

Spectroscopie d'absorption de rayons X et catalyse hétérogène

Edmond Payen, Laurent Barthe, Élise Berrier, Juliette Blanchard, Valérie Briois, Xavier Carrier, Michel Che, Sylvain Cristol, Anne Griboval-Constant, Jingping Hong, Yves Joly, Andrei Khodakov, Camille La Fontaine, Éric Marceau, Pascale Massiani, Asma Tougerti

Résumé La connaissance détaillée des mécanismes de réaction en catalyse hétérogène nécessite une description précise de la géométrie et de l'environnement local des sites actifs qui sont déterminants pour les performances catalytiques (conversion, sélectivité). La spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) est à l'heure actuelle l'une des techniques les plus appropriées pour déterminer la structure de ces phases. Elle donne en effet accès à la configuration électronique (état d'oxydation) et à la géométrie (nature et nombre d'atomes environnants) de l'atome absorbeur. Le développement des méthodologies XAS *in situ* et *operando* résolues dans le temps permet maintenant de disposer de ces informations aussi bien lors de l'activation du catalyseur qu'au cours de la réaction catalytique, et ce dans les conditions réelles de travail. Cet article souligne les potentialités actuelles de la spectroscopie d'absorption X en présentant divers exemples représentatifs de la catalyse hétérogène et couvrant les étapes successives du cycle de vie d'un catalyseur, allant du suivi de la synthèse à la genèse de la phase active lors de son activation, jusqu'à l'étude de l'évolution des sites en cours de réaction. Enfin des approches récentes sont présentées pour l'étude de catalyseurs modèles impliquant d'une part des développements instrumentaux et d'autre part l'interprétation des données spectrales par modélisation.

Mots-clés Catalyse hétérogène, spectroscopie d'absorption X, rayonnement synchrotron, résolution temporelle.

Abstract **X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis**
In order to afford a deeper understanding of heterogeneous catalysts activity, an accurate correlation of the catalytic performances with the depiction of the active sites is required. Located at the catalyst surface, the active sites exhibit very precise geometry that determines the catalytic properties (conversion, selectivity). One of the best-suited technique able to describe these structures is X-ray absorption spectroscopy (XAS, including XANES and EXAFS) that allows assessing the electronic properties (the oxidation state) and the geometry (qualification and quantification of neighbouring entities) of the absorbing atom. The recent development of *in situ* and *operando* time-resolved XAS setups permits now to access the aforementioned features in working conditions both during the activation of the catalyst and during the reaction itself. This article points out the potentialities of XAS through the presentation of typical studies representing various fields of catalysis and covering the successive life steps of a catalyst, *i.e.* from its synthesis to the genesis of the active phase by activation, till its evolution during reaction. Finally, recent developments are considered involving the study of model catalytic systems with new XAS applications and new spectral interpretation approaches by *ab initio* modelling.

Keywords Heterogeneous catalysis, X-ray absorption spectroscopy, synchrotron radiation.

Principe de la spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X (« X-ray absorption spectroscopy », XAS) est basée sur l'effet photoélectrique issu de l'excitation d'électrons des niveaux de cœur (K, L ou M) par absorption de photons X. Cette excitation génère des photoélectrons qui transitent vers les

états vides situés au-dessus du niveau de Fermi (ou l'orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie). La probabilité de transition de ces photoélectrons dépend de la densité d'état accessible, elle-même étroitement reliée à la géométrie autour des atomes absorbeurs. En faisant varier l'énergie des photons incidents autour du seuil d'ionisation d'un élément chimique présent dans le matériau, il est ainsi possible d'obtenir un spectre caractéristique de la structure

électronique et de l'environnement local de cet atome. Avant le seuil d'absorption (d'ionisation), l'énergie des photons incidents est insuffisante pour permettre l'excitation des électrons de cœur, mais cette excitation a lieu dès que l'énergie de seuil est atteinte, conduisant à l'observation d'un saut brutal d'absorbance (figure 1a).

