de Gibbs Curie Wulff obtenu par calcul DFT de l'énergie du bord M et du bord S et du potentiel chimique du soufre. Ce dernier est lié aux conditions de la réaction de sulfuration ($P(H_2)/P(H_2S)$, T). Il serait donc intéressant pour des prochaines études de faire varier les paramètres des conditions de réaction de sulfuration ($P(H_2)/P(H_2S)$) afin de se placer dans les conditions thermodynamiques favorables à l'obtention de la symétrie plan carrée.

Toutefois, même si on a pu exclure la substitution du cobalt sur les bords M de la phase CoMoS en symétrie plan carrée et privilégier la substitution du promoteur sur le bord S en symétrie tétraédrique, une incertitude demeure. Le bord S montre une symétrie tétraédrique similaire à celle du composé Co_9S_8 , ce qui pourrait expliquer que les spectres obtenus en fin de sulfuration pour le composé de référence CoEn et du catalyseur CoMoEn_0v4 sont très similaires. Néanmoins, il est possible que cette similitude des deux spectres soit due à une présence majoritaire de la phase Co_9S_8 dans le catalyseur CoMoEn_0v4 qu'on ne peut pas détecter. En effet, la spectroscopie HERPFD-XAS sélective au ligand appliqué dans le cadre de cette étude ne peut pas discriminer des composés, dont le métal de transition présente des ligands similaires et des valences similaires. Pour essayer de répondre cette question, nous

allons tenter une autre approche consistant à l'utilisation de la spectroscopie XAS résolue en temps, ce qui va engendrer un nombre très important de spectres qu'on traitera ensuite par des méthodes chimiométriques, afin d'extraire les spectres purs des différentes phases sulfure et oxyde. Nous espérons qu'en utilisant cette méthode il sera possible de séparer la phase « CoMoS » de la phase « Co₉S₈ », si cette dernière se forme bien lors de la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4.

Nous poursuivions donc notre étude en suivant la sulfuration *in situ* par spectroscopie Quick-XAS au seuil K du cobalt pour l'échantillon CoEn et le catalyseur CoMoEn_0v4. Les mêmes conditions de sulfuration, que celles réalisées sur la ligne GALAXIES lors des mesures HERPFD-XAS sélective au ligand, ont été utilisées. Une rampe de sulfuration supplémentaire a été également enregistrée avec une montée en température de 3°C/min. Les spectres ont été enregistrés, à la fois au seuil K du cobalt et du molybdène, toutes les secondes et moyennés toutes les 3 minutes. Les résultats de la spectroscopie Quick-XAS sont présentés dans la section suivante dont la partie est dédiée à la présentation des méthodes chimiométriques utilisées dans ces travaux de thèse.

4.4. Spectroscopie Quick-XAS au seuil K du cobalt

4.4.1 Méthodes chimiométriques : PCA et MCR-ALS

Deux méthodes chimiométriques ont été utilisées pour l'exploitation des spectres Quick-XAS : l'analyse par composantes principales, PCA, (Principal Component Analysis) et l'analyse multivariée ou MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution Alternative Least Squares). Ces deux méthodes sont toutes deux expliquées en détail dans la thèse de Danilo Oliveira de Souza, soutenue en 2015, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide [20] et seuls les principaux aspects sont exposés dans cette section.

Ces deux méthodes chimiométriques reposent toutes deux sur l'algèbre linéaire, ainsi chaque spectre XAS est décrit comme un vecteur. L'idée principale de ces deux méthodes est de représenter la matrice de données D , qui contient tous les spectres q enregistrés durant la réaction, par une somme d'un produit de deux matrices C et S^T et d'une matrice résiduelle E qui contient le bruit expérimental (voir Figure 4-22 [21]).

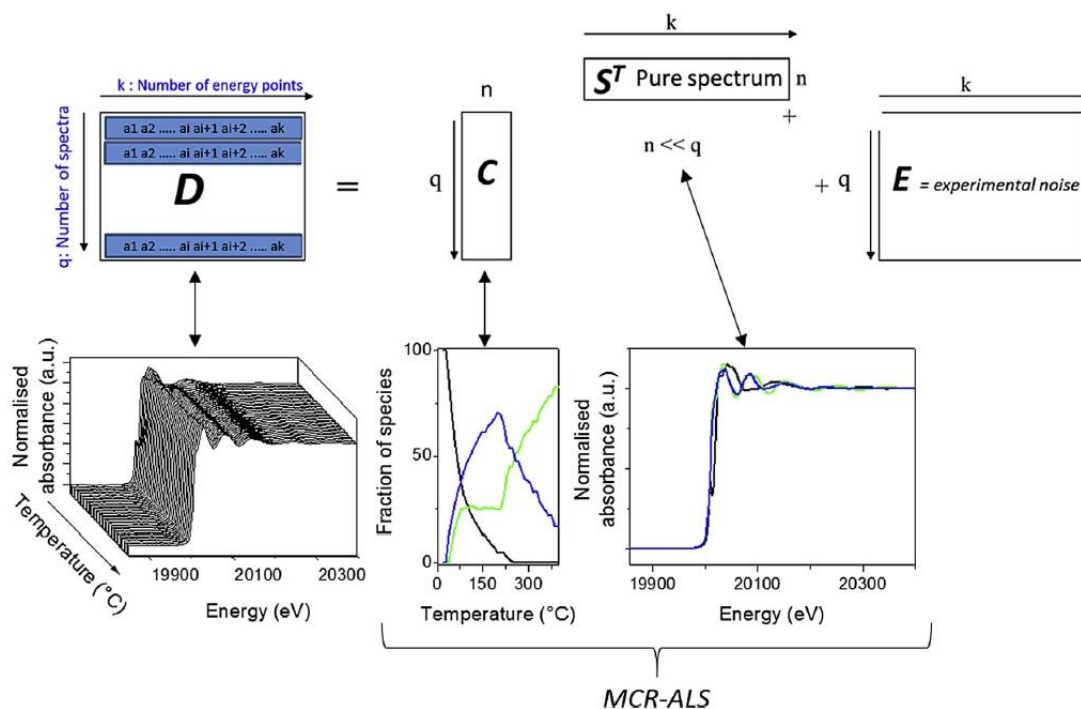


Figure 4-22 : Représentation schématique de la matrice de données spectrale D avec ses différents constituants. Dans la méthode MCR-ALS, les matrices C et S^T sont respectivement les matrices de concentrations des espèces pures et des spectres XAS purs. Dans la méthode PCA, la matrice C est la matrice colonne, qui correspond au poids de chaque composante principale décrite dans la matrice ligne S^T [21].

Dans la méthode PCA, l'idée générale est de réduire la dimension d'un ensemble de données qui contient un grand nombre de variables inter reliées, tout en conservant la variation présente dans cet ensemble de données. Cela consiste à transformer de façon orthogonale les données de départ en un nouvel ensemble de données, les composantes principales, qui ne sont pas corrélées et qui sont ordonnées de telle sorte que les premières conservent la majeure partie de la variance présente dans les données d'origine [20].

Mathématiquement, l'algorithme de la méthode PCA repose sur la décomposition en valeur singulière (Singular Value Decomposition, SVD). Elle est définie sous forme matricielle de la façon suivante (équation 3) [20] :

$$D = U.S.V^T \quad (3)$$

où U est une matrice unitaire de dimension $(m \times m)$, S une matrice diagonale de dimension $(m \times n)$ avec des nombres réels non négatifs sur la diagonale et V^T une matrice unitaire de dimension $(n \times n)$. L'expression de D issue de l'équation (2) peut se réécrire d'une autre manière. Si on pose $U.S = T$ et $V^T = L$, on obtient (équation 4) :

$$D = T.L \quad (4)$$

où T et L sont respectivement les matrices scores et loadings. Dans l'équation définie dans la Figure 4-22, la matrice S^T est la matrice des loadings et est composée des composantes principales. La matrice C, appelée la matrice des scores, est une matrice orthonormée composée des valeurs propres de la matrice S^T dans la direction de la variance maximale. Les composantes principales extraites par la méthode PCA ne sont pas de spectres d'espèces chimiques et n'ont pas de signification physique [21]. La méthode PCA est une des méthodes chimiométriques les plus utilisées pour déterminer le nombre des différentes espèces présentes au cours d'une réaction chimique. Un des premiers exemples d'applications de la méthode PCA sur la caractérisation des catalyseurs Mo/TiO₂ par spectroscopie XAS a été décrite dans les travaux de Fay *et al* [22].

Les résultats de la méthode PCA peuvent être donnés sous plusieurs formes. Pour déterminer le nombre de composante exact à choisir dans notre système, on peut tracer les valeurs propres de la matrice diagonale S en fonction du nombre de composante. Ce graphe, appelé « scree plot » présente les valeurs propres de la matrice diagonale S ordonnées de façon décroissante sur une échelle logarithmique, en raison de la valeur élevée de la valeur propre de la première composante par rapport aux autres valeurs propres des autres composantes [20].

La Figure 4-23 présente le graphe « scree plot » pour la sulfuration de l'échantillon CoEn par spectroscopie Quick-XAS. Une rupture de pente est généralement observée sur ce type de graphe. Celle-ci indique le nombre de composantes à considérer au minimum dans notre système [21]. Au vu de l'endroit où s'effectue la rupture de pente sur le graphe « scree plot », le nombre de composante au minimum à prendre en compte dans notre système peut être de 3 ou de 4.

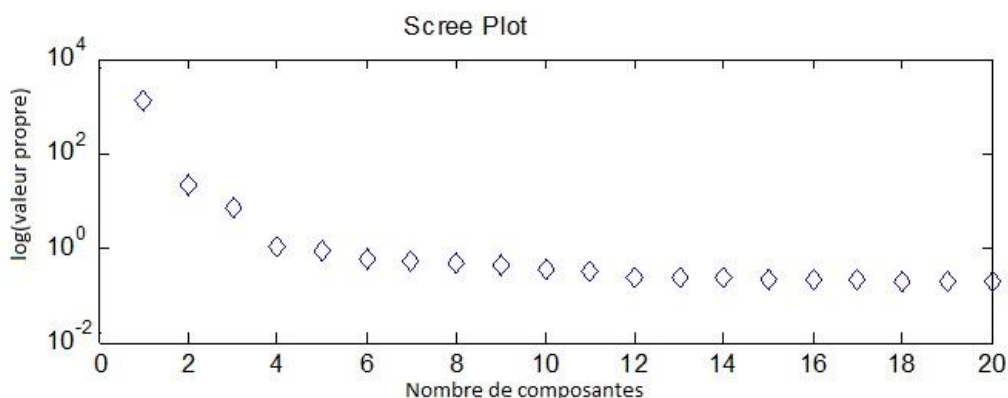


Figure 4-23 : Scree plot des valeurs propres en échelle logarithmique des composantes déterminées par PCA pour la sulfuration de l'échantillon CoEn par spectroscopie Quick-XAS au seuil K du cobalt.

Une autre façon de présenter le résultat de la méthode PCA est de tracer l'évolution de chaque composante en fonction du nombre de spectres mesurés, qui ne sont d'autres que les colonnes de la matrice U (scores) calculés par SVD pour chaque composante [20]. En effet, cette représentation permet d'avoir une visualisation directe du nombre de composante obtenu, en faisant la distinction entre les composantes qui contiennent des informations réelles et celles qui contiennent du bruit. La Figure 4-24 montre l'évolution des six premières composantes pour la sulfuration de l'échantillon CoEn, et nous aide à confirmer le nombre de composantes à prendre en compte. Nous observons que la quatrième composante commence à être très bruitée, par rapport à l'évolution des trois premières composantes. Le nombre de composantes choisi pour ce système est donc de 3. Ces deux types de graphes seront systématiquement présentés, comme résultats de la méthode PCA, pour chaque composé étudié par spectroscopie Quick-XAS dans la suite de ce chapitre.

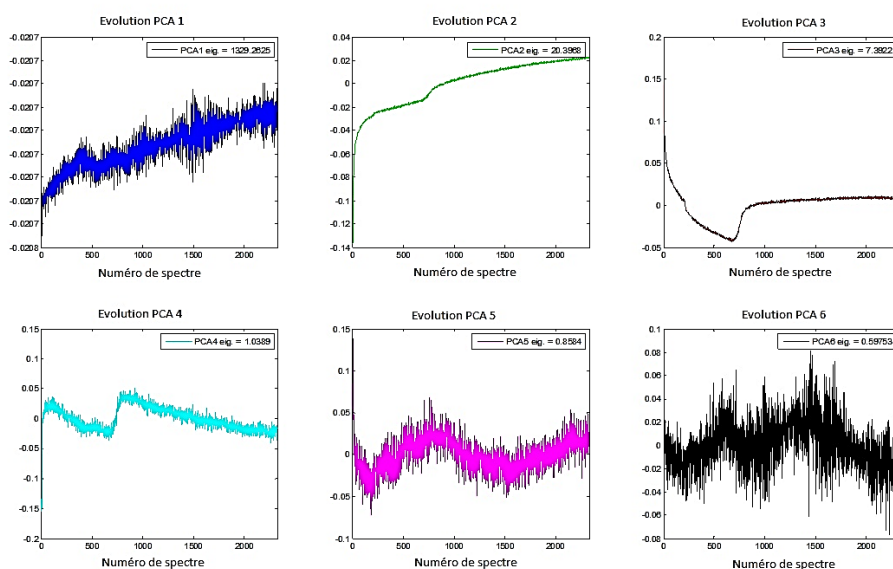


Figure 4-24 : Evolution des six premières composantes au cours de la sulfuration de l'échantillon CoEn par spectroscopie Quick-XAS au seuil K du cobalt. La contribution respective des valeurs propres de chaque composante est de : 1329,262 pour la première composante (PCA 1), 20,396 pour la deuxième composante (PCA 2), 7,392 pour la troisième composante (PCA 3), 1,038 pour la quatrième composante (PCA 4), 0,858 pour la cinquième composante (PCA 5), et 0,597 pour la sixième composante (PCA 6).

Dans la méthode MCR-ALS, le but est de déterminer les matrices C et S^T , qui ont une signification chimique. En effet, pour chaque vecteur colonne de la matrice C, le profil de concentration de chaque espèce chimique est décrit par son spectre pur qui est représenté par chaque vecteur ligne de la matrice S^T . Une décomposition ainsi réalisée n'est d'autre que la loi de Beer-Lambert retranscrite de façon matricielle [21]. Le calcul repose sur une méthode itérative, qui consiste à optimiser un ensemble d'hypothèses initiales concernant les profils de

concentration ou les spectres, jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit atteint [23]. La convergence de l'algorithme MCR-ALS est réalisée par l'utilisation de contraintes telles que la non-négativité des profils de concentrations et des spectres, l'unimodalité (un seul maximum est présent dans chaque profil de concentration des différentes espèces) et/ou la relation de fermeture des concentrations (la somme des concentrations des différentes espèces est égale à la concentration totale de l'atome absorbeur (100%)) [21]. Les différents types de contraintes qui peuvent être utilisées dans l'algorithme MCR-ALS sont expliquées en détail dans la thèse de Danilo Oliveira De Souza [20] et dans les travaux de Romà Tauler *et al* [23].

En ce qui concerne les estimations initiales avant de commencer l'itération, le nombre de composantes est habituellement utilisé comme point de départ et peut être déterminé par la méthode PCA. L'estimation initiale concernant les spectres purs a été déterminée avec la méthode SIMPLISMA (SIMPLe to use Interactive Self-Modelling Algorithm) [23]. L'algorithme détermine les variables pures le long de la dimension spectrale (matrice S^T), en utilisant comme estimation initiale des spectres expérimentaux, qui ont des caractéristiques spectrales très différentes entre eux [24]. Cette méthode sera utilisée pour chaque calcul MCR-ALS pour les composés présentés dans ce chapitre. L'utilisation de ces méthodes chimiométriques, pour déterminer les profils de concentration et les spectres purs des différentes espèces lors d'une réaction chimique, est très courante de nos jours et est devenu indispensable pour traiter les données issues des études cinétiques suivies par spectroscopie Quick-XAS [21].

Les calculs de PCA et de MCR-ALS ont été réalisés avec l'interface MCR-ALS GUI 2.0, une toolbox du logiciel Matlab développée par Romà Tauler *et al* [25]. La procédure d'utilisation étape par étape pour réaliser les calculs est expliquée en détail dans la thèse de Danilo Oliveira De Souza [20] et dans celle de Lucie Plais [26] et ne sera donc pas exposée ici.

4.4.2 Sulfuration *in situ* de l'échantillon de référence CoEn

Les données présentées ici ont été obtenues sur la ligne de lumière ROCK. La sulfuration du catalyseur CoEn a été suivie par spectroscopie *in situ* Quick-XAS au seuil K du cobalt. Les spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt issus de la rampe avec une montée en température de 1°C /min jusqu'à 400°C sont présentés dans la Figure 4-25. On observe une diminution de l'intensité la raie blanche, avec l'apparition de l'espèce sulfure formée à la fin de la rampe.

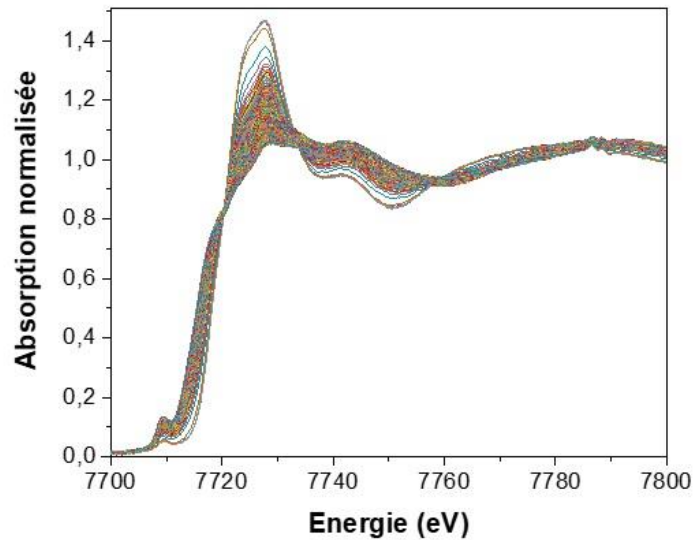


Figure 4-25 : Spectres Quick-XAS expérimentaux au seuil K du cobalt lors de la sulfuration du catalyseur CoEn.

Les spectres Quick-XAS ont été analysés ensuite par analyse de composantes principales (PCA) et par analyse multivariée (MCR-ALS) afin de distinguer les différentes espèces formées au cours de la sulfuration. Les résultats de la méthode PCA ont été présentés dans la section précédente (voir Figures 4-26 et 4-27) et nous indiquent que le nombre de composante à considérer au minimum pour ce système est de 3.

Les spectres XAS au seuil K du cobalt des trois composantes obtenues par l'analyse multivariée avec l'évolution des trois profils de concentrations, sont tous deux présentés dans la Figure 4-26.

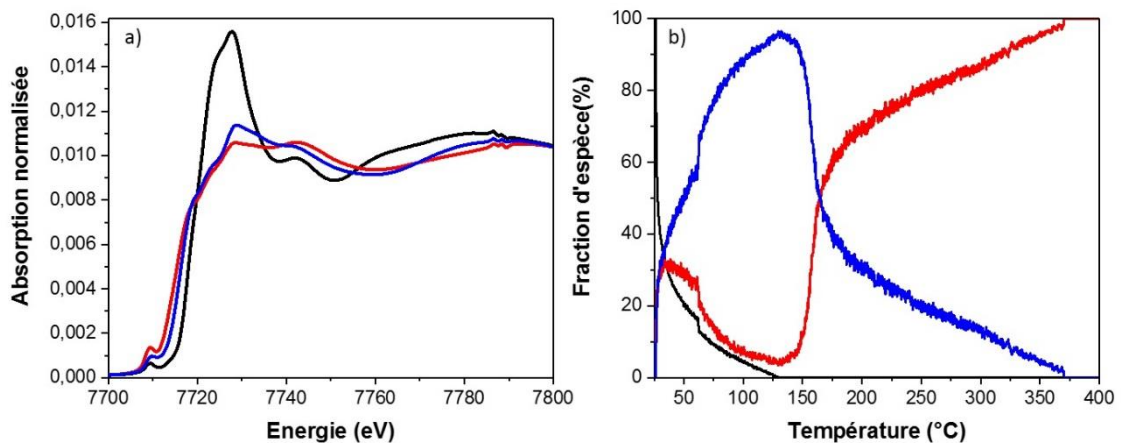


Figure 4-26 : a) Spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de l'échantillon CoEn, b) profil de concentration correspondant avec l'évolution des différentes espèces. Noir : composante 1, rouge : composante 2, bleu : composante 3.

La première composante correspond à l'oxyde de départ. Les spectres des deuxième et troisième composantes, présentent tous les deux un résidu de la raie blanche (voir Figure 4-27.b

et c) qui semble indiquer une quantité résiduelle d'oxyde. Le spectre de la troisième composante est comparable au dernier spectre de la rampe à 400°C. Quant au spectre de la composante 2, il est superposable au spectre expérimental de 150°C.

Les composantes sulfures obtenues par l'analyse multivariée sont comparées aux deux composés de référence (voir la Figure 4-27, CoS_2 et Co_9S_8 , enregistrés sur la ligne de lumière ROCK). Le spectre de la composante 3 présente un prépic identique à celui de Co_9S_8 mais au-delà du seuil d'absorption, les deux spectres sont différents dû à la présence d'aluminate cobalt. C'est le cas également pour la comparaison de la composante 2 au sulfure de cobalt CoS_2 . Ainsi, les spectres de ces deux composantes obtenues par l'analyse multivariée montrent la présence d'un oxyde résiduel tout au long de la sulfuration. En effet, comme nous l'avons discuté au paragraphe 4.3.3, les spectres HERPFD XAS sélectives au ligand oxygène montre que l'oxyde résiduel est de l'aluminate de cobalt. La quantité de ce dernier étant constante au cours de la sulfuration, indiquant donc que l'aluminate de cobalt est réfractaire à la sulfuration. Ceci laisse penser que l'aluminate de cobalt s'est formé avant la sulfuration à l'étape de calcination du catalyseur, comme le montre également la caractérisation *ex situ* des catalyseurs oxydes par spectroscopie XPS (paragraphe 3.1).