Le spectre XAS est obtenu en mesurant le coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie des photons incidents ($\mu(E)$). La région spectrale encadrant le seuil d'absorption ($\Delta E = 50$ à 100 eV) constitue la région XANES (« X-ray absorption near edge structure »), souvent utilisée comme empreinte digitale du composé (figure 1a, encadré bleu). Hormis pour quelques structures caractéristiques pour lesquelles une interprétation qualitative de cette zone est possible (position précise du seuil d'absorption, présence ou non d'un pic avant le seuil (« pre-edge »), intensité de la raie blanche), la description fine de la partie XANES du spectre nécessite souvent une modélisation précise qui est aujourd'hui accessible [1]. Le XANES est sensible à la structure électronique et à la symétrie autour de l'atome absorbeur. Au-delà de cette zone, le spectre d'absorption présente des oscillations sur environ $1\ 000$ eV qui constituent la région EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») du spectre (figure 1a, encadré rouge). Ces oscillations sont le résultat de franges d'interférences entre deux ondes. En effet, considérant le principe de dualité « onde-corpuscule », le photoélectron émis peut être décrit comme une onde sortant de l'atome absorbeur qui se propage dans la matière jusqu'à rencontrer un atome voisin qui la rétrodiffuse. Le signal final est le résultat de l'interférence entre ces deux ondes qui se traduit par des franges d'interférences dont la structure (phase et amplitude des oscillations mises en jeu) dépend de la nature, du nombre et de la distance des voisins de l'atome absorbeur.

L'analyse EXAFS nécessite tout d'abord l'extraction des oscillations EXAFS du spectre d'absorption (voir figure 1b). L'énergie est alors convertie en nombre d'onde du photoélectron (k (\AA^{-1})) et le spectre d'absorption en énergie devient un spectre EXAFS dans l'espace des k (noté $\chi(k)$). Généralement, le spectre $\chi(k)$ est noté $k^n \cdot \chi(k)$, où n représente le poids de la pondération du spectre EXAFS par k ($n = 1, 2$ ou 3). L'affinement du signal EXAFS ainsi extrait et de sa transformée de Fourier (TF, dont on ne trace souvent que le module, voir figure 1c) permet d'évaluer les paramètres de

distance, de nature et de nombre de voisins, et de décrire ainsi avec précision les différentes couches de voisins autour de l'atome absorbeur.

Spectroscopie XAS et catalyse hétérogène : généralités

La spectroscopie XAS est une technique un peu lourde à mettre en œuvre dans la mesure où elle nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron (accessible sur « grand instrument ») et elle est exigeante en termes de traitement et de modélisation des données. Elle présente cependant des avantages très spécifiques qui expliquent son fort développement dans le domaine de la catalyse hétérogène. Un premier atout est sa sélectivité chimique, liée au fait que l'énergie des photons incidents est spécifique au seuil d'absorption de l'élément étudié, aboutissant ainsi à des mesures sélectives de ce seul absorbeur. Un second avantage réside dans sa grande sensibilité à la structure locale autour de l'atome absorbeur, qui permet de décrire avec précision les phases actives, par exemple les monocouches ou les nanoparticules dispersées en surface d'un support, qui sont des éléments constitutifs fréquents des catalyseurs hétérogènes mais sont souvent très difficiles, voire impossibles, à caractériser par diffraction de rayons X. Enfin, les caractérisations par XAS peuvent être menées sous des conditions très diverses (sous atmosphère ou flux gazeux, sous pression, en température, en solution...), autorisant ainsi le suivi *in situ* ou *operando* de la genèse des sites actifs et de leur réactivité, c'est-à-dire en conditions réelles de formation ou de fonctionnement. Il est intéressant de rappeler que les premières expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X en catalyse hétérogène remontent à 1978 [2], soit quelques années seulement après la formulation moderne de l'EXAFS [3]. La catalyse hétérogène est donc l'une des disciplines de la chimie pionnière dans l'utilisation de cette technique.

Études *in situ* et *operando* : historique et exemples récents en catalyse d'hydrotraitement

Initialement, les expérimentations par spectroscopie XAS en catalyse étaient effectuées dans des conditions *ex situ* (atmosphère ambiante, poudres pastillées...), limitant de ce fait la compréhension des structures des phases actives aux seuls cas des catalyseurs frais ou usés. La nécessité de mieux comprendre les phénomènes régissant l'activation des catalyseurs et la genèse des phases actives a ensuite rapidement conduit à la mise en place d'approches *in situ* (en cellule fermée, sous atmosphère et température contrôlées). Plus récemment, les progrès se sont poursuivis avec le développement des études en mode *operando* qui permettent de s'approcher au mieux des conditions réelles d'un réacteur catalytique de laboratoire grâce à la mise au point de dispositifs expérimentaux adaptés, représentatifs des conditions réelles de réactivité des solides (cellules spectroscopiques intégrant les contraintes de la catalyse). Il est maintenant possible de réaliser des études en température, sous des flux et sous pression de gaz de natures très variables. Dans ce contexte, le synchrotron SOLEIL s'est doté récemment de plusieurs cellules dédiées à la catalyse, dont certaines permettent d'effectuer des réactions sous des pressions allant jusqu'à 20 bar et des températures pouvant atteindre 600 °C (voir encadré 1).