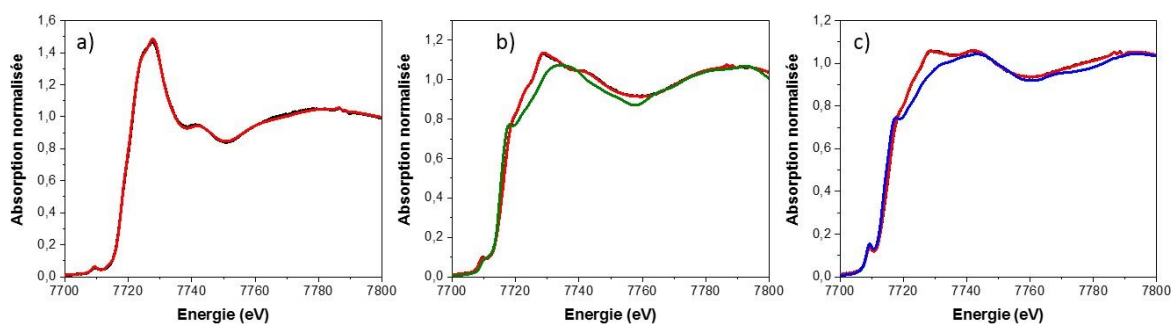


Figure 4-27 : Comparaison des composantes (noir) avec les spectres expérimentaux et les spectres des composés de références : a) composante 1 et spectre à 28°C (rouge), b) composante 2, spectre à 150°C et CoS_2 (vert). c) composante 3, spectre à 400°C (rouge) et Co_9S_8 (bleu).

L'approche chimiométrique utilisée ici ne permet pas donc d'extraire le spectre pur de la phase aluminate de cobalt car la concentration de ce dernier est constante au cours du temps. Autrement dit les spectres correspondants à la phase aluminate de cobalt ne vont pas montrer de variance au cours du temps et ne pourront pas donc être extraits par méthodes chimiométriques. Soulignons que si on refait l'analyse multivariée en incluant au départ quatre composantes principales au lieu de trois (le résultat est présenté dans la Figure 4-28), les spectres sulfures extraits restent contaminés par l'aluminate de cobalt. On peut remarquer également que les spectres des composantes 3 et 4 sont très similaires. L'allure très bruitée des

profils de concentration des composantes 3 et 4 est également très caractéristique de l'ajout d'une composante surnuméraire. D'un spectre expérimental à l'autre, le logiciel « oscille » entre les deux composantes. Il n'est donc pas possible d'insérer une quatrième composante dans ce jeu de données expérimentales.

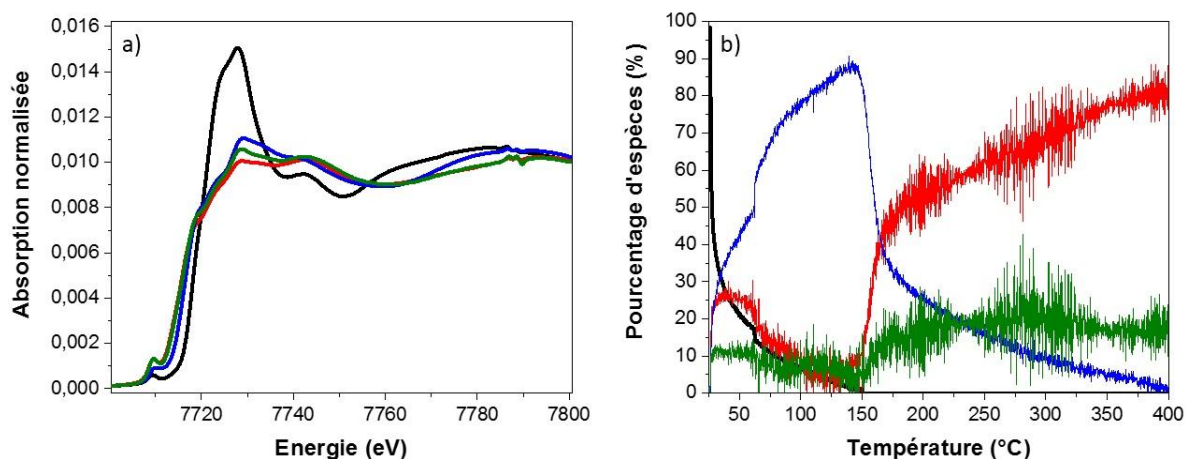


Figure 4-28 : a) Spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration de l'échantillon CoEn, b) profil de concentration correspondant avec l'évolution des différentes espèces. Noir : composante 1, rouge : composante 2, bleu : composante 3, verte : composante 4.

4.4.3 Sulfuration *in situ* du catalyseur CoMoEn_0v4 : rampe de sulfuration à 1°C/min

Les spectres Quick-XAS du catalyseur CoMoEn_0v4 au seuil K du cobalt issus de la rampe, avec une montée en température de 1°C /min jusqu'à 400°C, sont présentés dans la Figure 4-29. On observe une forte diminution de la raie blanche, avec l'apparition de l'espèce sulfure formée à la fin de la rampe comme observé lors de la sulfuration *in situ* suivie en HERPFD XAS.

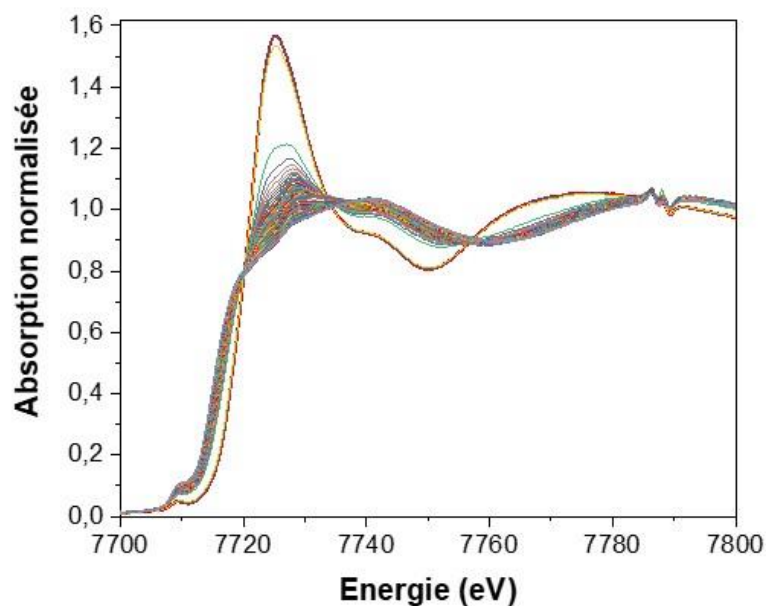


Figure 4-29 : Spectres Quick-XAS expérimentaux au seuil K du cobalt lors de la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4, rampe à 1°C/min.

Le nombre de composantes à considérer dans l'analyse multivariée a d'abord été déterminé par analyse de composantes principales. La Figure 4-30 montre les évolutions des six premières composantes avec la contribution de leurs valeurs propres respectives. Au vu de l'allure du graphe « scree plot » présenté dans la Figure 4-31, la rupture de pente se situe au nombre de composantes égal à 3 ou à 4. De plus, nous observons, dans la Figure 4-30, que la quatrième composante commence à être bruitée, par rapport à l'évolution des trois premières composantes. Nous choisissons donc d'inclure 3 composantes dans le calcul MCR-ALS.

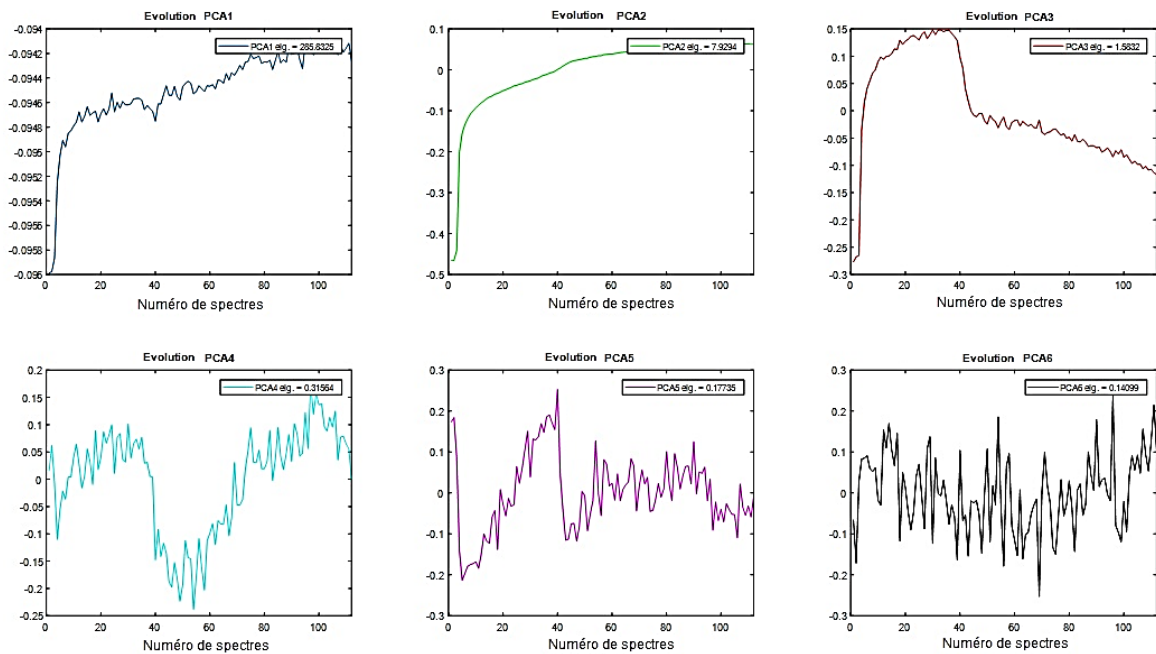


Figure 4-30 : Evolution des six premières composantes au cours de la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min. La contribution respective des valeurs propres de chaque composante est de : 285,832 pour la première composante (PCA 1), 7,929 pour la deuxième composante (PCA 2), 1,583 pour la troisième composante (PCA 3), 0,315 pour la quatrième composante (PCA 4), 0,177 pour la cinquième composante (PCA 5), et 0,141 pour la sixième composante (PCA 6).

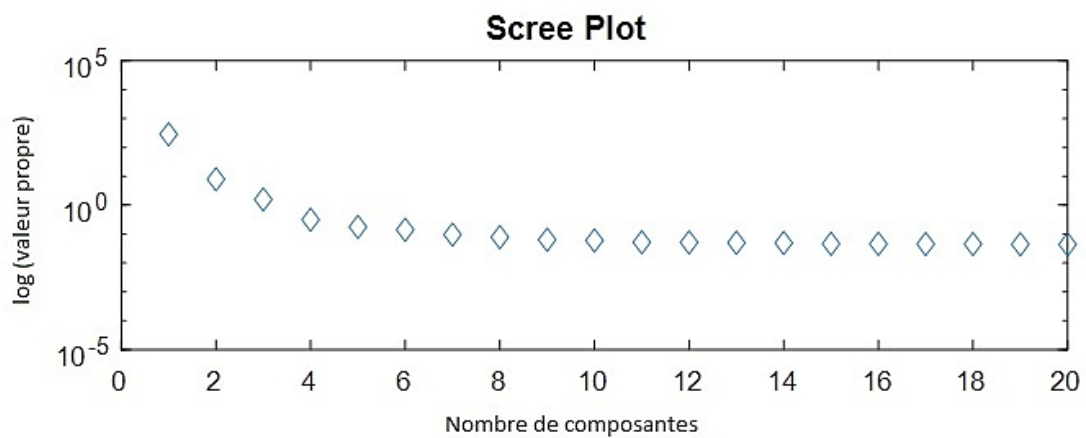


Figure 4-31 : Scree plot des valeurs propres en échelle logarithmique des composantes déterminées par PCA pour la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4, rampe à 1°C/min.

La Figure 4-32 représente les spectres des trois composantes obtenues par analyse multivariée, ainsi que le profil de concentration des différentes espèces.

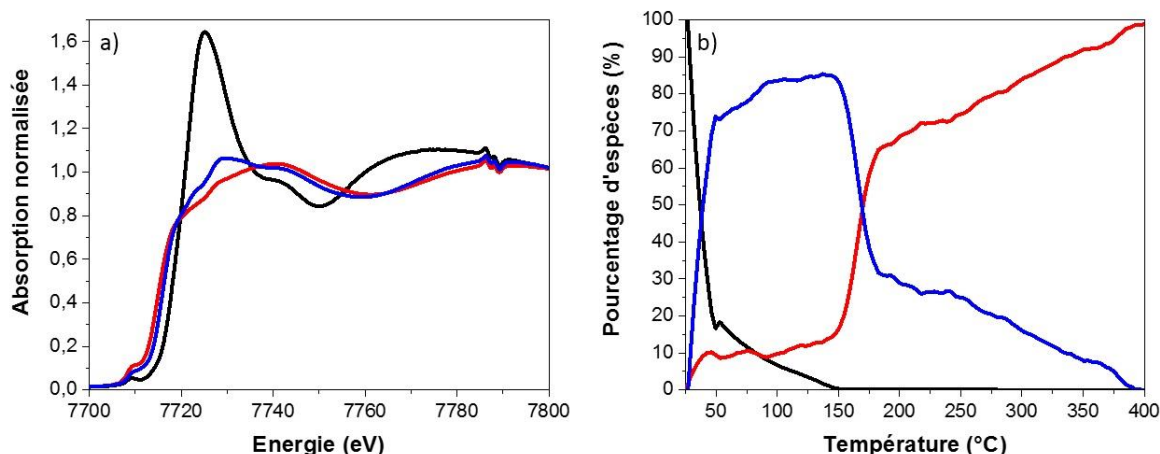


Figure 4-32 : a) Spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4, rampe 1°C/min, b) profil de concentration correspondant avec l'évolution des différentes espèces. Noir : composante 1, rouge : composante 2, bleu : composante 3.

Le spectre de la première composante correspond au spectre de l'oxyde de départ (voir Figure 4-33.a). Le spectre de la deuxième composante correspond au spectre expérimental à 150°C. Le spectre de cette dernière a été comparée au spectre de CoS_2 (voir Figure 4-33.b). Un résidu oxyde est visible sur le spectre de ce premier intermédiaire, comme observé précédemment pour la sulfuration du composé de référence CoEn. La dernière composante (le spectre de la phase CoMoS) correspond au dernier spectre de la rampe de la sulfuration. Nous avons comparé ce dernier spectre au spectre du composé Co_9S_8 . Bien que non superposables (voir Figure 4-33.c), ces deux spectres présentent des signatures très similaires. Ce résultat confirme le résultat obtenu en HERPFD XAS sélective au ligand pour la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4, et que sur la base des calculs DFT, ceci peut s'expliquer par la symétrie tétraédrique du Cobalt dans les deux systèmes en fin de sulfuration. Toutefois, cette analyse multivariée avec trois composantes ne nous permet pas de trancher quant à la présence de Co_9S_8 , en plus de la phase CoMoS en fin de sulfuration. Finalement, cette analyse multivariée avec trois composantes ne nous a pas permis d'extraire les spectres purs des différentes composantes et un résidu oxyde est visible sur les spectres sulfures.

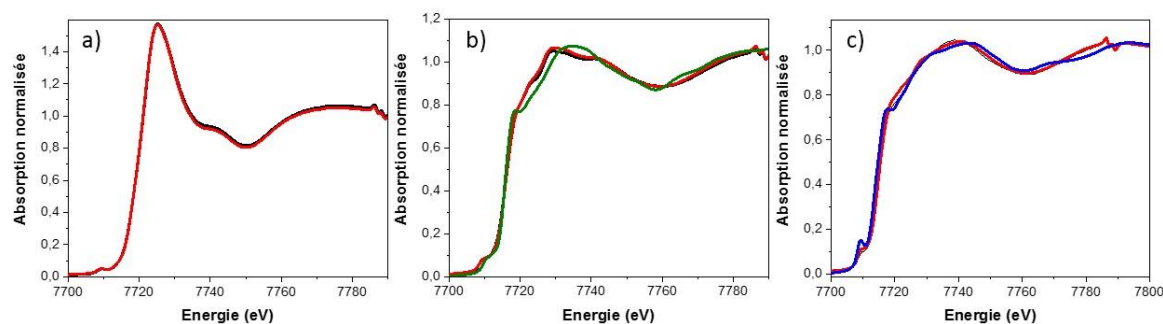


Figure 4-33 : Comparaison des composantes (noir) avec les spectres expérimentaux et les spectres des composés de références : a) composante 1 et spectre à 28°C (rouge), b) composante 2, spectre à 150°C et CoS_2 (vert), c) composante 3, spectre à 400°C (rouge) et Co_9S_8 (bleu).

Afin de vérifier s'il est possible de s'affranchir de la contribution d'oxyde dans les spectres des composantes et de discriminer le Co_9S_8 de la phase CoMoS , nous avons refait le calcul en incluant cette fois ci quatre composantes. Les spectres des quatre composantes sont présentés dans la Figure 4-34 avec leurs profils de concentration respectifs.

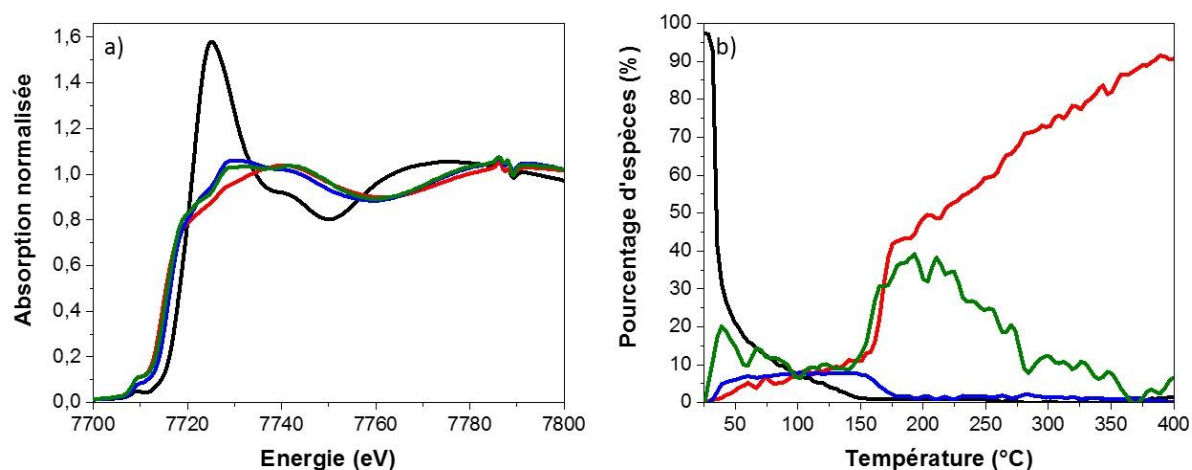


Figure 4-34 : a) Spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour la sulfuration du catalyseur CoMoEn_{0v4} , rampe 1°C/min, b) profil de concentration correspondant avec l'évolution des différentes espèces. Noir : composante 1, bleu : composante 2, vert : composante 3, rouge : composante 4.

Nous remarquons que les spectres des composantes 1,2 et 4 obtenues sont identiques au calcul précédent (qui a été réalisé uniquement avec trois composantes, voir Figure 4-35.a, b et c). Le spectre de la troisième composante (bleu) est très similaire à celui de la deuxième (vert) (voir Figure 4-35.c). De plus, le profil de concentration est erroné, puisque la concentration de la phase CoMoS , des deux intermédiaires réactionnels et de la phase oxyde est la même entre la température ambiante et 150°C. Ce qui suppose que la formation du CoMoS se fait à basse température et que la formation de CoS_2 et de Co_9S_8 se fait également même temps. En conclusion le calcul avec quatre composantes est erroné et uniquement trois composantes principales doivent être utilisés pour traiter les spectres XAS de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_{0v4} à 1°C/min. Toutefois, même si trois composantes semblent être le

nombre exact pour traiter ces données, ceci n'implique pas qu'il y a que trois espèces, nous savons déjà qu'une composante manque : l'aluminate de cobalt. Donc pour augmenter la variabilité du système, nous avons décidé d'introduire un deuxième jeu de données. Cette introduction de nouveau jeu de données va s'effectuer de deux manières : concaténation de la matrice des jeux de données du catalyseur CoMoEn_0v4 avec CoEn et concaténation de la matrice des jeux de données du catalyseur CoMoEn_0v4 pour deux rampes de sulfuration une avec une montée en température à 1°C/min et la seconde avec une montée en température de 3°C/min. Les séries de spectres ont été concaténées l'une après l'autre.

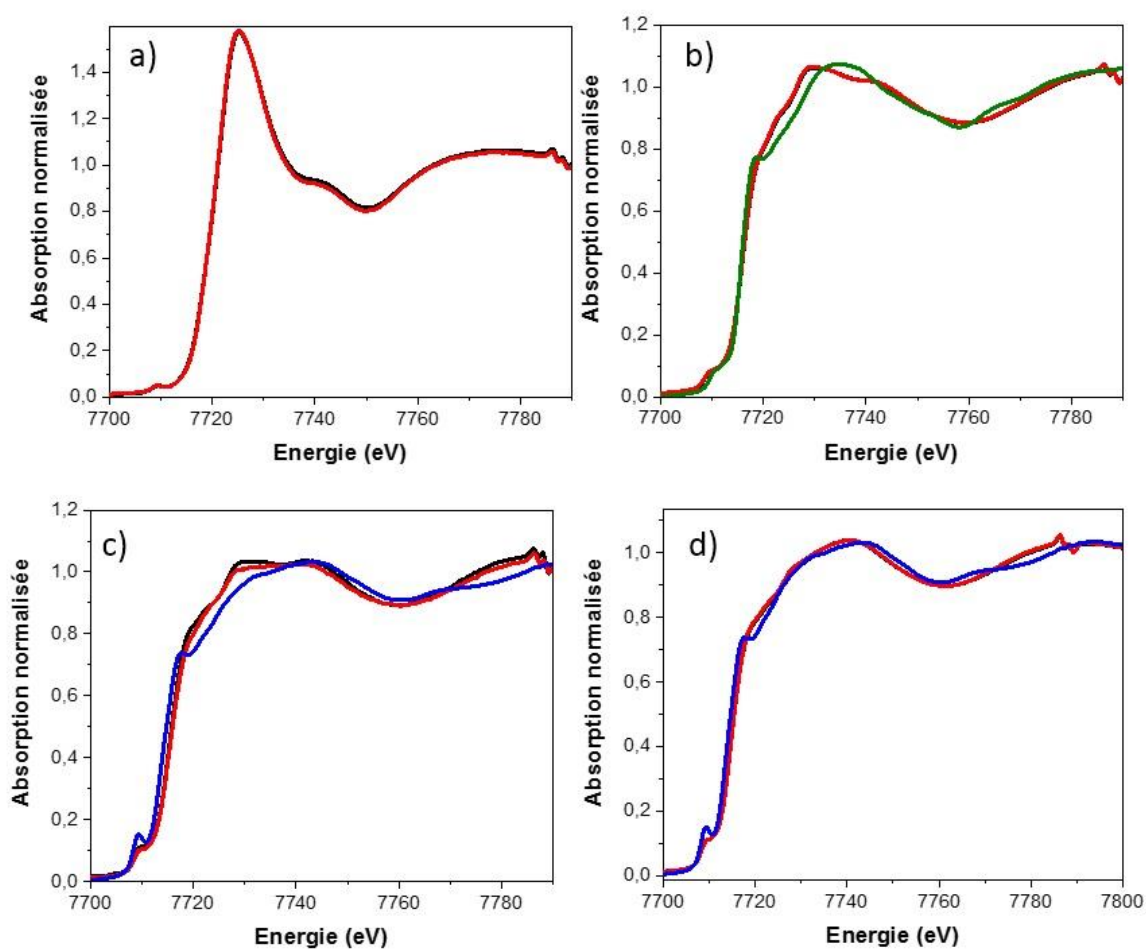


Figure 4-35 : Comparaison des composantes (noir) avec les spectres expérimentaux et les spectres des composés de références : a) composante 1 et spectre à 28°C (rouge), b) composante 2, spectre à 150°C et CoS₂ (vert), c) composante 3, spectre à 180°C (rouge) et Co₉S₈ (bleu), d) composante 4, spectre à 400°C (rouge) et Co₉S₈ (bleu).