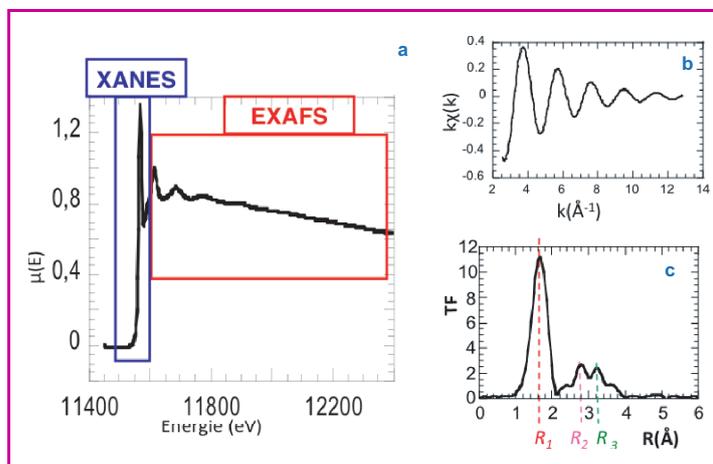


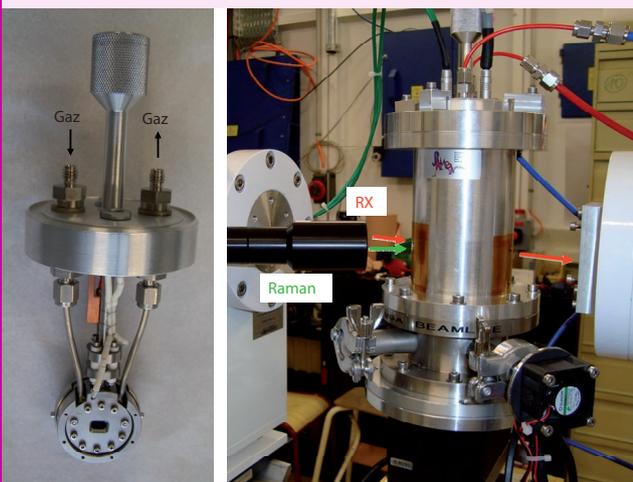
Figure 1 - (a) Allure typique d'un spectre d'absorption X (seuil L_{III}) du Pt, poudre de PtO_2 et visualisation des régions XANES et EXAFS ; (b) oscillations EXAFS et (c) module de la transformée de Fourier correspondants.

Encadré 1

La cellule operando

La cellule, son support et son enceinte de confinement présentés ont été mis au point dans le cadre d'un partenariat ANR qui a réuni les auteurs de cet article (projet SAXO, acronyme de « Spectroscopie d'Absorption X Operando »). Les produits de la réaction peuvent être analysés en ligne (par chromatographie et/ou spectrométrie de masse) afin d'évaluer les performances catalytiques du système, simultanément à l'analyse des phases actives par XAS en modes transmission ou fluorescence. Par ailleurs, des couplages spectroscopiques peuvent être réalisés, par exemple avec la spectrométrie Raman, ce qui permet de collecter des informations vibrationnelles complémentaires*.

* Vantelon D., Lagarde P., Flanck A.-M., La Fontaine C., Secordel X., Berrier E., Cristol S., Villain F., Briois V., Application in materials science of combining X-rays and Raman at the macro- and micrometric scale, *Phase Transitions*, 2009, 82, p. 322.



Une cellule et son implantation dans son enceinte de protection/refroidissement conçue pour l'étude des catalyseurs hétérogènes par XAS operando et couplage Raman (ligne SAMBA, synchrotron SOLEIL ; conception : L. Barthe, C. La Fontaine).

Nous présentons ci-après deux exemples mettant en œuvre ces techniques *in situ/operando* pour la caractérisation de catalyseurs d'hydrotraitement. Un accent particulier sera mis ensuite sur la résolution temporelle accessible avec les nouvelles générations de synchrotrons. Enfin, un développement méthodologique récent appliqué à un système catalytique modèle sera présenté.