4.4.4 Concaténation des deux jeux de données

Cette méthode consiste à concaténer deux matrices de données distinctes. Nous avons concaténé à la matrice initiale de la rampe de sulfuration à **1°C/min** du catalyseur CoMoEn_0v4, les spectres de la rampe de sulfuration de l'échantillon CoEn à partir de 150°C pour s'affranchir de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 présent au départ.

Finalement nous avons concaténé les données issues des deux rampes de sulfuration à **1°C/min** et à **3°C/min** du catalyseur CoMoEn_0v4. Les résultats sont présentés dans les sections suivantes.

4.4.5 CoMoEn_0v4 : concaténation avec la rampe de sulfuration de CoEn

La Figure 4-36 montre la suite de spectres obtenues lors de la concaténation de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec les spectres de la rampe de sulfuration de l'échantillon CoEn à partir de 150°C.

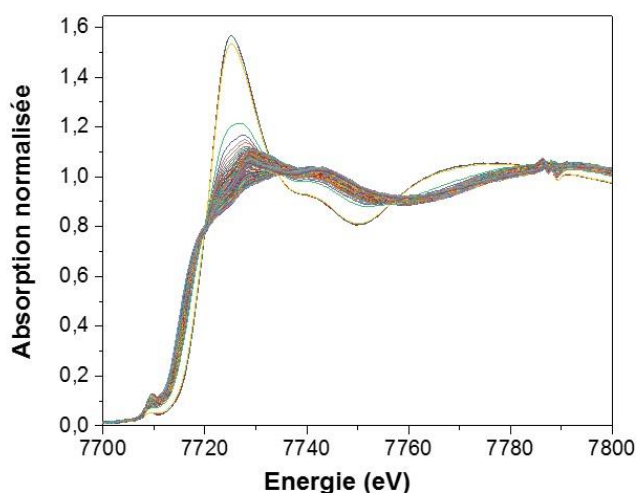


Figure 4-36 : Spectres Quick-XAS expérimentaux au seuil K du cobalt lors de la sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4, rampe à 1°C/min, concaténés avec les spectres de la rampe de sulfuration de l'échantillon CoEn à partir de 150°C.

Le résultat de l'analyse de composantes principales de la matrice de la rampe de sulfuration à 1°C/min du catalyseur CoMoEn_0v4 concaténée avec la rampe de sulfuration du CoEn (spectres à partir de 150°C, afin d'exclure les données contenant l'oxyde de départ) est présenté au travers de l'évolution des six premières composantes avec la contribution de leurs valeurs propres respectives (voir Figure 4-37) et du graphe « scree plot » (voir Figure 4-38). Le nombre

de composante à prendre en compte dans le calcul est de 4. En effet, nous pouvons remarquer que la cinquième composante est très bruitée, par rapport à l'évolution des quatre premières composantes.

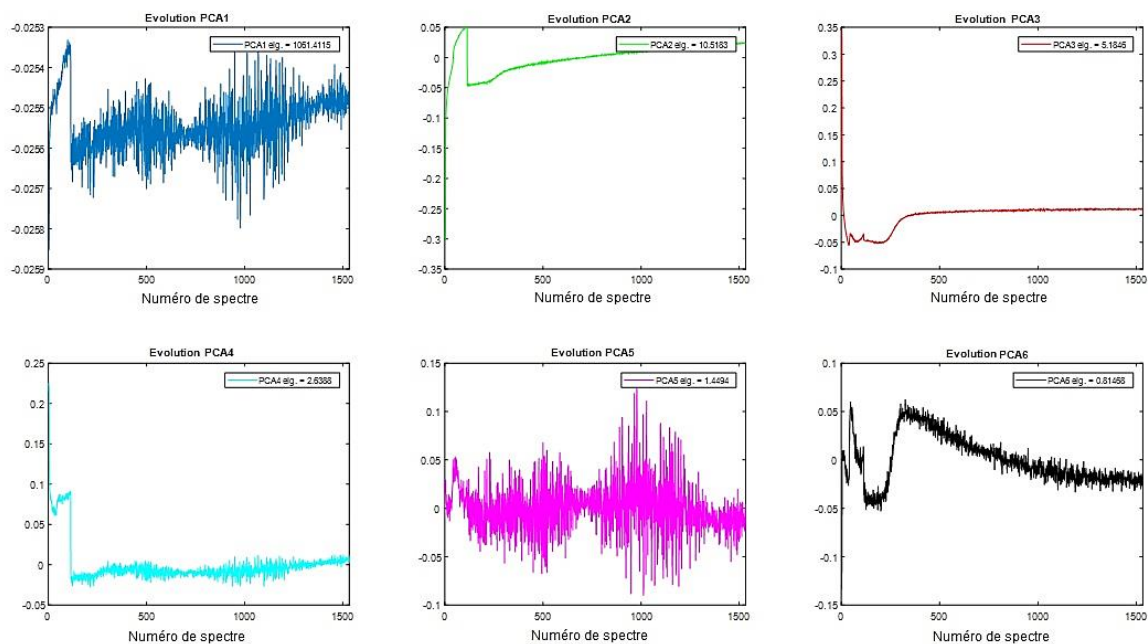


Figure 4-37 : Evolution des six premières composantes lors de la concaténation des données de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec celles du CoEn. La contribution respective des valeurs propres de chaque composante est de : 1051,41 pour la première composante (PCA 1), 10,52 pour la deuxième composante (PCA 2), 5,18 pour la troisième composante (PCA 3), 2,63 pour la quatrième composante (PCA 4), 1,45 pour la cinquième composante (PCA 5), et 0,81 pour la sixième composante (PCA 6).

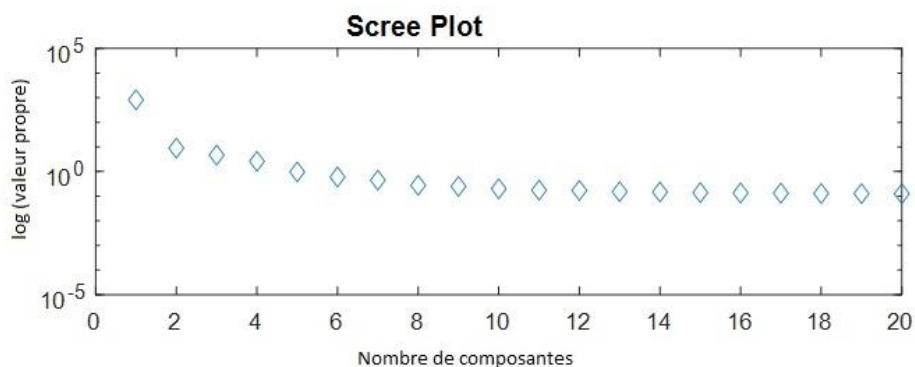


Figure 4-38 : Scree plot des valeurs propres en échelle logarithmique des composantes déterminées par PCA pour la concaténation des données de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec celles du CoEn.

La Figure 4-39 représente les spectres des quatre composantes obtenues ainsi que le profil de concentration des différentes espèces.

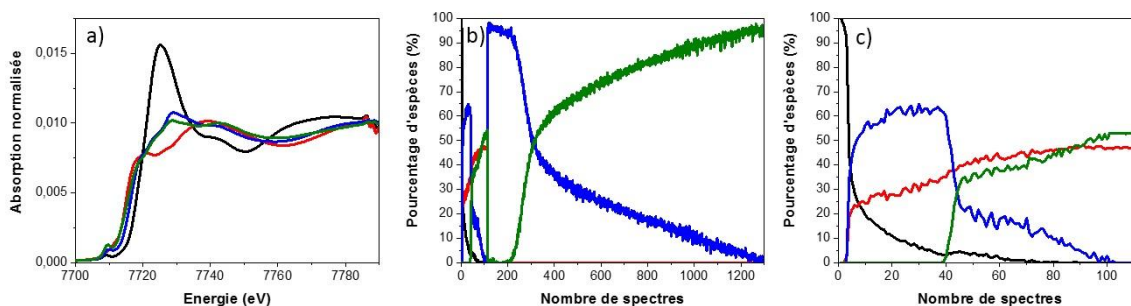


Figure 4-39 : a) Spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour concaténation des données de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec celles du CoEn, b) profil de concentration correspondant avec l'évolution des différentes espèces. Noir : composante 1, bleu : composante 2, vert : composante 3, rouge : composante 4, c) Zoom sur le profil de concentration pour les 110 premiers spectres.

Un examen des spectres obtenus par MCR ALS montre maintenant un nouveau spectre « spectre rouge sur la Figure 4-39.a ». Cette structure spectrale n'a pas été observé jusqu'à maintenant dans nos traitement chimiométrique. Même si ce résultat semble être encourageant, il soulève beaucoup de questions. Tout d'abord, si on examine le profil de concentration (aussi bien pour le catalyseur sur la Figure 4-39.c et pour l'échantillon CoEn sur la Figure 4-39.b), on constate que le spectre bleu correspondant à la phase CoS_2 montre toujours la présence de la phase aluminat de cobalt (voir Figure 4-40.a). Le spectre vert est celui de la phase Co_9S_8 plus l'aluminat de cobalt (voir Figure 4-40.b). Donc on n'a pas pu séparer la phase oxyde de la phase sulfure et ces deux composantes demeurent des composantes non pures. Deuxièmement, même si cette méthode semble séparer la phase CoMoS de la phase Co_9S_8 , puis que à la fin de la sulfuration du CoMoEn_0v4, on obtient une phase mixte (voir Figure 4-39.c, courbe rouge et verte), composé de la phase CoMoS et de la phase Co_9S_8 , l'examen du profil de concentration du spectre rouge « donc celui supposé de la phase CoMoS » montre que ce dernier se forme à basse température avant donc la formation de la phase MoS_2 , ce qui semble difficilement justifiable.

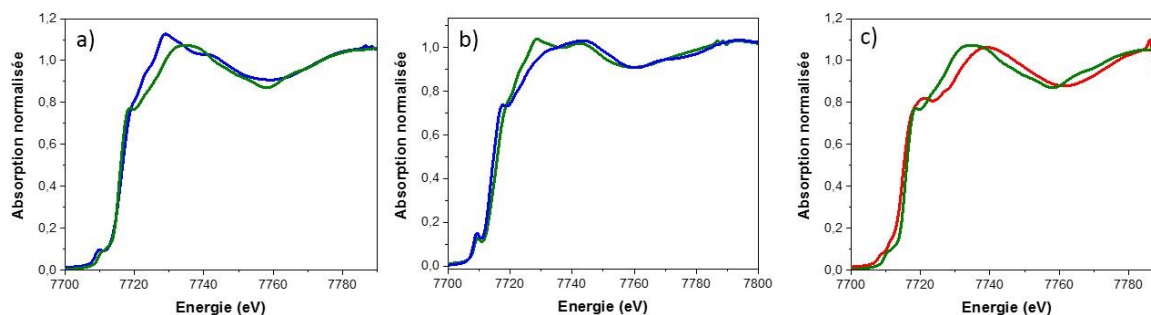


Figure 4-40 : Comparaison des spectres des composantes avec CoS_2 (vert) et Co_9S_8 (bleu) : a) composante 2 (bleu), b) composante 3 (vert) et c) composante 4 (rouge).

Ainsi, la concaténation des jeux de données du CoMoEn_0v4 et du CoEn ne semble pas être la bonne méthode au vu des résultats étonnants obtenus. L'espèce finale obtenue à la fin de la sulfuration du CoMoEn_0v4 est une phase mixte, composée de la phase CoMoS et de la phase Co₉S₈ venant des données de la sulfuration de l'échantillon CoEn. Or, la spéciation du cobalt ainsi que les formes des sulfures de cobalt présentes lors de la sulfuration dans l'échantillon CoEn sont différentes que celle de la forme CoMoEn_0v4. Bien que les deux échantillons forment l'espèce CoS₂, la formation de CoMoS n'est pas commune aux deux systèmes. En concaténant les données de la sulfuration de l'échantillon CoEn avec celle du catalyseur CoMoEn_0v4, on a probablement tendance à augmenter artificiellement le poids de la phase Co₉S₈ dans les données du catalyseur CoMo. D'un point de vue chimique, les deux systèmes sont différents et il n'est pas du tout évident que les deux systèmes passent par les mêmes intermédiaires. Il semble plus pertinent de concaténer des jeux de données provenant d'un même système chimique à savoir concaténation des deux rampes de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 3°C/min et 1°C/min. Les différentes températures de rampe seront peut-être à même d'introduire une variance dans les données nous permettant de résoudre ce problème de nombre de composantes.

4.4.6 CoMoEn_0v4 : concaténation des deux rampes de sulfuration 1°C/min et 3°C/min

Le résultat de l'analyse de composantes principales de la matrice de la rampe de sulfuration à 1°C/min du catalyseur CoMoEn_0v4 concaténée avec la rampe de sulfuration à 3°C/min est présenté au travers de l'évolution des six premières composantes avec la contribution de leurs valeurs propres respectives (voir Figure 4-41) et du graphe « scree plot » (voir Figure 4-42). Le nombre de composante à prendre en compte dans le calcul est de 4. En effet, nous pouvons remarquer que la cinquième composante commence à être bruitée, par rapport à l'évolution des quatre premières composantes.

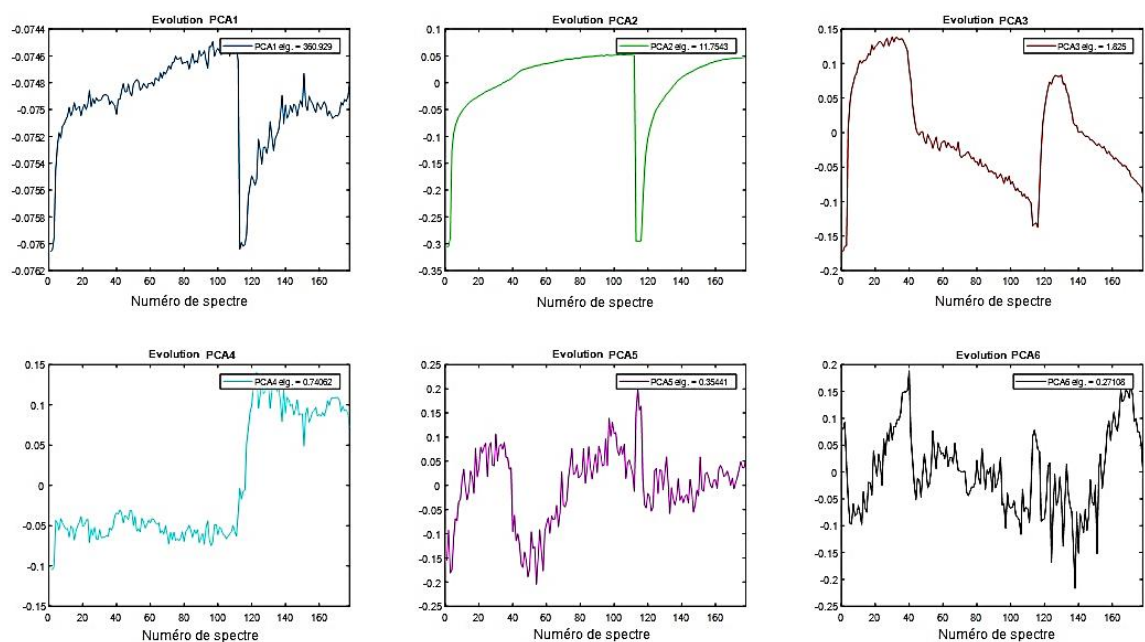


Figure 4-41 : Evolution des six premières composantes lors de la concaténation des données de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec celles de la rampe à 3°C/min. La contribution respective des valeurs propres de chaque composante est de : 360,929 pour la première composante (PCA 1), 11,754 pour la deuxième composante (PCA 2), 1,825 pour la troisième composante (PCA 3), 0,741 pour la quatrième composante (PCA 4), 0,354 pour la cinquième composante (PCA 5), et 0,271 pour la sixième composante (PCA 6).

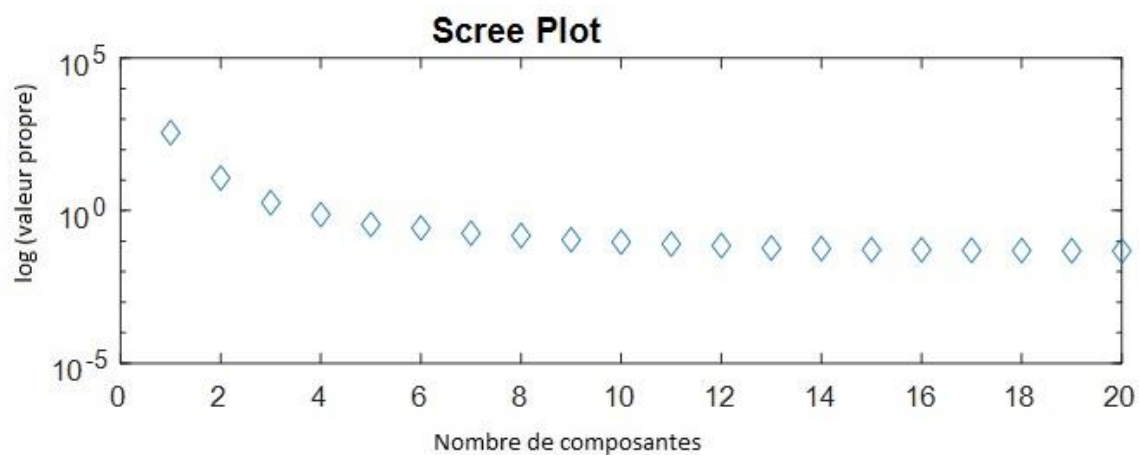


Figure 4-42 : Scree plot des valeurs propres en échelle logarithmique des composantes déterminées par PCA pour la concaténation des données de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec celles de la rampe à 3°C/min.

La Figure 4-43 représente les spectres des quatre composantes obtenues ainsi que le profil de concentration des différentes espèces.

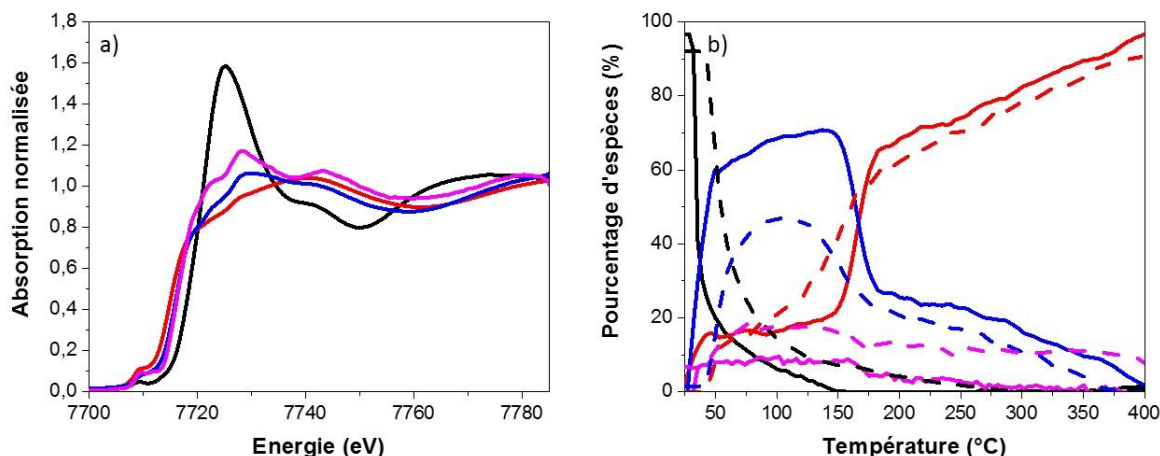


Figure 4-43 : a) Spectres Quick-XAS au seuil K du cobalt des composantes obtenues par MCR-ALS pour concaténation des données de la rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 à 1°C/min avec celles de la rampe à 3°C/min, b) profil de concentration correspondant avec l'évolution des différentes espèces. Noir : composante 1, rouge : composante 2, bleu : composante 3, rose : composante 4, lisse : rampe à 1°C/min, pointillés : rampe à 3°C/min.

Cette nouvelle analyse multivariée avec les deux matrices concaténées montre que nous obtenons la même espèce finale que pour le traitement à une seule rampe de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 (phase CoMoS). Cependant, cette concaténation de deux rampes de sulfuration à 1°C/min et 3°C/min montre un élément nouveau : le spectre de la quatrième composante fait apparaître une espèce constante au cours de la sulfuration. Ce spectre est comparable à celui de l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 (voir Figure 4-44.d), malgré le fait que l'intensité de la raie blanche et ceux des épaulements ne soient pas totalement reproduits. Ces différences observées sur les spectres et présentés dans la Figure 4-44, peuvent provenir du fait que le spectre de la quatrième composante représentant l'aluminate de cobalt ne va pas forcément correspondre au spectre de référence de CoAl_2O_4 qui est un composé massique. Toutefois, le spectre de l'intermédiaire sulfure (spectre bleu) n'est pas pur et représente une contribution d'oxyde de cobalt. Ainsi avec cette nouvelle concaténation et bien qu'on puisse extraire le spectre de la composante aluminate de cobalt, les spectres sulfures obtenus ne sont pas purs.