Morphologie des nanocristallites de MoS₂ pour l'hydrotraitement des gazoles

Les catalyseurs d'hydrotraitement représentent depuis longtemps un champ d'investigation important de la spectroscopie XAS en raison de leur fort impact industriel dans le domaine de l'énergie. Une amélioration constante des performances de ces solides est en effet nécessaire pour répondre aux contraintes environnementales, toujours plus drastiques, relatives aux teneurs maximales en soufre autorisées dans les gazoles. Les phases actives de ces catalyseurs sont souvent constituées de nanocristallites (particules cristallisées de taille nanométrique) de disulfure de molybdène (MoS₂), composés lamellaires qui sont promus par du cobalt ou du nickel (phase Co(Ni)MoS) et dispersés à la surface d'une alumine de grande aire spécifique. De nombreuses techniques de caractérisation déjà utilisées pour l'étude de ces phases (Mössbauer, Raman, RMN, XPS...) n'ont pas pu apporter de réponses univoques sur des questions telles que

la dispersion de la phase active ou la localisation du promoteur. Les premiers travaux ayant eu recours à l'EXAFS ont par contre clairement mis en évidence l'intérêt de cette méthode, notamment pour évaluer la dispersion des cristallites de MoS₂ [4]. En effet, l'EXAFS donne accès au nombre de coordination moyen du molybdène N(Mo-Mo), qui varie avec le rapport N(Mo cœur)/N(Mo bord), ce qui permet de déterminer la longueur des feuillets [5]. L'empilement des feuillets a également été discuté sur la base d'un pic centré à 6,3 Å (TF du signal EXAFS) dont la simulation a révélé ultérieurement qu'il correspond à une contribution Mo-Mo interfeuillets exacerbée par un phénomène de diffusion multiple du photoélectron [6]. En considérant un modèle géométrique hexagonal, il est aussi apparu que les tailles déduites des calculs EXAFS (1 nm) étaient inférieures à celles déterminées par microscopie électronique haute résolution (2-3 nm). Ce désaccord a pu être expliqué en supposant des effets de distorsion de bord et de désordre dans les particules [7] qui ont ensuite été confirmés aussi bien par la théorie que par l'expérience.

Ainsi la modélisation par DFT (« density functional theory ») a montré que les taux de couverture en soufre des deux types de bord des feuillets hexagonaux (métalliques et soufrés, figure 2a) variaient selon l'environnement gazeux (pressions partielles en H₂S et H₂) [8], conduisant à trois surfaces stables distinctes selon l'atmosphère environnante. Le passage de l'une à l'autre induit des restructurations de surface et ainsi des changements de la coordination des atomes de molybdène de bord et des distances Mo-Mo (voir tableau et flèches sur la figure 2a). Une preuve expérimentale de ces distorsions est apportée par l'EXAFS *in situ*, comme illustré sur la figure 2b qui montre les variations des modules de transformée de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du Mo enregistrés pour un échantillon à 12 % en masse de molybdène sous des atmosphères H₂/H₂S variables.

Tableau – Nombre de coordination Mo-S et distances Mo-Mo caractéristiques des surfaces MoS₂ stables calculées par DFT pour différentes atmosphères H₂/H₂S environnantes.

D1, D2 et D3 sont les distances Mo-Mo représentées sur la figure 2a.

	sous H ₂	sous H ₂ /H ₂ S	sous H ₂ S
N _{Mo-S} (bord soufré)	4,0	6,0	6,0
N _{Mo-S} (bord métallique)	6,0	6,0	6,0
N _{Mo-S} (global)	5,4	6,0	6,0
D1 (nm)	0,316	0,316	0,316
D2 (nm)	0,322	0,322	0,310
D3 (nm)	0,306	0,322	0,322
D moyen	0,315	0,318	0,316

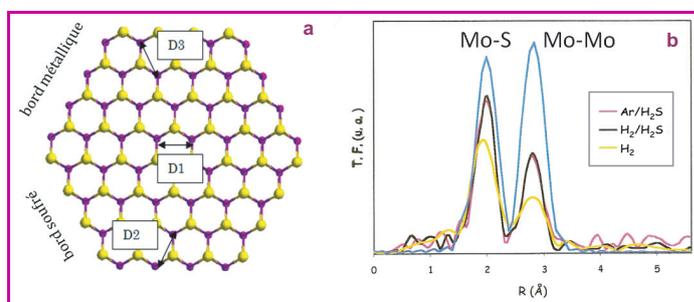


Figure 2 - (a) Feuille hexagonale de MoS₂ de longueur 2,2 nm (Mo₄₈S₉₆) ; molybdène en violet, soufre en jaune) et (b) transformée de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du Mo d'un catalyseur MoS₂/alumine sous différentes atmosphères.