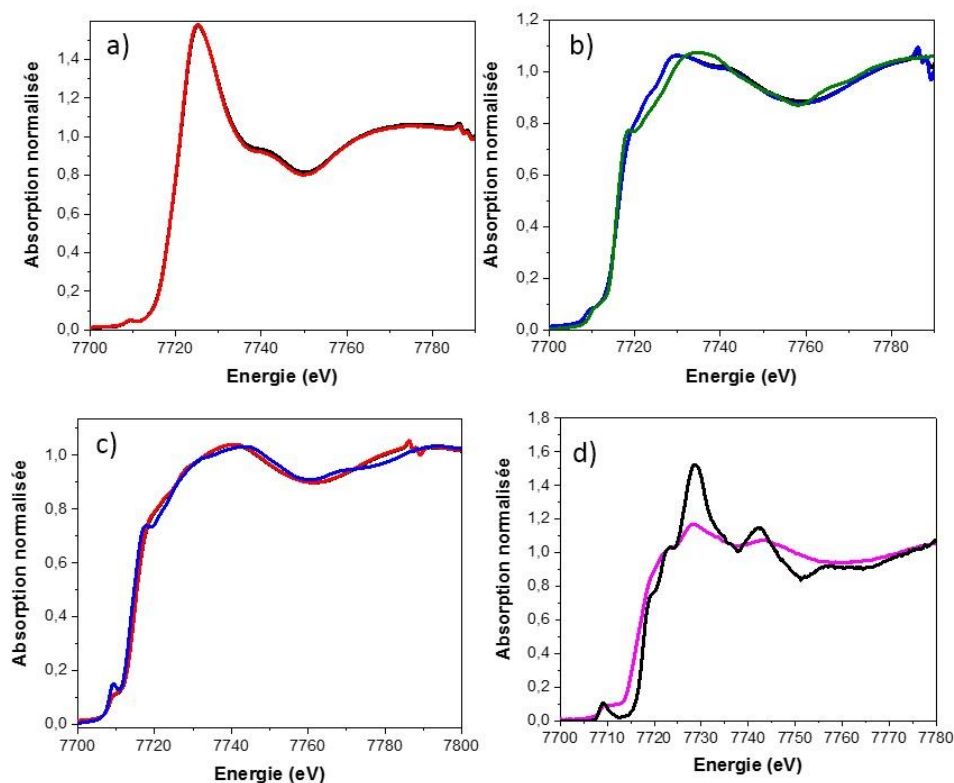


Figure 4-44 : Comparaison des composantes avec les spectres expérimentaux et les spectres des composés de références : a) composante 1 (noir) et spectre à 28°C (rouge), b) composante 2 (bleu), spectre à 150°C et CoS₂ (vert), c) composante 3, spectre à 400°C (rouge) et Co₉S₈ (bleu), d) Composante 4 (rose) avec le spectre expérimental de CoAl₂O₄ (noir) au seuil K du Cobalt mesuré sur la ligne GALAXIES.

Finalement, les profils de concentration obtenus via cette nouvelle concaténation sont cohérents et ne montrent pas la formation d'une phase CoMoS à basse température, comme le cas de la concaténation des jeux de données des rampes de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 avec le composé de référence CoEn. Ainsi, il semble que l'utilisation de jeux de données d'un même système chimique sont nécessaires pour i) augmenter la variabilité du système et ii) obtenir des résultats chimiquement valables. Ces profils de concentration sont également en accord avec les résultats obtenus par HERPFD XAS c-à-d, formation du CoS₂ puis de la phase « CoMoS », alors que la concentration de l'espèce aluminate de cobalt demeure constante pour la rampe à 1°C/min. Cette analyse multivariée ne montre pas la présence du composé Co₉S₈ laissant penser que ce dernier ne se forme pas lors de la sulfuration du catalyseur. Toutefois, l'absence de cette composante ne constitue pas une preuve directe de la non formation du Co₉S₈, vu les limites montrées par la méthode chimiométrique utilisée dans le cadre de ce travail : composantes sulfures qui ne correspondent pas à de spectres sulfures purs, observation de l'aluminate de cobalt seulement si on augmente la variabilité du système. La spectroscopie HERPFD XAS sélective au ligand permet quant à elle, d'obtenir les spectres purs hautement résolus des phases sulfures et oxydes, mais ne permet de séparer deux espèces

sulfures (ou deux espèces oxydes de même valence). Néanmoins et comme nous l'avons discuté plus haut dans le manuscrit, la résolution spectrale obtenue par la spectroscopie HERPFD XAS nous permet une comparaison plus fine des spectres expérimentaux aux spectres théoriques pour affiner la localisation du Cobalt dans la phase CoMoS.

Pour essayer d'affiner les résultats obtenus par spectroscopie XAS et voir s'il est possible d'obtenir une caractérisation plus fine de la structure électronique et géométrique de la phase CoMoS, nous allons caractériser par spectroscopie RIXS 1s2p en mode *in situ* au seuil K du Cobalt le catalyseur CoMoEn_0v4. Ceci va faire le sujet de la section suivante.

4.5 RIXS 1s2p *in situ* au seuil K du Co du catalyseur CoMoEn_0v4

4.5.1 Catalyseur oxyde

Les cartes RIXS 1s2p en énergie de transfert du catalyseur oxyde respectivement au seuil L₃ et au seuil L₂ du cobalt sont présentées dans la Figure 4-45. Au seuil L₃ du cobalt, l'aspect de la tâche centrale localisée à 7709,5 eV ressemble à celui du nitrate de cobalt (voir chapitre 3, paragraphe 2.1.5). La coordinence et le degré d'oxydation du cobalt sont également confirmés par le calcul multiplet de la carte RIXS 1s2p de l'ion Co²⁺ en symétrie octaédrique (voir Figure 4-46). Les paramètres utilisés pour le calcul multiplet ont été ceux du nitrate de cobalt, qui ont été exposés dans le chapitre 3 (voir paragraphe 2.1.6). Les spectres RIXS expérimentaux issus des coupes verticales à 7708,5 et 7709,5 eV présentent une structure de type doublet avec une inversion d'intensité de celui-ci sur le spectre RIXS expérimental issu de la coupe verticale à 7710,5 eV. Cette tendance d'évolution, reproduite par le calcul, a déjà été observée pour le nitrate de cobalt. Le degré d'oxydation +II du cobalt, ainsi que la symétrie octaédrique du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde ont donc été confirmés par spectroscopie RIXS 1s2p.

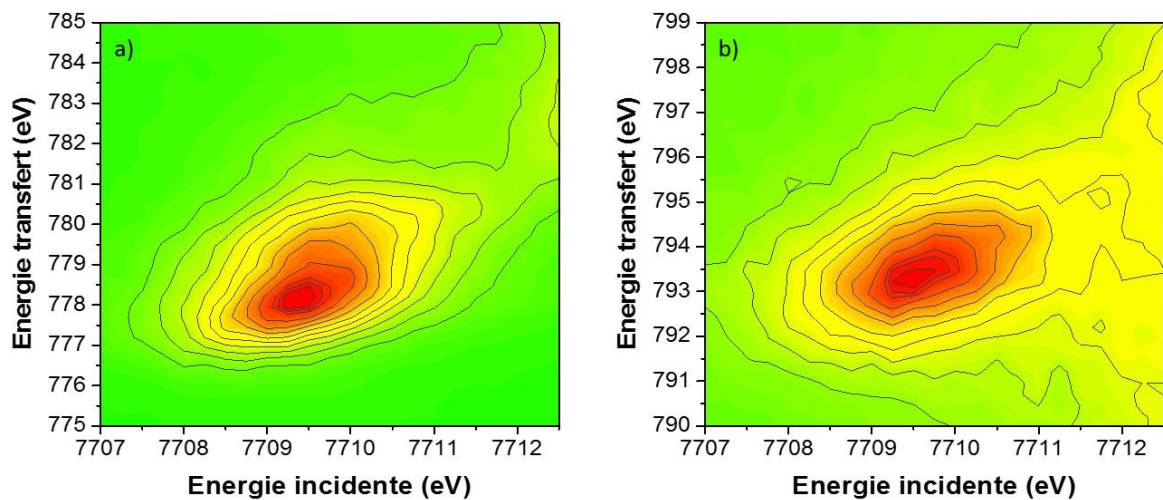


Figure 4-45 : Cartes RIXS 1s2p expérimentales en énergie de transfert du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde : a) seuil L₃ du cobalt, b) seuil L₂ du cobalt.

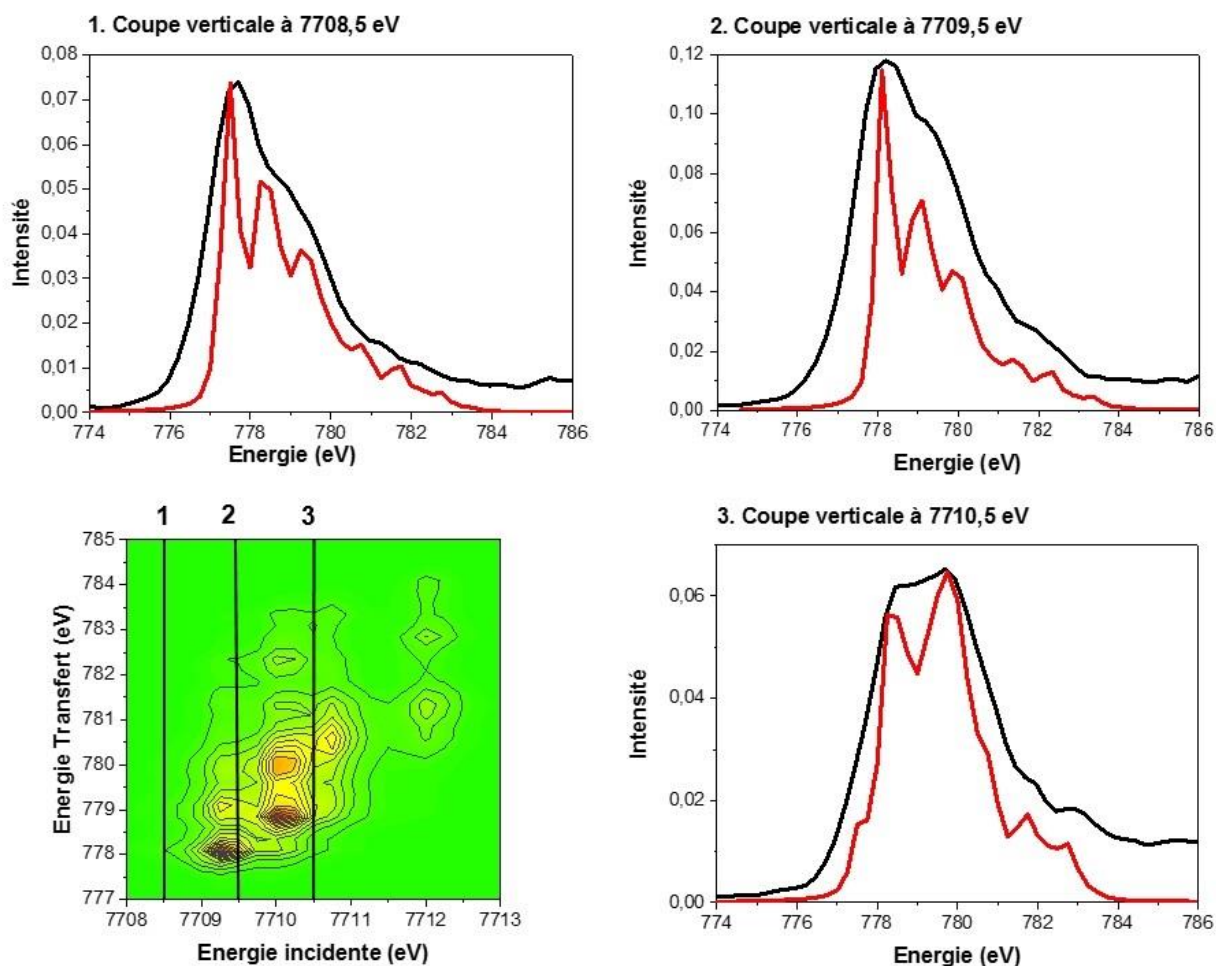


Figure 4-46 : Comparaison des coupes verticales venant du calcul de la carte RIXS de l'ion Co²⁺ en symétrie octaédrique (rouge) avec les coupes verticales expérimentales du catalyseur CoMoEn_0v4 oxyde (noir) respectivement à 7708,5 eV, 7709,5 eV et 7710,5 eV (région du seuil L₃ du cobalt).

4.5.2 Catalyseur sulfuré : Données expérimentales

La sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 a été suivie *in situ* par spectroscopie RIXS 1s2p. Une carte RIXS 1s2p du catalyseur CoMoEn_0v4 a ainsi pu être enregistrée en fin de rampe de sulfuration à 400°C sous flux de H₂/H₂S. La Figure 4-47 présente les cartes RIXS 1s2p expérimentales en fonction de l'énergie incidente et de l'énergie de transfert (aux énergies des seuil L₃ et au seuil L₂ du Cobalt) du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous flux de H₂/H₂S, du cobalt. Vers les hautes valeurs des énergies incidentes, des excitations résonantes le long de la diagonale provenant du continuum sont observées. Notons aussi que la forme de la résonance pour des faibles énergies incidentes apparaît également le long de la diagonale avec un élargissement dans les directions verticales et horizontales, en raison de la durée de vie des trous de cœur 1s et 2p respectivement. On n'observe pas d'autres asymétries, provenant d'une structure multiplet, comme le montre le tracé des coupes à énergie incidente constante (voir Figure 4-48). En effet à l'énergie du seuil L₃ du cobalt, les spectres RIXS sont composés d'un pic très fin qui se décale vers les hautes énergies, suivi d'un épaulement qui devient intense lorsque l'on réalise la coupe à des valeurs d'énergies incidentes croissantes (voir Figure 4-48). Cette même tendance a été observée sur les coupes RIXS verticales expérimentales du composé LaCoO₃.

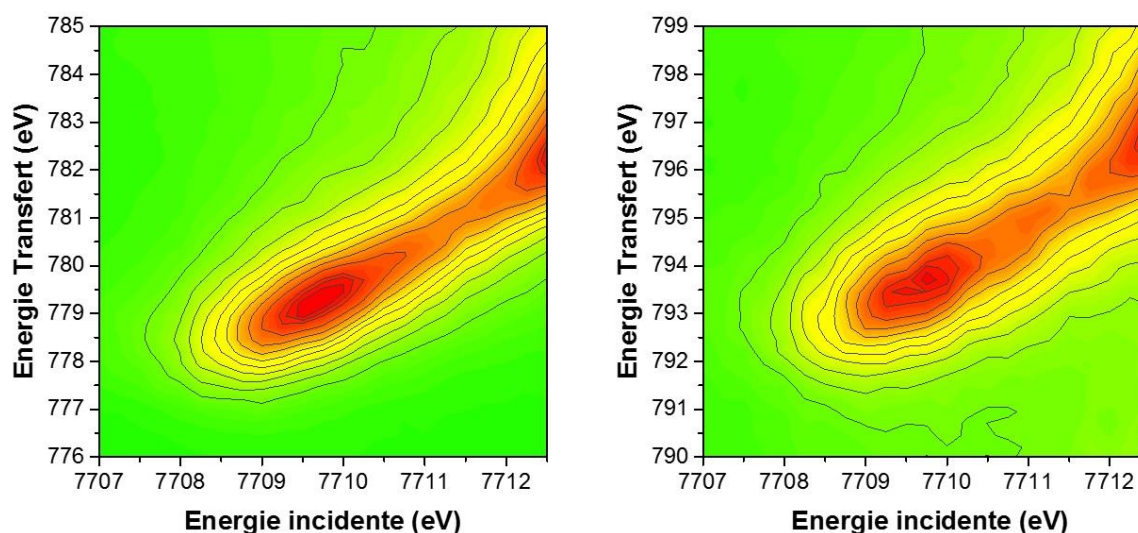


Figure 4-47 : Cartes RIXS 1s2p expérimentales en énergie de transfert du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C au seuil L₃ du cobalt (gauche) et au seuil L₂ du cobalt (droite).

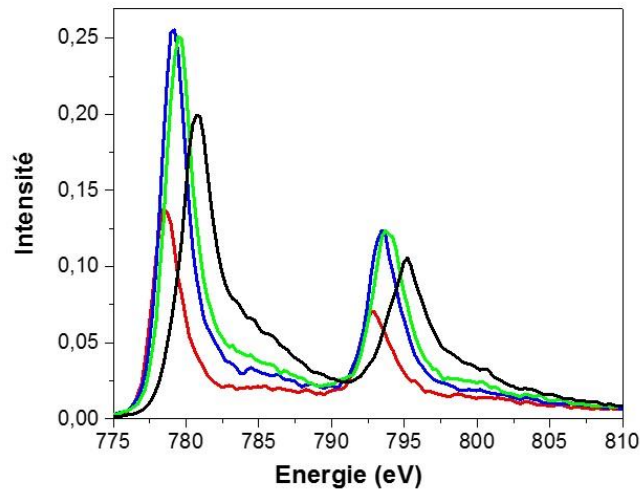


Figure 4-48 : Spectres RIXS expérimentaux issus des coupes verticales de la carte RIXS du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C en énergie de transfert à 7708,5 eV (rouge), 7709,5 eV (bleu), 7710 eV (vert) et 7711,15 eV (noir).

4.5.3 Calcul théorique de la carte RIXS 1s2p via l'approche multiplet et l'approche continuum

Dans un premier temps, nous avons d'abord calculé la carte RIXS du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C avec l'approche multiplet. A partir des travaux de Al Samarai *et al* [27], nous avons réalisé un calcul multiplet d'un ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique en testant une valeur de $10Dq$ à 0,4 eV. Le calcul a été effectué avec une résolution de l'analyseur à 0,3 eV. Le résultat du calcul via une approche multiplet donne, comme attendu, un désaccord entre l'expérience et la théorie. En effet, comme le montre Figure 4-49, la résonance autour de 7709,5 eV montre un élargissement plus important dans la direction verticale que dans la direction horizontale, due à la structure multiplet et non à une structure en diagonale (qui est due uniquement aux largeurs des trous de cœur et à l'absence d'effet multiplet). Ceci est confirmé en comparant les coupes RIXS expérimentales à énergie incidente constante du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C aux coupes RIXS de la carte calculée (voir Figure 4-49) : les spectres calculés présentent des structures multiplets, alors que les spectres RIXS expérimentaux n'ont aucune structure.

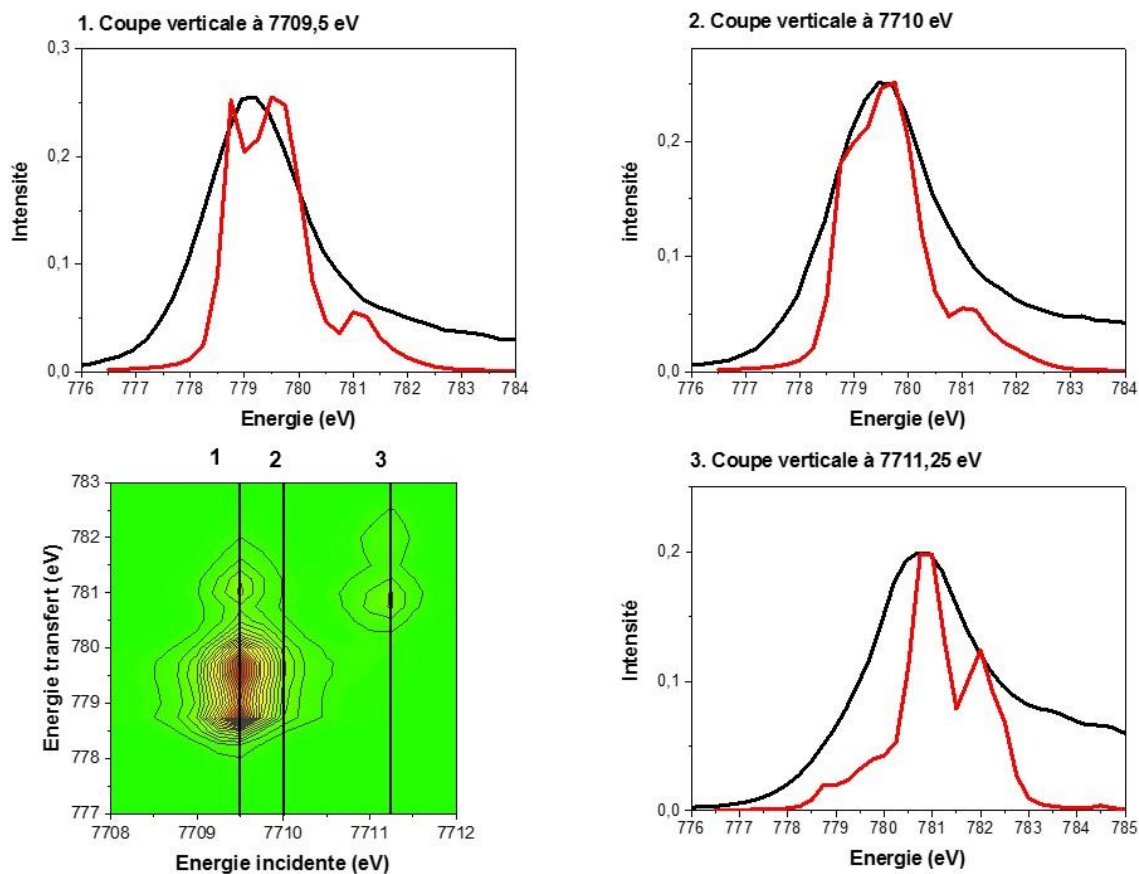


Figure 4-49 : Comparaison des coupes verticales venant du calcul de la carte RIXS de la phase CoMoS (ion Co^{2+} en symétrie tétraédrique) (rouge) avec les coupes verticales expérimentales du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C (noir) respectivement à 7709,5 eV, 7710 eV et 7711,25 eV (région du seuil L_3 du cobalt).