Le spectre en bleu est celui du MoS₂ massif utilisé comme référence. Les distances D1, D2 et D3 sont les distances Mo-Mo dans le solide (D1), en surface sur le bord métallique (D2) et sur le bord soufré (D3) des cristallites de MoS₂.

Cette étude met aussi l'accent sur le fait que la détermination de la taille de cristallites de MoS₂ à partir des nombres de coordination moyens doit être effectuée avec précaution comme détaillé dans la référence [8]. Il n'en reste pas moins indéniable que l'EXAFS est un outil particulièrement performant pour les mesures de taille des nanoparticules métalliques comme cela avait déjà été discuté en détail par Gregor et Lytle [9].

Des études par EXAFS *in situ* de phases promues ont également été rapportées. Elles ont mis en évidence l'évolution de l'environnement du molybdène et des atomes promoteurs en cours de sulfuration [10] et ont permis de mieux comprendre la genèse des phases actives CoMoS [11] ou de sulfures mixtes de molybdène et de tungstène [12]. Dans ce dernier cas, il a été montré que la phase mixte n'était pas composée d'empilements alternés de feuillets contenant chacun un seul des deux métaux de transition, mais plutôt de feuillets constitués à la fois de molybdène et de tungstène. Dans ce travail, la sensibilité du signal à la nature chimique du rétrodiffuseur, en particulier la différence de phase importante des oscillations EXAFS induite par la substitution du molybdène par le tungstène, a été un facteur clé pour pouvoir conclure sans ambiguïté à la présence des deux types d'atomes au sein du même feuillet.

Activation de catalyseurs sulfure supporté sur zéolithe pour l'hydrogénation d'aromatiques

Un autre exemple tiré du domaine de l'hydrodésulfuration profonde des coupes pétrolières est celui de la désulfuration de composés soufrés réfractaires tels que le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT) qui nécessite des catalyseurs très actifs en hydrogénation des aromatiques. Il a été montré que l'activité intrinsèque en hydrogénation de la tétraline des particules de sulfure de ruthénium supportées sur zéolithe acide (zéolithes HY partiellement désaluminées) pouvait être jusqu'à 500 fois plus élevée que celle d'un catalyseur NiMoS supporté sur alumine [13]. Pour mieux comprendre l'origine de l'activité hydrogénante du sulfure de ruthénium supporté sur zéolithe, une étude EXAFS *in situ* de l'activation d'un catalyseur contenant 1 % en masse de ruthénium, préparé par imprégnation d'une zéolithe HY avec une solution de

Ru(NH₃)₆Cl₃, a été réalisée (ligne 10B, Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japon) [14]. Les spectres EXAFS, enregistrés tout d'abord durant la montée progressive en température sous mélange sulfurant (15 % H₂S/H₂, P = 1 bar), montrent que la sulfuration du ruthénium débute dès 25 °C et est complète à 100 °C (figure 3a). Cette sulfuration est suivie d'une réduction partielle du sulfure de ruthénium en ruthénium métal lors du traitement jusque 400 °C. De très petites particules (1,1 nm) sont alors observées par microscopie électronique à transmission, ce qui conduit à envisager la formation, après activation à 100 °C, de particules de sulfure de ruthénium composées de 38 atomes de ruthénium (figure 3c). Celles-ci seraient superficiellement réduites après activation à 400 °C et présenteraient en surface des domaines métalliques dans lesquels la quasi-totalité des atomes de ruthénium de surface serait engagée (figure 3d).

En conditions réactionnelles (250 °C, pression atmosphérique, pressions partielles de H₂S de 350 ppm et de toluène de 23 mbar), il a également été montré que l'introduction du toluène dans la charge induit une modification rapide du signal EXAFS, visible aussi par la diminution du pic correspondant aux voisins ruthénium caractéristique des domaines métalliques (module TF, figure 3b). Même si ce phénomène n'est pas encore clairement expliqué, il pourrait traduire une augmentation du désordre, comme discuté dans le paragraphe précédent pour le cas du molybdène. Le fait que la modification ne concerne que les voisins Ru (et non les voisins S) montre que la réaction a lieu sur ces sites métalliques et non sur la phase sulfure.