Ici, la carte RIXS expérimentale décrit plutôt des excitations vers des états inoccupés ayant une structure de bande et non une structure multiplet. Le calcul donc de la carte RIXS via le modèle continuum (qui a été présenté dans le chapitre 3, section 3.5) est donc plus pertinent dans ce cas. La Figure 4-50 présente le résultat du calcul de la carte RIXS du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C avec le modèle continuum, comparé avec la carte RIXS expérimentale respectivement aux énergies des seuil L_3 et au seuil L_2 du cobalt. La carte RIXS calculée montre, comme la carte RIXS expérimentale, une structure en diagonale, que ce soit aux énergies du seuil L_3 ou au seuil L_2 du cobalt.

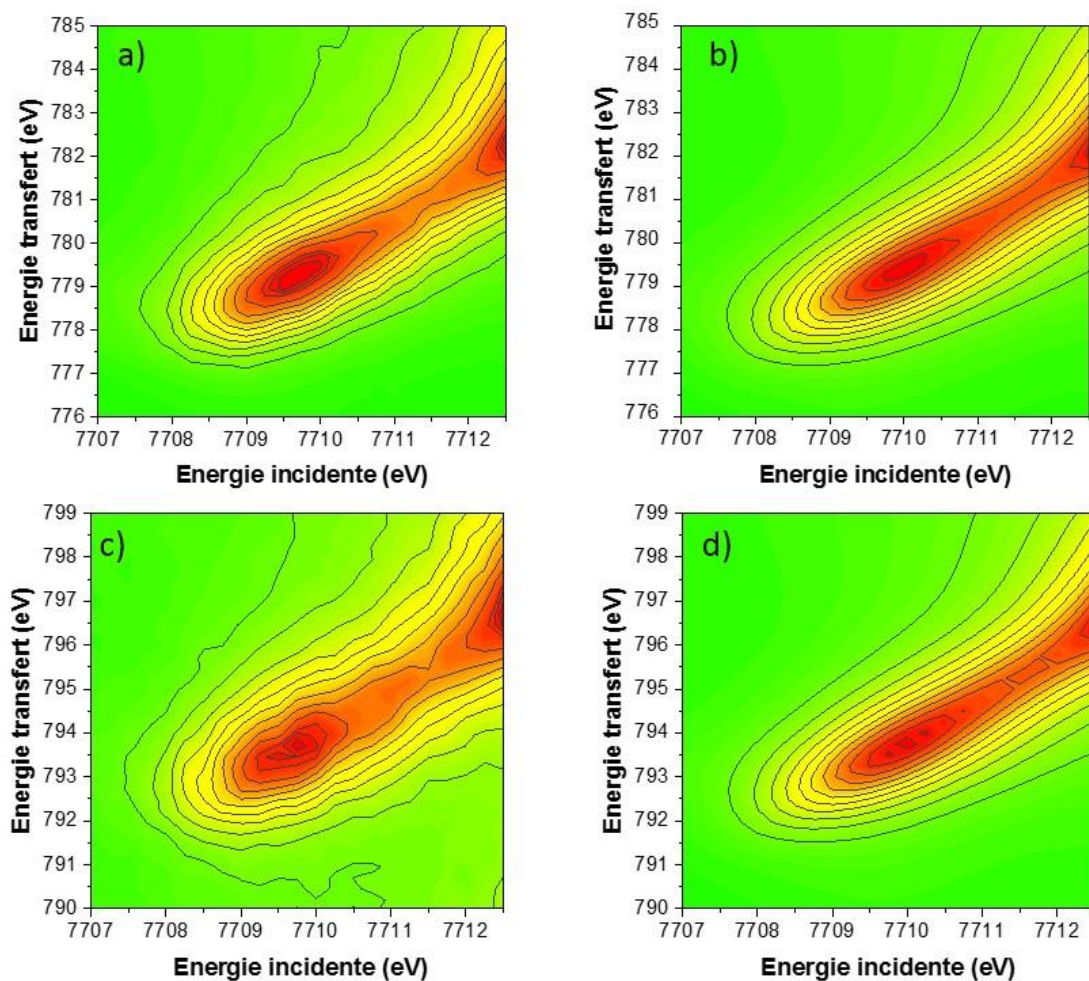


Figure 4-50 : a) Carte RIXS 1s2p expérimentale en énergie de transfert du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C au seuil L₃ du cobalt, b) Carte RIXS calculée en énergie de transfert du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C au seuil L₃ du cobalt, c) Carte RIXS 1s2p expérimentale en énergie de transfert du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C au seuil L₂ du cobalt, d) Carte RIXS calculée en énergie de transfert du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C C au seuil L₂ du cobalt.

Les coupes verticales à énergie incidente constante obtenues à partir de la carte RIXS calculée en énergie de transfert sont superposables à leur équivalentes expérimentales (voir Figure 4-51). Nous avons donc un parfait accord entre les spectres RIXS calculés et les spectres RIXS expérimentaux en utilisant le modèle continuum confirmant la structure en bande.

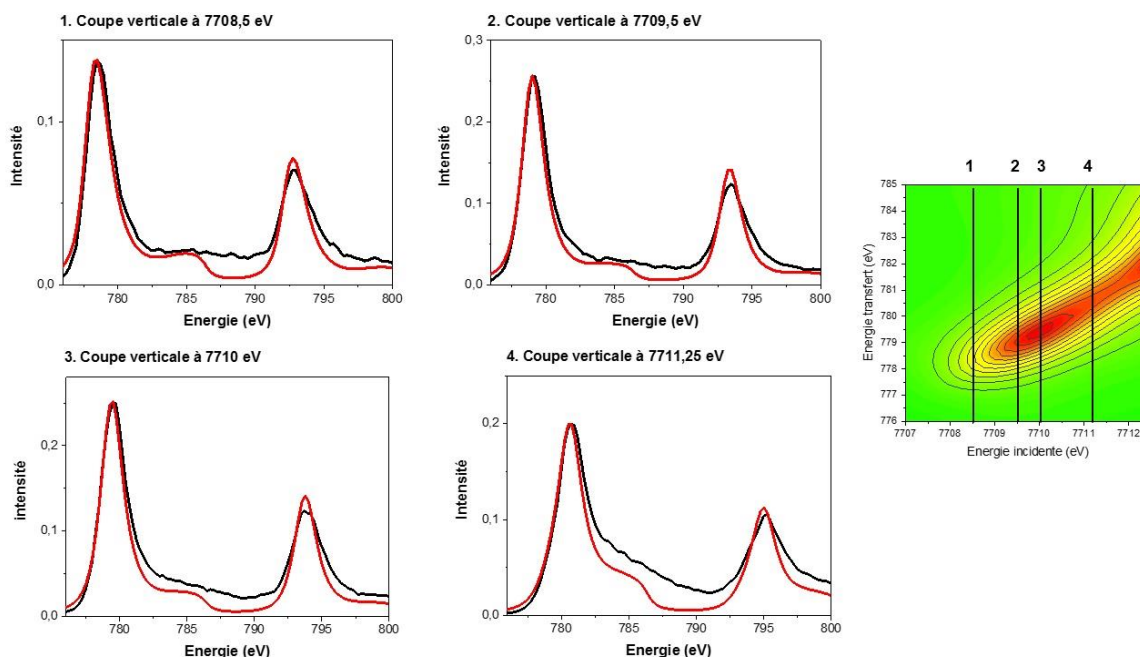


Figure 4-51 : Comparaison des spectres RIXS calculés (rouge) avec les spectres RIXS expérimentaux (noir) du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C issus des coupes verticales réalisées respectivement à 7708,5 eV, 7709,5 eV, 7710 eV et 7711,25 eV.

Une telle structure en bande est inattendue pour la phase active, vu que le Co^{II} dans la phase CoMoS devrait donner une configuration finale des états $2p^53d^8$ donnant lieu à des structures multiplets dues aux interactions (2p, 3d) et (3d, 3d) d'échange, comme observé pour les catalyseurs oxydes, où les cartes RIXS montraient une structure multiplet (voir paragraphe 4.5.1). Cette absence de structure multiplet peut s'expliquer de trois manières :

- Une résolution expérimentale insuffisante ne permettant pas de distinguer les structures multiplets, mais cette hypothèse est peu probable puisque même si on était face à un problème de résolution, une asymétrie et/ou un élargissement de la tache RIXS aurait été observé (dû à une structure multiplet qui élargit le spectre et/ou le rend asymétrique).
- Le prépic observé au spectre XAS est du majoritairement aux états p (transition dipolaire). Notons que ces états p ne correspondent pas bien sûr au seuil d'absorption (ce dernier en RIXS présentera toujours une tache diagonale puisque c'est une transition vers le continuum, voir paragraphe ci-dessus), mais dont il est question ici c'est une transition vers les états p situés dans la bande d. Ces états sont liés à la symétrie locale du cobalt : l'absence de centre de symétrie rend possible l'hybridation entre les orbitales p et d : un site octaédrique parfait ne montrera aucune hybridation alors qu'elle sera maximale pour un site tétraédrique (voir chapitre 2, paragraphe 2.2.1). Tout un panel de situations intermédiaires montrant une quantité intermédiaire d'état p dans la bande d est bien sur possible entre ces deux symétries. Ces états p sont plus délocalisés

spatialement que les états d (même s'ils sont énergiquement localisés à la même énergie que les états d puisqu'ils sont situés à l'énergie du prépic) et donc on peut observer une structure « continuum » de la tache RIXS.

- La dernière explication possible est que la présence d'une structure continue dans la tache RIXS et non de structure localisée est que la transition électronique se fait vers un continuum d'états et que donc la structure électronique du cobalt dans la phase CoMoS est « métallique ». Une telle structure métallique a été démontré par Lauritsen *et al* [28] ou les bords des feuillets MoS₂ promus au Cobalt sont très brillants suggérant que les électrons sont fortement localisés (voir chapitre 1, paragraphe 3.1.2, sites « Brim »). Toutefois, ce caractère métallique fut observé que pour les catalyseurs préparés par des techniques de science de surface, et à notre connaissance n'a jamais été mis en évidence pour les catalyseurs conventionnels (synthèse en milieu aqueux et impliquant un support d'oxyde de grande surface et de porosité élevée comme le cas de notre étude).

4.5.4 Calcul des densités des états électroniques

Pour essayer de tester la validité cette dernière hypothèse, nous avons enregistré la carte RIXS du composé Co₉S₈. Ce composé a été déjà reporté dans la littérature [29], comme ayant une structure électronique métallique. Le composé Co₉S₈ a été obtenu en sulfurant du cobalt supporté sur alumine- γ avec une rampe en température de 3°C/min sous flux de H₂/H₂S, suivi d'un plateau d'une heure à 400°C. Comme le montre la Figure 4-52, nous obtenons la même carte RIXS que celle enregistré pour le catalyseur CoMoEn_0v4.

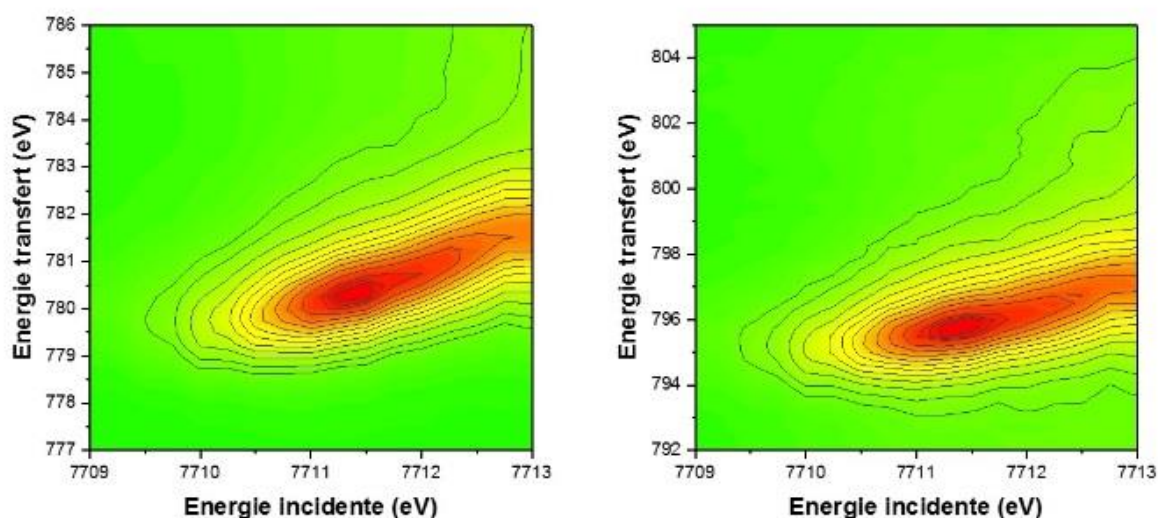


Figure 4-52 : Cartes RIXS 1s2p expérimentales en énergie de transfert de Co₉S₈ au seuil L₃ du cobalt (gauche) et au seuil L₂ du cobalt (droite).

Pour affiner notre interprétation, nous avons calculé la densité des états électroniques (ou Density Of States, DOS). En effet, cette dernière représente le nombre d'états électroniques présents dans un intervalle d'énergie ($E, E+dE$) et est donc directement reliée à la structure de bande d'un matériau donné. La DOS totale calculée est divisée en deux parties : les états occupés jusqu'au niveau de Fermi et les états non occupés. Ainsi, en examinant la DOS calculée, il est nous est possible de voir si le matériau analysé est de structure métallique ou non. Le calcul DFT de la densité d'états électroniques pour le composé Co_9S_8 (Figure 4-53, DOS totale : courbe noire) réalisé au cours de cette thèse confirme bien les résultats théoriques précédents, montrant que ce composé est bien « métallique » : le niveau de Fermi se situe dans les états électroniques (le niveau de Fermi est à 0 eV sur la Figure 4-53). Nous avons ensuite effectué les calculs des densités d'états électroniques pour le CoMoS en utilisant les modèles DFT présentés plus haut (paragraphe 4.3.5). Nous obtenons le même résultat pour le sulfure de cobalt Co_9S_8 à savoir un caractère métallique du système (voir Figure 4-54, DOS totale : courbe noire).

La projection de cette DOS totale (Figure 4-54) sur les orbitales des atomes du soufre, du cobalt et du Molybdène, nous permet de déterminer la contribution de chaque orbitale (s,p,d) d'un atome donné à la structure à la densité totale d'états du système, pour chaque énergie donnée. Ainsi, les DOS projetées constituent une partie de la DOS totale (courbe noire). Pour le Co_9S_8 , le caractère métallique vient de la densité des états d du cobalt. Pour la phase CoMoS , les derniers états électroniques occupés et les premiers états électroniques proviennent de la contribution à la fois des orbitales d du cobalt et du molybdène.

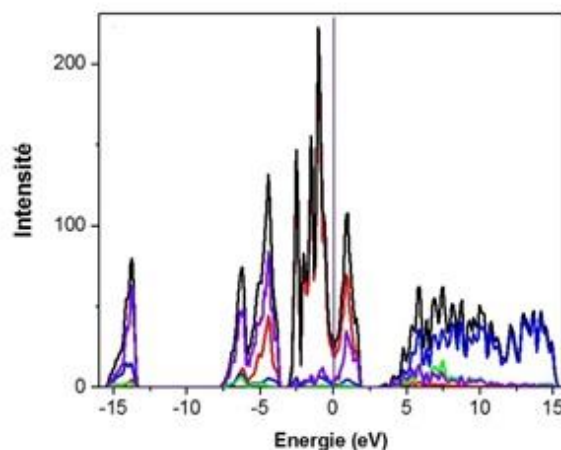


Figure 4-53 : DOS de Co_9S_8 , Noir : DOS totale, Rouge : somme des DOS des orbitales d du cobalt, Bleu : somme des DOS des orbitales p du cobalt, vert : somme des DOS des orbitales s du cobalt, Violet : somme des DOS des orbitales s et p du soufre, ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV

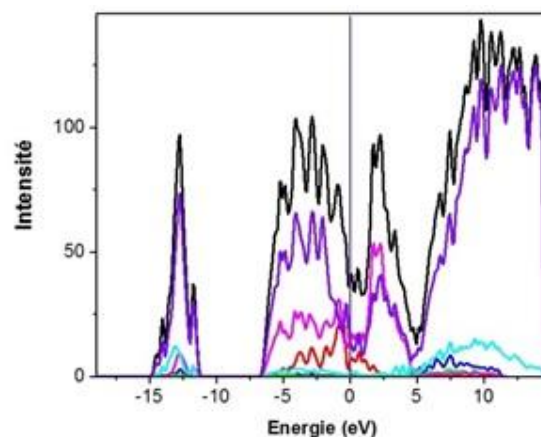


Figure 4-54 : DOS de CoMoS : Noir : DOS totale, Rouge : somme des DOS des orbitales d du cobalt, Bleu : somme des DOS des orbitales p du cobalt, vert : somme des DOS des orbitales s du cobalt, rose : somme des DOS des orbitales d du molybdène, Bleu ciel : somme des DOS des orbitales p du molybdène, Violet : somme des DOS des orbitales s et p du soufre, ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV

Les résultats théoriques obtenus au cours de cette thèse sont en accord avec ceux de la littérature montrant un caractère métallique pour la phase CoMoS et le composé Co₉S₈ et sont donc un argument supplémentaire quant à la justesse de notre interprétation des cartes RIXS. Toutefois, pour confirmer notre interprétation, il nous faut utiliser une autre technique spectroscopique qui nous donne accès à la structure électronique du cobalt. Pour cela, nous allons utiliser la spectroscopie XPS. Ceci va faire l'objet de la section suivante.

4.6 Spectres XPS du cobalt 2p des catalyseurs sulfurés

4.6.1 Quantification de la phase CoMoS d'après la littérature

De nombreuses études dans la littérature ont présenté le résultat de la quantification par spectroscopie XPS des phases de cobalt présentes dans le catalyseur HDS activé. Le Tableau 15 regroupe les principaux résultats issus de la littérature de cette quantification. La méthodologie couramment employée pour la décomposition du spectre XPS du cobalt 2p d'un catalyseur CoMo supporté sur alumine sulfuré, est celle expliquée dans les travaux de Gandubert *et al* [30]. Cette méthodologie a été reprise par les différents auteurs présentés dans le Tableau 15, pour la décomposition de leurs spectres XPS.

Auteurs	Catalyseur (Teneur en %)	Précurseur en cobalt (degré d'oxydation, coordinnence, spin)	Phase CoMoS (%)	Phase Co ₉ S ₈ (%)	Phase Co ^{II} oxyde (%)
Gandubert <i>et al</i> [31]	CoMoP/Al ₂ O ₃ Mo : 14,3 Co : 3,6 P : 2,6	Co ^{II} , Oh, HS [13]	55	12	33
Chassard [32]	CoMoP/Al ₂ O ₃ Mo : 9,2 Co : 2,3 P : 2,3	CoCO ₃ Co ^{II} , Oh, HS [33]	40	25	35
Ninh <i>et al</i> [34]	CoMo/Al ₂ O ₃ Mo : 8,7 Co : 1,9	Co(acac) ₂ .2H ₂ O Co ^{II} , Oh, HS [35]	80,5	10	9,5

Tableau 15 : Résultats de la quantification par spectroscopie XPS des différentes phases de cobalt présentes dans la phase active des catalyseurs HDS sulfurés à 400°C sous H₂/H₂S issus des travaux de la littérature, HS : configuration Haut-Spin.

Ce tableau montre que le pourcentage de la phase active « CoMoS » oscille entre 40 et 55% sauf pour les travaux de Ninh *et al* [34] où un pourcentage très élevé (80.5%) de la phase CoMoS est obtenu.

Avec la méthodologie développée dans les travaux de Gandubert *et al* [30], la décomposition des spectres XPS du cobalt 2p est réalisée en considérant 3 phases : CoMoS, Co₉S₈ et Co^{II} oxyde. Les auteurs ont d'abord réalisé la décomposition spectrale de l'enveloppe du cobalt 2p sous forme oxyde, afin d'avoir les paramètres de contraintes à appliquer sur l'aire, la position et la largeur à mi-hauteur. Puis, ils ont réalisé la décomposition spectrale du spectre XPS du cobalt 2p du composé sulfure de cobalt Co₉S₈ (L'échantillon de sulfure de cobalt a été obtenu en sulfurant du cobalt oxyde supporté sur alumine.). Pour la décomposition du sulfure de cobalt Co₉S₈, les auteurs ont inclus d'abord les contributions de la phase oxyde, puis, ils en ont déduit les contributions et les contraintes d'aire, de position et de largeur à mi-hauteur de la phase sulfure restante. Finalement, les auteurs ont inclus les contraintes de ces deux phases (oxyde et sulfure) dans le spectre XPS du cobalt 2p du catalyseur CoMoP/Al₂O₃ sulfuré pour déduire les différentes contributions et les contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur de la phase « CoMoS ».

4.6.2 Quantification de la phase CoMoS sur le catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré

La Figure 4-55 montre le spectre XPS du cobalt 2p du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous H₂/H₂S. Il est composé d'un pic principal suivi de structures satellites, qui sont beaucoup moins intenses que celles présentes sur le spectre du catalyseur oxyde. Le spectre XPS du cobalt 2p a été calibré avec le spectre de l'aluminium 2p à 74,6 eV comme référence.

Nous avons dans un premier temps appliqué la méthode d'ajustement développée dans les travaux de Gandubert *et al* [30] et expliqué dans le paragraphe précédent pour décomposer le spectre XPS du cobalt 2p du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous H₂/H₂S. Selon donc cette approche, les trois formes spectrales (Co₉S₈, CoMoS et phase oxyde) sont utilisées pour ajuster l'enveloppe de l'orbital du Co 2p du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C sous H₂/H₂S. Les pics principaux de la demi orbitale Co2p (3/2) des trois phases se situent respectivement à 778,2 eV, 778,7 eV et 781,2 eV. Sur la base de la décomposition des spectres XPS décrite ci-dessus, nous avons déterminé les concentrations relatives de chacune des trois espèces de Cobalt. Les contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur sont résumées dans le Tableau 16. Les contraintes de largeur à mi-hauteur (FWHM) et de position ont été données sous formes d'intervalles pour les premiers pics de l'oxyde, du CoMoS et de Co₉S₈, afin de préciser au logiciel de ne pas dépasser les valeurs données dans les intervalles.