Une nouvelle ère pour les études XAS : la résolution temporelle

L'attrait pour les approches *in situ* et *operando* n'a cessé de croître ces dernières années. Pour l'absorption X, cette tendance a grandement bénéficié de l'avènement de la résolution temporelle, avec des durées d'acquisition qui sont désormais ramenées à des ordres de grandeur compatibles avec les phénomènes de la catalyse (voir encadré 2). Les trois exemples qui suivent illustrent ces potentialités.

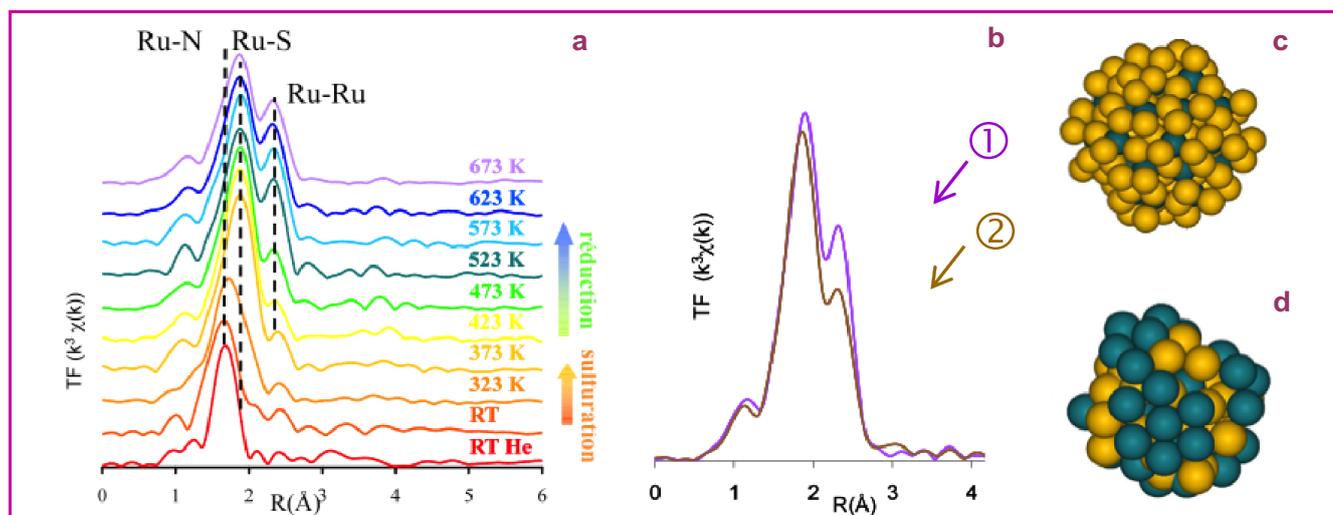


Figure 3 - Évolution du module TF du signal EXAFS de (a) Ru(NH₃)₆³⁺/HYd lors d'une montée en température sous 15 % H₂S/H₂ et (b) ① RuS_x/HYd 2 h 250 °C, 350 ppm H₂S/H₂ puis ② idem en présence de toluène ; schémas représentant une particule de sulfure de ruthénium (Ru en bleu, S en jaune) après activation à (c) 100 °C (particules complètement sulfurées) puis (d) 400 °C (formation de domaines métalliques en surface).

Encadré 2

XAS dispersif et Quick EXAFS

Deux techniques d'analyse XAS sont de nos jours disponibles pour des études « cinétiques » résolues dans le temps, à savoir la technique en dispersion d'énergie (mode XAS dispersif) ou le balayage rapide en énergie (Quick-EXAFS). Dans le mode dispersif, un faisceau polychromatique est focalisé sur l'échantillon et dispersé en énergie sur un détecteur sensible en position, ce qui permet de reconstruire le spectre. La résolution temporelle est alors de l'ordre de la milliseconde. L'inconvénient majeur de cette technique est sa mise en œuvre assez difficile. De plus, pour des poudres non homogènes, contenant des cristallites poreux de petites tailles (ce qui est souvent le cas des catalyseurs hétérogènes), une possible perte de résolution dans la région du seuil d'absorption a été rapportée, rendant alors la technique inopérante [a]. Le Quick-EXAFS utilise quant à lui un monochromateur standard monté sur un dispositif oscillant [b]. La fréquence des oscillations règle alors la fréquence d'acquisition qui est typiquement de l'ordre de la seconde et peut descendre à la centaine de millisecondes. Il est ainsi possible de suivre en fonction du temps, dans des conditions temporelles satisfaisantes, aussi bien la préparation et/ou l'activation de catalyseurs (mode *in situ*, traitement sous atmosphère contrôlée et en température) que leur évolution durant la réaction catalytique (mode *operando*, sous gaz réactif).