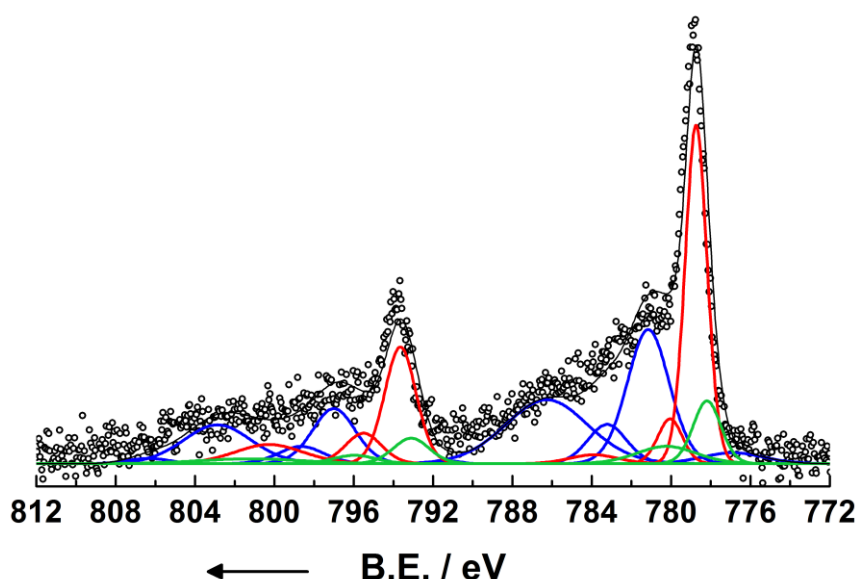


Figure 4-55 : Décomposition du spectre XPS du cobalt 2p du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C. Rouge : phase CoMoS, Vert : Co₉S₈, bleu : CoMoEn_0v4 oxyde.

Contribution	Position (eV)	FWHM	Aire	Contraintes FWHM	Contraintes Position	Contraintes Aires	(%)	Concentration atomique (%)
Co 2p 3/2 Oxide1	781,15 (A)	2,5 (A)	323,642 (A)	1.815, 2.5	781.151, 780.951	/	14,484	47,76
Co 2p 1/2 Oxide1	797	2,55	135,93	A * 1.02	A + 15.85	A * 0.42	6,112	
Co 2p 3/2 Oxide2	783,22	2,3	87,3833	A * 0.92	A + 2.07	A * 0.27	3,913	
Co 2p 3/2 Oxide3	786,27	4,92	304,223	A * 1.97	A + 5.12	A * 0.94	13,631	
Co 2p 3/2 Oxide4	791,07	1,23	3,23642	A * 0.49	A + 9.92	A * 0.01	0,145	
Co 2p 1/2 Oxide2	798,65	2,7	45,3099	A * 1.08	A + 17.5	A * 0.14	2,038	
Co 2p 1/2 Oxide3	802,87	4,05	152,112	A * 1.62	A + 21.72	A * 0.47	6,853	
Co 2p 1/2 Oxide4	806,35	2,48	12,9457	A * 0.99	A + 25.2	A * 0.04	0,584	
Co 2p LMN	776,88	3,65	38,837	A * 1.46	A - 4.27	A * 0.12	1,736	1,736
Co 2p 3/2 CoMoS1	778,74 (J)	1,29 (J)	422,991 (J)	1.295, 1.495	778.74, 778.54	/	18,92	38,672
Co 2p 1/2 CoMoS1	793,65	1,88	211,495	J * 1.45	J + 14.91	J * 0.5	9,498	
Co 2p 3/2 CoMoS2	780,05	1,46	63,4486	J * 1.13	J + 1.31	J * 0.15	2,839	
Co 2p 3/2 CoMoS3	783,89	2,93	25,3795	J * 2.26	J + 5.15	J * 0.06	1,137	
Co 2p 1/2 CoMoS2	795,51	2,15	63,4486	J * 1.66	J + 16.77	J * 0.15	2,851	
Co 2p 1/2 CoMoS3	800,27	4,11	76,1384	J * 3.17	J + 21.53	J * 0.18	3,427	
Co 2p 3/2 Co9S8	778,19 (P)	1,65 (P)	100 (P)	1.45, 1.65	778.19, 777.99	/	4,472	11,832
Co 2p 1/2 Co9S8	793,1	2,15	53	P * 1.3	P + 14.91	P * 0.53	2,38	
Co 2p 3/2 Co9S8	780,23	3,56	60	P * 2.16	P + 2.04	P * 0.6	2,685	
Co 2p 1/2 Co9S8	795,97	2,57	21	P * 1.56	P + 17.78	P * 0.21	0,944	
Co 2p 1/2 Co9S8	801,18	6,27	30	P * 3.8	P + 22.99	P * 0.3	1,351	

Tableau 16: Contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur utilisées pour la décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C, à partir des travaux de Gandubert *et al* [30].

Une proportion de seulement 39% de Co dans la phase CoMoS est obtenue, tandis que le pourcentage d'oxyde de Co restant est égal à 49% (Tableau 16). Un tel ratio est en accord avec les ajustements XPS obtenus dans la littérature (Tableau 15), mais en désaccord avec les spectres XAS obtenus dans le cadre de cette étude, où comme on a pu le voir en Quick XAS, on observe une disparition totale de la raie blanche. Même si un résidu aluminat de cobalt est toujours détecté, il ne peut constituer la moitié du signal XAS, alors que cet ajustement des spectres XPS montre que seule la moitié du cobalt oxyde de départ est sulfuré. Notons que cette contradiction entre les spectroscopies XAS et XPS pour la quantification de la phase sulfure dans les catalyseurs HDS est bien connue dans la littérature : les spectres XAS montrent une sulfuration presque totale de la phase cobalt [26], alors que l'ajustement des spectres XPS montre une sulfuration entre 40 et 60% de la phase oxyde. Une des hypothèses de cette contradiction est la sensibilité de l'XPS à la surface en comparaison au XAS, qui est une technique de volume. Toutefois les catalyseurs HDS ne sont pas des catalyseurs massiques, mais des catalyseurs supportés. De ce fait le cobalt détecté par la spectroscopie XAS est le cobalt se trouvant à la surface du catalyseur, et on s'attend donc à des quantifications similaires via les deux techniques. Une autre hypothèse possible est que l'échantillon s'est oxydé

partiellement au cours du transfert. Pour exclure cette hypothèse nous avons enregistré le spectre XAS de l'échantillon CoEn sulfuré (rampe de 3°C/min avec un plateau d'une heure à 400°C) que nous avons ensuite transféré dans un capillaire dans une boîte à gants. Cet échantillon a été ensuite analysé par XPS puis analysé une seconde fois par XAS. Les spectres XAS enregistrés étaient superposables montrant que le taux du pourcentage oxyde observé en XPS n'est pas dû à une oxydation partielle de l'échantillon au cours du transfert.

Ceci nous laisse penser que l'ajustement des spectres XPS de l'orbitale Co 2p pour ce type de catalyseur peut être amélioré. A la lumière des résultats RIXS obtenus dans le cadre de ce travail, nous allons proposer une nouvelle procédure d'ajustement des spectres XPS de l'orbitale du Co 2p en tenant compte de la structure électronique exact du CoMoS, c'est à dire en considérant que celui-ci présente une structure métallique.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux composés de références Co₉S₈ et CoS₂ dont la structure électronique est connue pour être métallique. Nous allons donc enregistrer les spectres XPS de ces deux composés et voir si de par leur position et leur forme d'enveloppe de l'orbitale Co2p ils correspondent bien à une structure métallique. Nous allons également enregistrer la bande de valence de ces deux composés Co₉S₈ et CoS₂. Finalement nous nous intéressons aux spectres XPS et bandes de valence de l'échantillon de référence CoEn et du catalyseur CoMo_0v4 à l'état sulfure.

4.7 Nouvelle approche dans l'interprétation des spectres XPS du cobalt 2p

4.7.1 Nouvelle proposition de la décomposition spectrale de l'orbital cobalt 2p pour les sulfures de cobalt CoS₂ et Co₉S₈

La décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) du cobalt métallique est décrite dans les travaux de Biesinger *et al* [5]. Elle se compose d'un pic principal asymétrique à 778,1 eV, suivi de deux pics plasmons (appelés plasmon 1 et 2). Le pic Auger LMN du cobalt est également présent dans cette décomposition. Le pic asymétrique principal (noté LA (a,b,n)) est constitué de 3 paramètres a, b et n, où a et b sont les paramètres de la forme asymétrique de la fonction Lorentzienne, qui est convoluée par une fonction Gaussienne d'une largeur à mi-hauteur de n eV [36]. Pour le cobalt métallique, ces paramètres sont respectivement 1.2, 5 et 5 eV et le pic asymétrique principal est noté LA(1.2,5,5) [5].

Les composés de références CoS₂ et Co₉S₈ sont des composés commerciaux de chez Alfa Aesar. L'analyse XPS de ces deux composés de références a montré que leurs surfaces sont

oxydées. Pour cela, les analyses XPS ont été effectuées après un bombardement au Cs^+ à l'aide d'un instrument ToF-SIMS V (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ION-TOF GmbH Germany) sur une surface de $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. L'échantillon est ensuite transféré sous ultravide ($<5.10^{-9}$ mbar) dans la chambre d'analyse XPS. La surface analysée sur l'échantillon était de $110 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ centrée sur le cratère créé après pulvérisation. L'analyse du caractère par spectroscopie XPS (voir Figure 4-56) nous a montré que le décapage. Le pic O1s à 532 eV diminue fortement d'intensité après le décapage. En revanche, pour l'échantillon CoS_2 , il n'a pas été possible de s'affranchir de la contribution des espèces oxydes de la surface.

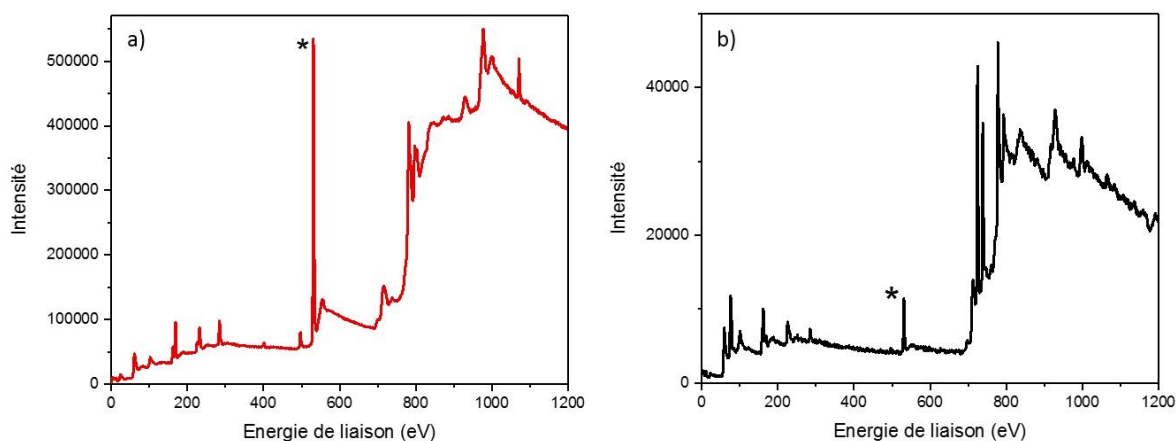


Figure 4-56 : Spectres XPS de Co_9S_8 avant (rouge) et après (noir) décapage. Le pic de l'oxygène 1s (marqué d'un astérisque) diminue d'intensité après le décapage. Les pics supplémentaires observés sur le spectre noir sont dus au Cs.

La décomposition spectrale de la demi orbitale 2p (3/2) du cobalt des composés CoS_2 et Co_9S_8 sont présentés sur la Figure 4-57. Les contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur sont résumées dans le Tableau 17. L'enveloppe expérimentale du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de Co_9S_8 est parfaitement reproduite en considérant les paramètres d'ajustement utilisés pour le cobalt métallique. Également, la position du pic principale est de 778,1 eV similaire à la position d'un Co^0 (778 eV) [5]. En revanche, l'enveloppe expérimentale du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de CoS_2 n'est pas reproduite à cause de la contribution de cobalt oxyde.

Notons finalement que ces mesures ont été faites avec et sans neutralisation de charge et aucun décalage en énergie ou déformation des spectres n'a été observé, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés (l'impact de photons X à la surface de l'échantillon va causer l'émission d'électrons et la création de charge positive. Cette dernière ne peut pas être compensée dans le cas d'un matériau isolant, ce qui aura pour conséquence, le déplacement des pics XPS vers des énergies de liaison élevées et leurs déformations. Pour cette raison, il est nécessaire de neutraliser la charge de la surface en introduisant des électrons via une source

externe. Dans le cas d'un matériau métallique, les électrons sont « libres » et la charge est neutralisée et il n'est pas nécessaire d'utiliser une source externe d'électrons).

Les bandes de valence des deux composés CoS_2 et Co_9S_8 sont présentés sur la Figure 4-57. La bande de valence étant la dernière bande partiellement ou totalement occupée à 0 K, dans le cas donc d'un matériau isolant la bande de valence va montrer une intensité nulle après le niveau de Fermi puisque les électrons ne peuvent pas occuper les niveaux d'énergies supérieurs à cause de la bande interdite. Cependant, dans le cas d'un matériau non isolant (métallique), les niveaux d'énergie sont accessibles, grâce à l'interpénétration des bandes de valence et de conduction. Pour ce type de matériaux, la bande de valence va donc montrer des niveaux d'énergie occupés après le niveau de Fermi et n'aura pas une intensité nulle après le niveau de Fermi. C'est le cas des composés CoS_2 et Co_9S_8 (Figure 4-57) où le niveau de Fermi (0 eV) est situé dans la bande de valence, ou autrement dit au-delà de 0 eV, on détecte des niveaux énergétiques peuplés. Ces niveaux énergétiques sont plus importants pour les composé Co_9S_8 que le composé CoS_2 à cause de l'oxydation partielle de ce dernier [37]. Finalement, notons que le signal détecté après 0 eV est de faible intensité, c'est toujours le cas, puisque qu'on va détecter les électrons occupant les premiers niveaux énergétiques situés après le niveau de Fermi.

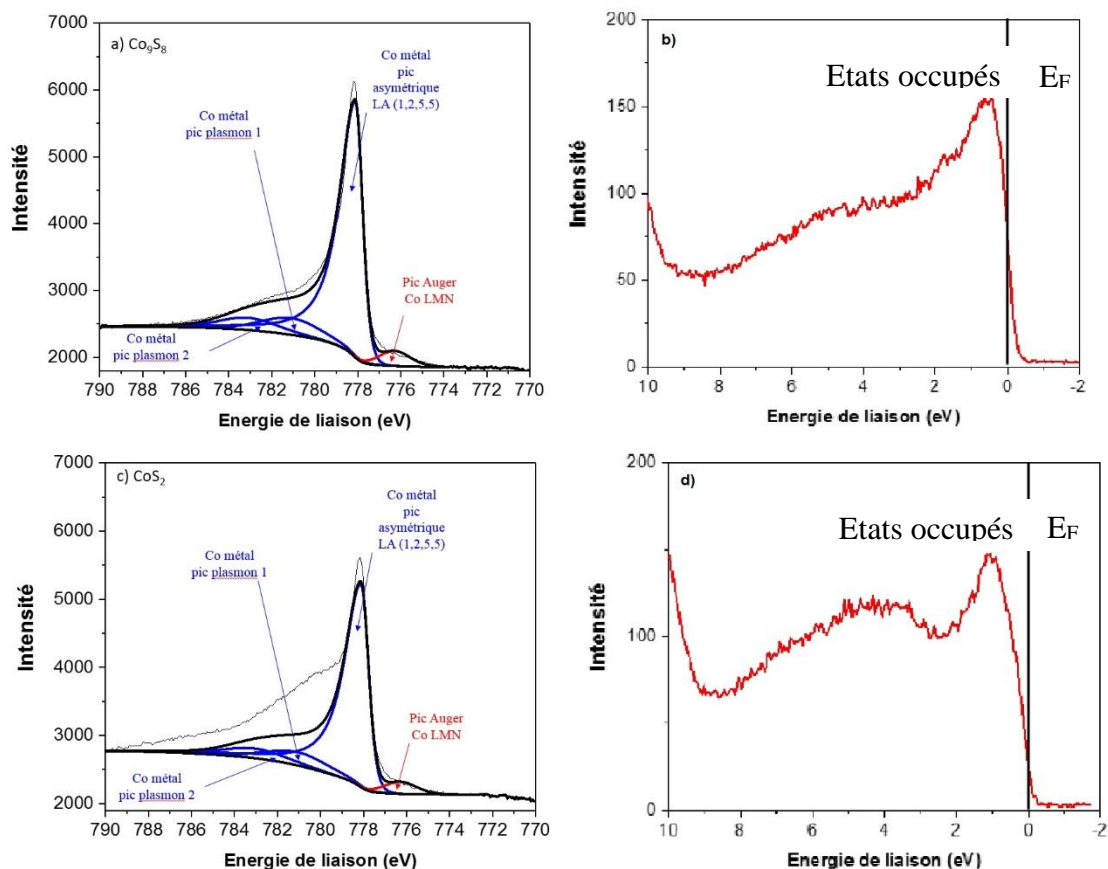


Figure 4-57 : a) Décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de Co₉S₈, b) Spectre XPS de la bande de valence de Co₉S₈, ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV, c) Décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de CoS₂, d) Spectre XPS de la bande de valence de CoS₂, ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV.

Composé	Contribution	Energie de liaison (eV)	Aire	Largeur à mi-hauteur (eV)	(%)
Co ₉ S ₈	Co métal LA (1,2,5,5)	778,1 (A)	7253,3 (A)	0,87 (A)	80,96
	Pic plasmon 1	A +3	A x 0,136	A x 4	11,02
	Pic plasmon 2	A +5	A x 0,099	A x 4	8,02
	Pic Auger Co LMN	A-1,815	A x 0,0646	A x 2,116	0
CoS ₂	Co métal LA (1,2,5,5)	778,1 (A)	5235,3 (A)	0,84 (A)	56,57
	Pic plasmon 1	A +3	A x 0,136	A x 4	7,70
	Pic plasmon 2	A +5	A x 0,099	A x 4	5,60
	Pic Auger Co LMN	A-1,815	A x 0,0646	A x 2,116	0

Tableau 17 : Contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur utilisées pour la décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de CoS₂ et de Co₉S₈.

4.7.2 Nouvelle proposition de la décomposition spectrale de l'orbital cobalt 2p pour les sulfures de cobalt supportés

Nous avons appliqué cette nouvelle méthode de décomposition spectrale aux spectres XPS du cobalt 2p (3/2) de l'échantillon CoEn et du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfurés à 400°C, en incluant les paramètres d'ajustements du cobalt métallique et de l'enveloppe expérimentale du spectre XPS du cobalt 2p de CoAl₂O₄, puisque sur la base de la spectroscopie HERPFD XAS c'est ce dernier qui reste après sulfuration et non l'oxyde de départ (voir Figure 4-58). Les contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur sont résumées dans le Tableau 18. Avec cette nouvelle approche, nous obtenons pour l'échantillon CoEn une quantification montrant 77 % de phase sulfure sous forme de Co₉S₈ et 23% de phase oxyde sous forme d'aluminate de cobalt CoAl₂O₄. De plus, la position du pic principale de l'ajustement de l'orbitale Co 2p_{3/2} est à 778,1 eV, comme le composé Co₉S₈ massique, et qui correspond à la position d'un Co⁰ (778 eV) [5].

Pour le catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C, avec cette nouvelle décomposition spectrale, la quantification montre 77% de phase sulfure sous forme de la phase CoMoS et 23% de phase oxyde (voir Tableau 18), ce qui est cohérent avec les données Quick XAS (voir paragraphe 4.4.6). La position du pic principal (778.6 eV) est similaire à celle précédemment trouvée pour la phase CoMoS en utilisant la décomposition proposée dans la littérature. Notons qu'avec les deux méthodes de décomposition, le pic principal de l'ajustement de l'orbitale Co 2p_{3/2} de la phase CoMoS est décalé de 0,5 eV par rapport au pic principal de l'orbitale Co 2p_{3/2} du composé Co₉S₈. Le pic principal de la demi orbitale 2p_{3/2} du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C présente une largeur à mi-hauteur de 0,96 eV (voir Tableau 18). Cette largeur à mi-hauteur ne rend pas possible la considération de deux contributions : une due à la phase CoMoS et une due à la phase Co₉S₈ pour la procédure de l'ajustement de l'enveloppe de la demie orbitale. En effet, la demi-orbitale du composé Co₉S₈ à l'état massique a une largeur à mi-hauteur de 0,87 eV (voir Tableau 17) et il n'est pas possible de considérer une valeur plus faible que celle-ci pour ajuster les spectres des espèces supportés, puisqu'on s'attend dans ce cas, à un élargissement des spectres et non à une diminution de leur largeur à mi-hauteur. Cependant, si on contraint l'énergie de liaison du pic principal et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) il est possible d'ajouter dans la décomposition une proportion de 10% de phase Co₉S₈. Ce pourcentage est en accord avec celui obtenues dans la littérature (voir Tableau 14).

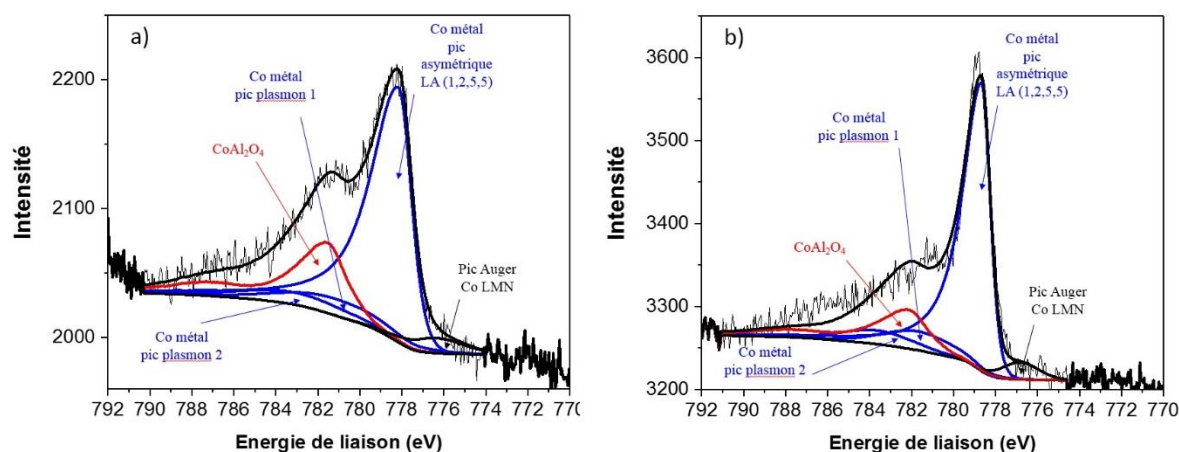


Figure 4-58 : a) Décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) de l'échantillon CoEn sulfuré à 400°C. Bleu : cobalt métallique, rouge : enveloppe expérimentale du spectre XPS Co 2p (3/2) de CoAl_2O_4 , noir : pic Auger LMN du cobalt, b) Décomposition du spectre XPS du cobalt 2p (3/2) du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C. Bleu : cobalt métallique, rouge : enveloppe expérimentale du spectre XPS Co 2p (3/2) de CoAl_2O_4 , noir : pic Auger LMN du cobalt.

Composé	Contribution	Energie de liaison (eV)	Aire	Largeur à mi-hauteur (eV)	(%)	Concentration Atomique (%)
CoEn Sulfuré 400°C	Co métal LA (1,2,5,5)	778,1 (A)	650,6 (A)	1,57 (A)	62,58	77,30
	Pic plasmon 1	A +3	A x 0,136	A x 4	8,58	
	Pic plasmon 2	A +5	A x 0,099	A x 4	6,20	
	Pic Auger Co LMN	A-1,815	A x 0,0646	A x 2,116	0	
	Enveloppe CoAl_2O_4	781,56	206,3	1	22,70	22,70
CoMoEn Sulfuré 400°C	Co « métal » LA (1,2,5,5)	778,64 (A)	700,5 (A)	0,96 (A)	62,25	76,89
	Pic plasmon 1	A +3	A x 0,136	A x 4	8,47	
	Pic plasmon 2	A +5	A x 0,099	A x 4	6,17	
	Pic Auger Co LMN	A-1,815	A x 0,0646	A x 2,116	0	
	Enveloppe CoAl_2O_4	781,79	250,9	1	23,11	23,11

Tableau 18 : Contraintes d'aires, de position et de largeur à mi-hauteur utilisées pour la décomposition des spectres XPS du cobalt 2p (3/2) de CoEn sulfuré à 400°C et de CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C.

Pour les échantillons CoMoEn_0v4 et du CoEn, les espèces cobalt sont supportées et donc la majorité du signal de la bande de valence sera due aux états des atomes d'aluminium et d'oxygène provenant du support alumine. Dans le cas du catalyseur CoMoEn_0v4, nous allons également observer les états électroniques du composé MoS₂. Pour pouvoir donc discriminer entre les états électroniques provenant la phase supportée et du support alumine nous avons donc enregistré les bandes de valence de l'alumine (γ -Al₂O₃) et du composé MoS₂ supporté sur alumine. Ce dernier échantillon a été obtenue en suivant le même protocole de synthèse que celui décrit dans le paragraphe 2 de ce chapitre (la même teneur en Molybdène) mais sans ajout de promoteur, l'échantillon a été ensuite sulfuré selon le même protocole de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4.

4.7.3 Bande de valence du MoS₂ supporté sur alumine (MoS₂/Al₂O₃)

Les bandes de valence de l'alumine- γ et du composé MoS₂ supporté sur alumine (MoS₂/Al₂O₃) sont présentés sur la Figure 4-59. L'alumine- γ étant un isolant, la bande de valence est donc typique d'un isolant ou le niveau de Fermi est situé hors de la bande de valence (le niveau de Fermi est situé à 2 eV après dernier occupé de la bande de valence).

La bande de valence de MoS₂ mesuré par spectroscopie XPS a été déjà décrite dans la littérature [38] [39]. Les états occupés correspondent à l'hybridation des 4d du Molybdène et 3p du soufre et quatre pics sont observés dans une gamme d'énergie entre 0 et 10 eV. Pour le composé MoS₂/Al₂O₃, le signal provient majoritairement du support alumine, nous ne distinguons pas donc les pics à des énergies de liaisons élevés à cause du recouvrement avec les états O 2p du support alumine. Toutefois à 2 eV une nouvelle signature est détectée assignée à la bande Mo 4d d_{z^2} d'après la littérature [38] [39]. Notons également que les orbitales antiliante O 2p situés à 6 eV du support alumine deviennent plus intense dans le cas de l'échantillon MoS₂/Al₂O₃ accompagnées d'un épaulement à 4 eV, qui sont la signature des orbitales de Mo 4d - S 3p hybridées. Le niveau de Fermi est situé dans la bande de valence. Le composé MoS₂ massif est semi-conducteur, s'il est supporté on observe la formation de nanoclusters de MoS₂ dont les arrêtes présentent un caractère métallique (sites brim, chapitre 1, paragraphe 3.1.1, comme le montre les études de Besenbacher *et al* [40]). On peut donc, du moins en première approximation, assigner les états observés après le niveau de fermi aux atomes de Molybdène situés sur les bords de feuillets MoS₂. Néanmoins, d'autres études de mesure de bande de valence de MoS₂ (massif et supporté) présentant différentes tailles d'agrégats sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

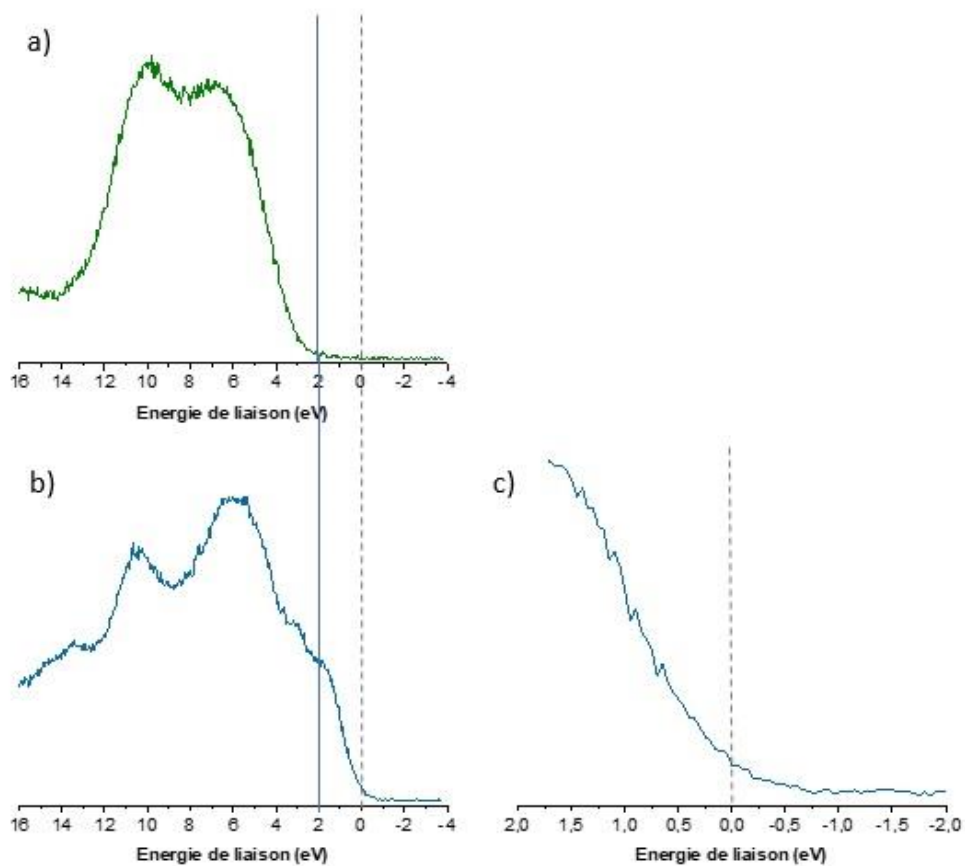


Figure 4-59 : Spectres XPS des bandes de valences de : a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, b) $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) Zoom entre 2 et -2 eV pour $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV.

4.7.4 Bande de valence de l'échantillon CoEn sulfuré (Co_9S_8 supporté sur alumine)

Pour l'échantillon CoEn (voir Figure 4-60 b)), entre 0 et 2 eV le signal n'est pas égal à zéro comme pour le cas de la bande de valence du support alumine, de plus en comparant la bande de valence de l'échantillon CoEn à celle du Co_9S_8 , on peut assigner les états après 2 eV à ceux de l'espèce Co_9S_8 . Même si l'intensité est très faible (présence du support alumine), le niveau de Fermi est clairement situé dans la bande de valence et on remarque qu'après 0 eV des états occupés, confirmant le caractère métallique de Co_9S_8 supporté ainsi que notre ajustement XPS et notre interprétation RIXS 1s2p pour le composé CoEn sulfuré.

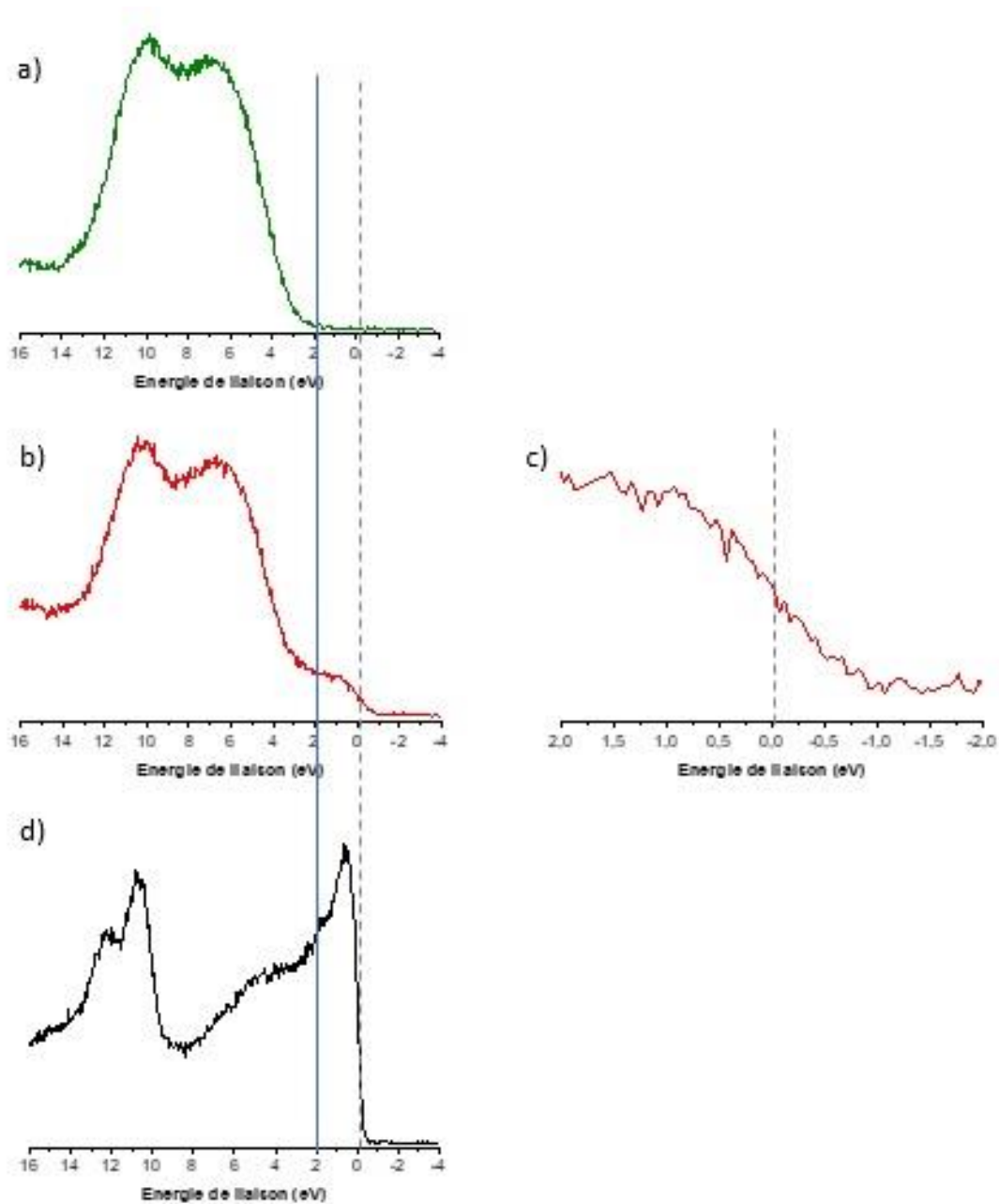


Figure 4-60 : Spectres XPS des bandes de valences de : a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, b) $\text{CoEn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré à 400°C , c) Zoom entre 2 et -2 eV pour $\text{CoEn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré à 400°C , d) Co_9S_8 , ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV.

4.7.5 Bande de valence du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré

La bande de valence de l'échantillon CoMoEn_0v4 est présentée dans la Figure 4-61.c. Entre 0 et 2 eV le signal n'est pas égal à zéro comme pour le cas de la bande de valence du support alumine. En comparant la bande de valence de CoMoEn_0v4 à celles des échantillons $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et CoEn , on remarque que les états après 2 eV proviennent majoritairement du MoS_2 et il n'est pas possible de les distinguer de ceux provenant des atomes de la phase Cobalt. Le niveau de Fermi est bien situé dans la bande de valence montrant que l'espèce sulfurée supportée sur alumine possède bien un caractère métallique. Toutefois il n'est pas possible de

distinguer les états dus aux atomes de cobalt de ceux dus aux atomes de Molybdène. Ceci est en accord avec le calcul des DOS (Figure 4-54) montrant que les états d du Cobalt et du Molybdène se situent à la même énergie. Néanmoins si on superpose les bandes de valence du CoMoEn_0v4 et CoEn après soustraction du background (voir Figure 4-63), on voit que les états occupés après le niveau de fermi ne sont pas similaires pour les deux échantillons laissant penser que le composé CoMoEn_0v4 n'expose pas, du moins majoritairement, la phase Co₉S₈ à sa surface, ce qui est en accord avec les résultats XPS montrant qu' au maximum un pourcentage de 10% de phase Co₉S₈ peut être incluse pour l'ajustement de l'orbitale Co 2p du catalyseur CoMoEn_0v4 sulfuré. Ceci est également en accord avec les résultats Quick-XAS et HERPFD-XAS montrant que le spectre obtenu en fin de sulfuration du catalyseur CoMoEn_0v4 correspond à une seule espèce sulfure.

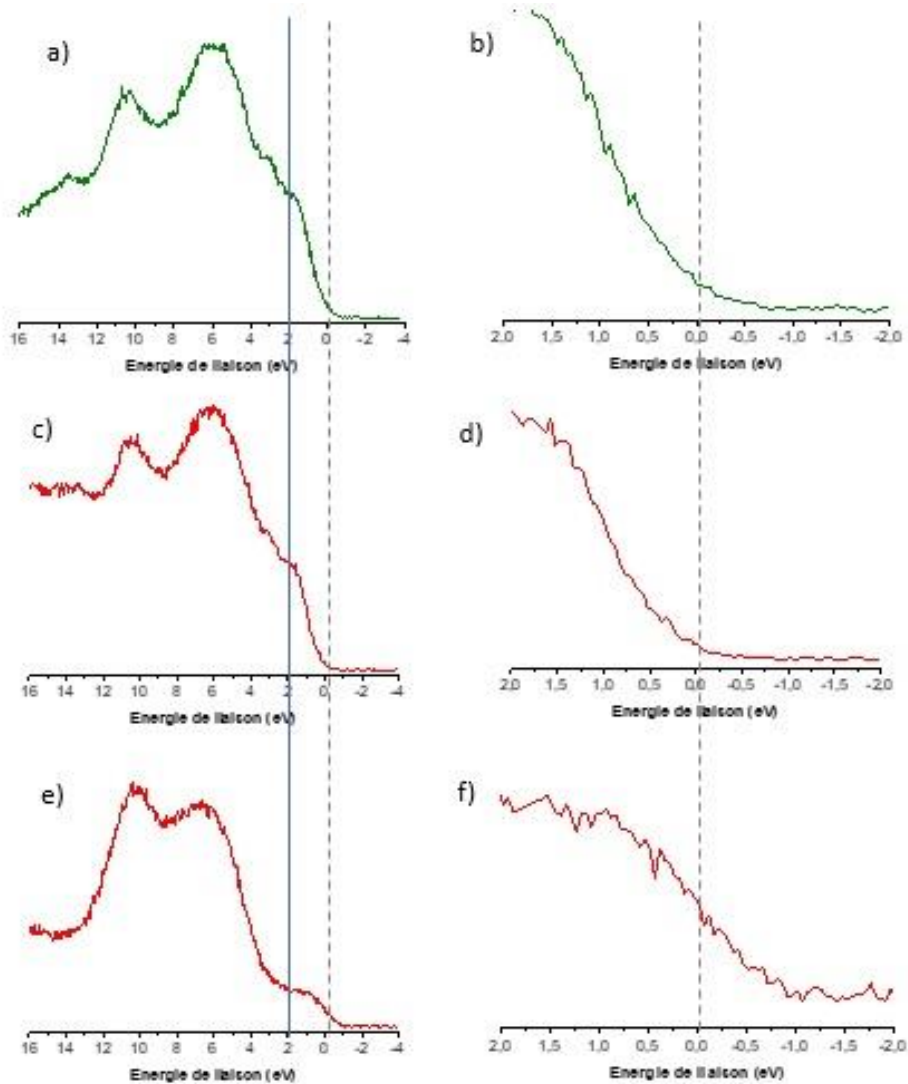


Figure 4-61 : Spectres XPS des bandes de valences de : a) MoS₂/Al₂O₃, b) Zoom entre 2 et -2 eV pour MoS₂/Al₂O₃, c) CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C, d) Zoom entre 2 et -2 eV pour CoMoEn_0v4 sulfuré à 400°C, e) CoEn sulfuré à 400°C, f) Zoom entre 2 et -2 eV pour CoEn sulfuré à 400°C, ligne verticale : niveau de Fermi calibré à 0 eV.

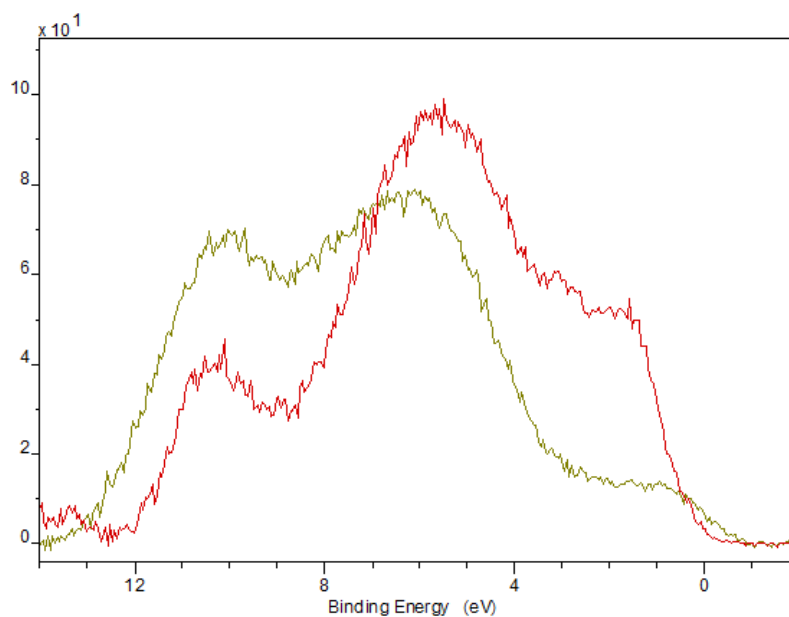


Figure 4-63 : Comparaison des spectres des bandes de valences pour le CoEn (vert) et le CoMoEn_0v4 (rouge) sulfurés à 400°C.

Pour conclure, cette nouvelle décomposition de spectres XPS en considérant la structure électronique exacte du cobalt dans les phases Co_9S_8 et CoMoS , permet de réconcilier les spectroscopies XPS et XAS quant à la quantification de la phase sulfure formés dans les catalyseurs HDS. Cette nouvelle méthode d'ajustement de l'orbitale Co 2p des phases sulfures de cobalt et les mesures des bandes de valence confirment bien le caractère métallique du cobalt dans la phase CoMoS et valide notre interprétation des cartes RIXS 1s 2p du catalyseur à l'état sulfure, montrant que la transition s'effectue vers un continuum d'énergie du au caractère métallique du cobalt dans la phase CoMoS . Le ratio atomique Co/Mo des feuillets MoS_2 promu au Cobalt est égale à 0,46%. Ce ratio est calculé en considérant le pourcentage du MoS_2 déterminé par ajustement XPS de l'orbitale Mo 3d [30] et le pourcentage du Cobalt à l'état sulfure via l'ajustement de l'orbitale Co 2p. Ce ratio est plus élevé que celui obtenu dans la littérature en se basant sur les mesures XPS, laissant penser que les taux de promotion de cobalt dans les catalyseurs HDS disponibles dans la littérature sont sous-évalués. Pour compléter cette étude, il serait intéressant d'effectuer des analyses TEM pour déterminer la taille des particules MoS_2 et de proposer ainsi des modèles de structure.

5. Discussion et conclusion

Ce chapitre a regroupé l'ensemble des résultats concernant l'étude de la sulfuration *in situ* des catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Plusieurs méthodes spectroscopiques ont été utilisées afin de déterminer les différentes espèces présentes, d'extraire des spectres purs des différentes espèces et d'étudier la structure électronique du cobalt lors de la sulfuration de ces deux composés.

L'étude par *site selective* HERPFD-XAS a permis d'extraire un spectre pur pour les différentes espèces présentes au cours de la sulfuration. La formation des espèces CoS_2 , Co_9S_8 a ainsi pu être mise en évidence lors de la sulfuration du cobalt supporté sur alumine. Pour le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons identifié la formation de CoS_2 , d'une phase sulfure finale attribuée à la phase CoMoS . Cependant, nous n'avons pas été en mesure de confirmer ou d'exclure la présence de Co_9S_8 en plus de la phase CoMoS . Pour les deux échantillons, une présence résiduelle d'aluminate de cobalt est attestée aux différentes étapes de la sulfuration. Dans ces expériences, la spéciation des espèces est effectuée grâce à des mesures à différentes énergies d'émission : on tente d'effectuer une identification "spectrale". Une autre méthode peut permettre de séparer les différentes contributions par une identification "temporelle" en utilisant la chimométrie (PCA, MCR-ALS) pour extraire des spectres purs de données cinétiques. L'étude par spectroscopie Quick-XAS a dans un premier temps donné des résultats tout à fait similaires à ceux obtenus en *site selective* HERPFD-XAS (trois composantes par échantillon) avec cependant des spectres de composantes sulfures qui ont toutes eu la signature d'un oxyde résiduel avec un reste de raie blanche (très vraisemblablement l'aluminate de cobalt identifié précédemment). La concaténation de deux jeux de données avec des rampes en température différentes permet cependant d'ajouter une variance au système et d'extraire une quatrième composante qui est clairement une forme désordonnée d'aluminate de cobalt. Les deux méthodes s'accordent pour dire que dans les deux échantillons, le cobalt se transforme dans un premier temps (à basse température) en CoS_2 . CoS_2 qui évolue ensuite vers Co_9S_8 dans le cas du catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et vers une phase sulfure identifiée à la phase CoMoS dans le cas du système $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans les deux cas, une petite partie (c.a. 20%) du cobalt reste présente sous la forme d'aluminate de cobalt.

Ces résultats semblent en contradiction avec les données XPS issues de la littérature où la quantité de cobalt sous forme oxyde en fin de sulfuration est souvent largement supérieure. Ainsi, la méthodologie, employée couramment dans la littérature [30], pour le traitement et

l'analyse des spectres XPS du cobalt 2p de l'échantillon Co/Al₂O₃ et du catalyseur CoMo/Al₂O₃ sulfurés à 400°C a donné une proportion environ de 40% de phase oxyde et 60% de phase sulfure (dont 50% de CoMoS et 10% de Co₉S₈ pour le système CoMo/Al₂O₃).

Nous avons alors eu recours à la spectroscopie RIXS 1s2p afin d'étudier la structure électronique du cobalt au cours de la sulfuration du catalyseur CoMo/Al₂O₃. L'allure de la carte RIXS du catalyseur sulfuré à 400°C avec le modèle continuum montre que le cobalt présent dans le catalyseur présente la structure électronique d'un métal. Cette structure métallique est confirmée par la modélisation de la carte RIXS avec un modèle de type continuum utilisé habituellement pour modéliser les cartes RIXS des métaux ainsi que par un calcul de densité d'états en DFT. La mesure des spectres des bandes de valence en XPS, de la phase CoMoS et de Co₉S₈ (massique et supporté) montrent également le caractère métallique du cobalt dans ces différentes phases. Nous avons alors revu la méthodologie employée pour l'analyse des spectres XPS du cobalt 2p de nos deux échantillons sulfurés à 400°C, en incluant la contribution du cobalt métallique et les enveloppes des spectres expérimentaux des espèces oxydes dans la décomposition spectrale. Le résultat obtenu par cette nouvelle quantification donne une proportion de 25% phase oxyde et 75% de phase sulfure pour les deux catalyseurs (proportion maximale de 10% de phase Co₉S₈ peut être introduite lors de l'ajustement de la demi orbitale Co 2p_{3/2} pour le catalyseur à base de cobalt et de molybdène).

La prise en compte du caractère métallique des phases sulfures a le mérite de mettre en accord les données XPS et les données XAS qui ont souvent donné des résultats contradictoires dans la littérature. Elle permet par ailleurs d'expliquer d'autres "anomalies". Ainsi la position du seuil d'absorption en XAS se décale de 4 eV vers les basses énergies quand on passe d'un oxyde à un sulfure alors que le degré d'oxydation formel ne change pas. Si on prend compte le fait que la sulfuration fait apparaître des états autour du niveau de Fermi alors que l'oxyde présente une bande interdite importante, ce décalage dans la position du seuil s'explique naturellement. Ce caractère métallique explique la forme de la raie d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ de la phase sulfure. En effet la transition K_{β} est caractéristique d'une structure de spin bien définie. Sa diminution d'intensité dans la phase sulfure montre l'absence d'électrons célibataires dans des orbitales d localisées.

Ainsi le croisement de différentes spectroscopies de cœur permet de mieux caractériser les phases actives des catalyseurs d'hydrotraitement et d'affiner les modèles structuraux. Nos données montrent que le cobalt est dans un environnement tétraédrique dans la phase CoMoS

ce qui suggère, si on se fie à la littérature en modélisation, une décoration exclusive des bords S des feuillets de MoS₂.

Références

- [1] P. Blanchard, “Synthèse de catalyseurs CoMo/Al₂O₃ par ajout d’un agent complexant. Amélioration de leurs performances catalytiques en hydrodésulfuration de gazoles lourdes par ajout de dopants,” Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [2] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, and I. V. Vergilov, “The Raman spectra of Co₃O₄,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, pp. L199–L201, 1988.
- [3] V. D’Ippolito, G. B. Andreozzi, D. Bersani, and P. P. Lottici, “Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, pp. 1255–1264, 2015.
- [4] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, and R. L. Frost, “Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 111–119, 2010.
- [5] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 2717–2730, 2011.
- [6] Dillard, Schenck, and Koppelman, “Surface Chemistry of Cobalt in Calcined Cobalt-Kaolinite Materials,” *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 1, pp. 69–72, 1983.
- [7] C. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, G. A. Voyiatzis, and C. Kordulis, “Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, pp. 159–166, 2004.
- [8] C. Martin, “Catalyseurs d’hydrodésulfuration Préparés à partir d’hétéropolyanions de type anderson,” Thèse, Université des Sciences et Technologie de Lille, 2003.
- [9] J. Etchepare, “Interprétation des spectres de diffusion Raman de verres de silice binaires,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 26, pp. 2147–2154, 1970.
- [10] J. H. Ashley and P. C. H. Mitchell, “Cobalt–molybdenum–alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the fresh catalyst and model compounds,” *J. Chem. Soc. A*, vol. 1, no. ii, pp. 2821–2827, 1968.
- [11] J. a. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, and J. L. Brito, “Electronic Properties and Phase Transformations in CoMoO₄ and NiMoO₄: XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 8, pp. 1347–1355, Feb. 1998.
- [12] D. C. Frost, C. A. McDowell, and I. S. Woolsey, “Evidence for multiplet splitting of 2p photoelectron lines of transition metal complexes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp.

320–323, 1972.

- [13] C. R. Brundle, T. J. Chuang, and D. W. Rice, “X- ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 286–300, 1976.
- [14] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, and D. Guillaume, “Use of the cobalt salt of the heteropolyanion $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 ,” *Catal. Today*, vol. 130, pp. 41–49, 2008.
- [15] B. S. Clausen, B. Lengeler, and H. Topsøe, “X-ray absorption spectroscopy studies of calcined MoAl_2O_3 and $\text{CoMoAl}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalysts,” *Polyhedron*, vol. 5, pp. 199–202, 1986.
- [16] T. Kubota, N. Hosomi, K. K. Bando, T. Matsui, and Y. Okamoto, “In situ fluorescence XAFS study for hydrodesulfurization catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 4510–4515, 2003.
- [17] H. Topsøe and B. S. Clausen, “Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 25, pp. 273–293, 1986.
- [18] H. Topsøe, “The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, pp. 3–8, 2007.
- [19] P. Glatzel, L. Jacquamet, U. Bergmann, F. M. F. De Groot, and S. P. Cramer, “Site-selective EXAFS in mixed-valence compounds using high-resolution fluorescence detection: A study of iron in Prussian Blue,” *Inorg. Chem.*, vol. 41, pp. 3121–3127, 2002.
- [20] D. Oliveira de Souza, “Quick-EXAFS and hydrotreating catalysts: Chemometric contributions,” Thèse, Université de Lille 1, Sciences et Technologies, 2015.
- [21] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon, and V. Briois, “Co-K and Mo K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, pp. 1337–1351, 2016.
- [22] M. J. Fay, A. Proctor, D. P. Hoffmann, M. Houalla, and D. M. Hercules, “Determination of the Mo surface environment of Mo/TiO_2 catalysts by EXAFS, XANES and PCA,” *Mikrochim. Acta*, vol. 109, pp. 281–293, 1992.
- [23] A. de Juan, J. Jaumot, and R. Tauler, “Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem,” *Anal. Methods*, vol. 6, pp. 4964–4976, 2014.
- [24] W. Windig and J. Guilment, “Interactive Self-Modeling Mixture Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 63, pp. 1425–1432, 1991.
- [25] J. Jaumot, A. de Juan, and R. Tauler, “MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 140, pp. 1–12, 2015.
- [26] L. Plais, “Catalyseurs d’hydrotraitement $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ doublement promus préparés à partir d’hétéropolyanions d’Anderson : Suivi de la sulfuration par Quick-EXAFS,” Thèse, Université de Lille 1, Sciences et Technologies, 2017.
- [27] M. Al Samarai *et al.*, “1s3p Resonant Inelastic X-Ray Scattering of Cobalt Oxides and Sulfides,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 24063–24069, 2016.

- [28] J. V. Lauritsen *et al.*, “Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts,” *J. Catal.*, vol. 249, pp. 220–233, 2007.
- [29] H. T. P Raybaud, J Hafner, G Kresse, “Ab initio density functional studies of transition-metal sulphides : II . Electronic structure,” *J Phys. Condens. Matter*, vol. 9, pp. 11107–11140, 1997.
- [30] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, and E. Payen, “X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts, Relation Between Activity and Promoted Sites, Part I: Influence of Co/Mo Ratio,” *Oil Gas Sci. Technol. IFP*, vol. 62, pp. 79–89, 2007.
- [31] A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, and P. Raybaud, “Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study,” *Catal. Today*, vol. 130, pp. 149–159, 2008.
- [32] O. Chassard, “Etude de la genèse de précurseurs oxydes modifiés: influence du prétraitement sur leurs performances en HDS des gazoles,” Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2010.
- [33] F. Pertlik, “Structures of hydrothermally synthesized cobalt(II) carbonate and nickel(II) carbonate,” *Acta Crystallogr.*, vol. C42, pp. 4–5, 1986.
- [34] T. K. T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, and M. Vrinat, “Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 487, pp. 210–218, 2014.
- [35] P. Pietrzyk, M. Srebro, M. Radoń, Z. Sojka, and A. Michalak, “Spin ground state and magnetic properties of cobalt(II): Relativistic DFT calculations guided by EPR measurements of bis(2,4-acetylacetonate)cobalt(II)- based complexes,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 2316–2324, 2011.
- [36] “Manuel du logiciel Casa XPS.” [Online]. Available: http://www.casaxps.com/help_manual/line_shapes.htm.
- [37] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley. 1983.
- [38] K. S. Liang, G. J. Hughes, and R. . Chianelli, “UPS investigation of poorly crystallized MoS₂,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, p. 991, 1984.
- [39] J. Tao, J. W. Chai, Z. Zhang, J. S. Pan, and S. J. Wang, “The energy-band alignment at molybdenum disulphide and high- k dielectrics interfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 232110, 2014.
- [40] F. Besenbacher *et al.*, “Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects,” *Catal. Today*, vol. 130, pp. 86–96, 2008.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit avait pour but d'appliquer deux techniques spectroscopiques innovantes (la spectroscopie RIXS 1s2p et la spectroscopie HERPFD-XAS *site selective*) en mode *in situ* pour l'étude des catalyseurs hétérogènes complexes et d'établir des bases solides pour le traitement et l'interprétation des spectres. Nous avons appliqué ces deux spectroscopies pour l'étude des catalyseurs HDS. Le choix de catalyseurs d'hydrotraitement se justifie par leur importance environnementale et économique : l'hydrodésulfuration est un procédé qui vise à amener la teneur en soufre dans les carburants aux normes établies par la législation et à protéger les catalyseurs de post-traitement pour lesquels le soufre est un poison.

Dans le chapitre 1 nous avons présenté une étude bibliographique portant sur l'état d'art de la caractérisation de la phase active des catalyseurs HDS. L'identification de la nature cette phase a été rendu possible grâce à l'application d'une approche science des surfaces à l'étude de cette classe de catalyseurs et à l'utilisation notamment de la microscopie à effet tunnel. Ces travaux ont permis de valider le modèle de phase active dite CoMoS où les atomes de cobalt sont localisés sur les arrêtes des feuilletts nanométriques de MoS₂. La caractérisation de cette phase pour les catalyseurs sous forme de poudre est néanmoins beaucoup plus délicate nécessitant le concours de différentes techniques de spectroscopie et d'imagerie et leur croisement pour remonter à des informations concernant le taux de promotion, la spéciation du cobalt et la dispersion de la phase active sur le support. A l'issue de cette étude bibliographique, nous avons introduit (Chapitre 2) le processus physique des différentes techniques spectroscopiques utilisées dans ce travail en mettant un accent particulier sur deux techniques nouvelles pour la catalyse hétérogène : la spectroscopie RIXS 1s2p et la spectroscopie HERPFD-XAS *site selective*. Bien que leur utilisation soit principalement restreinte à la physique des solides, leur application à l'étude de systèmes catalytiques supportés en général et aux catalyseurs d'HDS en particulier est potentiellement très intéressante puisqu'elle permet d'accéder à la structure électronique et aux propriétés structurales de l'élément absorbeur tout en fournissant des signatures spectrales pures de chaque spéciation.

Nous avons ensuite démontré le potentiel de ces deux spectroscopies pour la caractérisation des composés de références à base de cobalt (chapitre 3). Si la spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt à partir de la raie d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt est sensible à la structure locale (degré d'oxydation et symétrie) de l'atome absorbeur, elle ne permet pas de séparer les différentes spéciations du cobalt dans des composés à valence mixte. La spectroscopie XANES au seuil L_{2,3} permet de déterminer la structure électronique du métal du métal de transition en sondant directement ses états d. Elle reste cependant difficile d'utilisation en mode *In situ*. La

spectroscopie RIXS 1s2p permet un accès « indirect » aux seuil $L_{2,3}$ du cobalt en utilisant les rayons X durs. La spectroscopie RIXS 1s2p sondant plusieurs états d'intermédiaires, la séparation des différentes contributions venant des différentes espèces de cobalt dans un composé ayant une valence mixte devient alors possible. Les calculs multiplets des cartes RIXS 1s2p dans le cas d'un composé de référence à valence mixte (Co_3O_4) montrent qu'il est possible d'isoler la signature spectrale des différentes espèces de cobalt présentes dans une structure donnée. En revanche, pour obtenir un spectre pur d'une espèce de cobalt donnée dans un composé, nous avons présenté les mesures *site selective* XAS. En effet, les raies d'émission $K_{\beta_{1,3}}$ du cobalt sont plus sensibles à la structure locale (degré d'oxydation, symétrie, environnement chimique) d'un atome absorbeur que les raies d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ du cobalt. Ainsi, en enregistrant un spectre d'absorption à une énergie précise d'émission de cette raie et après avoir extrait ce spectre d'absorption ainsi enregistré, nous obtenons le signal d'un spectre pur d'une espèce de cobalt donnée dans un composé.

Une fois exposées les potentialités et les limites de ces différentes méthodes, nous abordons l'étude de la sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement. La combinaison des différentes techniques nous a permis de déterminer le processus de sulfuration de deux catalyseurs ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) et déterminer les phases présentes en fin de sulfuration. Le point clef est la structure métallique des phases sulfures mise en évidence par leur carte RIXS et confirmée avec des mesures de bandes de valence et XPS et les calculs DFT. La prise en compte de ce caractère métallique dans la détermination des concentrations en XPS permet de mettre en accord les données XPS et les données Quick-XAS où les concentrations des différentes espèces ont été déterminées par MCR-ALS. L'utilisation de ces concentrations dans le cadre des mesures *site selective* permet d'extraire les spectres purs des différentes espèces en présence. On peut alors préciser que le cobalt est présent sous une forme tétraédrique dans la phase CoMoS ce qui indique que seul le bord S des feuillets de MoS_2 est décoré par le cobalt.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse montrent que les taux de promotion du cobalt dans les catalyseurs HDS disponibles dans la littérature sont peut-être sous-évalués. L'utilisation de l'imagerie MET et de la spectroscopie XPS permettent de relier ce taux de promotion à la taille des feuillets MoS_2 , il est donc nécessaire d'envisager dans les perspectives de ce travail, d'effectuer des analyses MET pour essayer de remonter à un taux de couverture de cobalt des bords des nanofeuillets de MoS_2 . Ce taux de couverture des bords des feuillets ne devrait donc pas dépasser les 50% si on considère que les bords M ne sont pas promus par le cobalt et que les feuillets sont hexagonaux, la proportion de sites S et M disponibles pour la

promotion du cobalt étant la même pour cette géométrie. Des études DFT doivent aussi être envisagées dans la prochaine étape pour avoir des modèles géométriques pertinents donnant accès au ratio bord S/M en fonction de la taille du feuillet et de les comparer aux études MET. Il serait de plus très intéressant de relier ces interprétations spectroscopiques à l'activité des catalyseurs HDS via l'application de ces méthodes spectroscopiques à différents échantillons montrant des comportements catalytiques différents pour corréliser les données spectroscopiques et l'activité catalytique. Ceci nous aiderait à comprendre plus finement l'influence des différentes procédures de synthèse sur la structure de la phase CoMoS.

Les mesures de bande de valence nous ont permis de confirmer le caractère métallique des phases sulfures supportés, toutefois ces structures n'étaient pas assez résolues pour déterminer la nature des différents états électroniques enregistrés. Des mesures de bande de valence par UPS (UV photoelectron spectroscopy) où l'utilisation d'une source UV permettrait de sonder de manière plus fine les espèces présentes à la surface, ce qui devrait diminuer l'intensité des bandes provenant du support oxyde au profit de ceux de la phase supportée. De plus la résolution spectrale de l'UPS peut atteindre les 10 meV contrairement à celle de l'XPS (0,5 eV) ce qui nous permettra d'obtenir des structures de bandes mieux résolues. Ces mesures de bandes de valence ont le gros avantage de sonder les états pleins alors que la plupart des techniques présentées dans ce manuscrit sondent les états vides. La complémentarité entre ces différents types d'expérience paraît évidente pour pouvoir reconstruire une densité d'état électronique de la phase CoMoS qui pourrait être comparée à des calculs DFT. L'inconvénient majeur des mesures XPS et UPS est qu'elles doivent être effectuées sous vide poussé. Une amélioration de la résolution des mesures RIXS peut également être obtenue en utilisant le RIXS 1s-3p, même si cette meilleure résolution a un prix : une diminution drastique de l'intensité du signal. Les mesures *site selective* présentées dans ce manuscrit montrent cependant que l'enregistrement de données à l'aide de la détection de la raie K_{β} est exploitable avec un temps d'acquisition qui reste raisonnable. Avec ce type de mesures, on obtiendrait une structure électronique plus résolue tant pour la phase oxyde (structure en multiplet mieux résolue) que pour la phase sulfure (structure de bande plus explicite). Dans la même gamme d'énergie, il semble intéressant d'aller tester la sensibilité des transitions $K_{\beta_{2,5}}$ ou $K_{\beta'}$ (transitions dites *valence to core*) à la structure électronique et géométrique des différentes phases sulfures.

Dans une perspective plus générale, les méthodes présentées dans ce manuscrit devraient pouvoir démontrer leur pertinence pour la caractérisation *operando* des catalyseurs hétérogènes supportés. La possibilité de sonder sélectivement les différentes spéciations d'un métal de transition au cours d'une réaction catalytique paraît particulièrement pertinente en catalyse

d'oxydation où les changements de degré d'oxydation du métal de transition sont des données fondamentales. Ces nouvelles méthodes d'analyse, même si elles nécessitent un traitement mathématique un peu compliqué et une part de modélisation, nous paraissent avoir un potentiel très important en catalyse hétérogène.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'appliquer en mode *in situ* les spectroscopies de diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS 1s2p) et d'absorption X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS) à l'étude de la sulfuration des catalyseurs HDS. En effet, seule une compréhension fine de la structure et de la nature de la phase active des catalyseurs à l'échelle moléculaire permet d'améliorer leurs performances dans les procédés catalytiques. Après avoir présenté un état de l'art sur la caractérisation de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement, nous avons montré le potentiel de ces méthodes spectroscopiques à travers des composés de référence à base de cobalt, où celui-ci se trouve dans des symétries différentes avec des degrés d'oxydation différents. Ces résultats révèlent que ces techniques spectroscopiques sont sensibles à la coordinence locale du cobalt ainsi qu'à sa structure électronique. Deux échantillons ont été étudiés pour la sulfuration *in situ* : cobalt supporté sur alumine et cobalt-molybdène supporté sur alumine. Les résultats par spectroscopie HERPFD-XAS au seuil K du cobalt montrent pour les deux échantillons la formation de CoS_2 avant les phases CoMoS et Co_9S_8 , ainsi qu'une contribution constante de CoAl_2O_4 (phase réfractaire à la sulfuration). L'analyse par la spectroscopie RIXS 1s2p a révélé que le cobalt, présent dans la phase active des catalyseurs, présente un caractère métallique, ce qui a permis de réinterpréter un certain nombre de données présentes dans la littérature.

Mots-clés : Catalyseurs d'hydrotraitement, Site-sélective HERPFD-XAS, Sulfuration *in situ*, Calculs multiplets, Spectroscopie HERPFD-XAS, Spectroscopie RIXS 1s2p, Analyse multivariée

Abstract

The aim of this PhD dissertation is to apply resonant inelastic X-Ray scattering (RIXS 1s2p) and high energy resolution partial fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERPFD-XAS) to the study *in situ* sulfurization of HDS catalysts. Indeed, only a detailed understanding of the structure and nature of the active phase of the catalysts at the molecular level makes it possible to improve their catalytic performance. After presenting a state of the art on the characterization of the active phase of hydrotreating catalysts, we have shown the potential of these spectroscopic methods through the study of cobalt-based reference compounds where cobalt is present in different symmetries with different oxidation states. These results reveal that these spectroscopic techniques are sensitive to the local coordination of cobalt, as well as to its electronic structure. Two samples were studied for *in situ* sulfurization: cobalt supported on alumina and cobalt-molybdenum supported on alumina. The HERPFD-XAS spectroscopy results at cobalt K-edge show CoS_2 formation before the CoMoS and Co_9S_8 phases for both samples, as well as the constant contribution of CoAl_2O_4 (phase that does not undergo sulfurization). Analysis by 1s2p RIXS spectroscopy revealed that the cobalt, present in the active phase of the both catalysts, has a metallic character, which allowed to interpret in a finer way data published in the literature.

Keywords: Hydrotreating catalysts, *In situ* sulphidation, site selective HERPFD-XAS, HERPFD-XAS, RIXS 1s2p, multiplet calculations, MCR-ALS