[a] Newton M.A., Dent A.J., Fiddy S.G., Jyoti B., Evans J., Combining diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS), dispersive EXAFS, and mass spectrometry with high time resolution: Potential, limitations, and application to the study of NO interaction with supported Rh catalysts, *Catal. Today*, **2007**, *126*, p. 64.

[b] Briois V., Fonda E., Belin S., Barthe L., La Fontaine C., Langlois F., Ribbens M., Villain F., SAMBA: The 4-40 keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL, *UVX 2010*, **2010**, p. 41.

Suivi par XAS dispersif de la réhydratation d'ions Ni²⁺ échangés dans une zéolithe

Dans ce premier exemple, la spectroscopie XAS a été employée en mode dispersif (ligne D11 du LURE) pour suivre l'environnement de cations Ni²⁺ en cours de réhydratation d'un catalyseur zéolithique (structure faujasite, *figure 4a*) chargé à 3 % en masse de nickel [15]. La résolution temporelle de 500 ms utilisée permet de visualiser de manière continue l'évolution des modules de la TF du signal EXAFS (seuil K du Ni, *figure 4b*). Les sites actifs sont ici des Ni²⁺ échangés, localisés dans les pores de la zéolithe sur des positions classiquement appelées « sites cationiques », dont le rôle est d'accueillir les cations compensateurs de la charge négative du réseau zéolithique. Rappelons que cette charge négative est générée par la présence d'atomes d'aluminium « tétraédriques » dans la charpente aluminosilicate microporeuse et qu'elle doit être contrebalancée pour assurer la neutralité du solide, ce qui conduit aux propriétés bien connues d'échange d'ions et de réactivité (acide et/ou basique) des zéolithes. Dans le cas de ce système, la spectroscopie XAS montre qu'à l'état déshydraté, le cation Ni²⁺ est confiné dans les doubles prismes hexagonaux de la structure faujasite (*figure 4c*) où il est stabilisé par interaction forte avec les atomes du réseau zéolithique, c'est-à-dire à la fois avec des oxygènes ($d_{\text{Ni-O}} = 2,06 \text{ \AA}$) et des atomes (Si, Al) en configuration tétraédrique ($d_{\text{Ni-T}} = 2,73$ et $3,33 \text{ \AA}$), en bon accord avec les résultats de modélisation [16]. En atmosphère ambiante (pression partielle en eau), une sphère d'hydratation se forme rapidement autour du cation Ni²⁺ et ce dernier migre vers les supercages dont la taille ($\varnothing \approx 13 \text{ \AA}$) permet d'accueillir le complexe hydraté Ni(H₂O)₆²⁺ (*figure 4d*). La coordination Ni-T disparaît alors et seule subsiste une sphère de coordination du nickel constituée de six voisins oxygène issus des molécules d'eau d'hydratation (*figure 4b*).

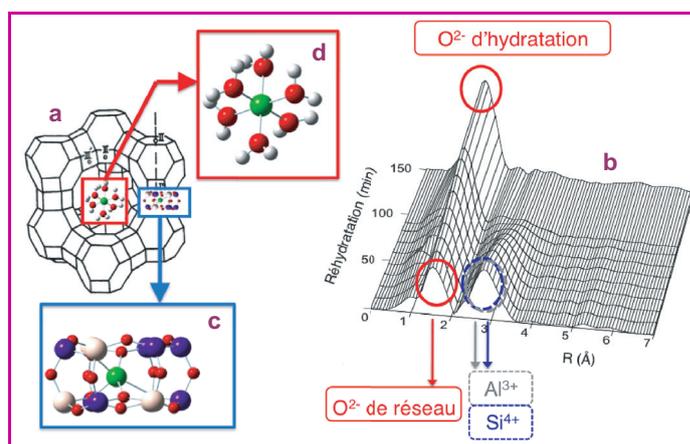
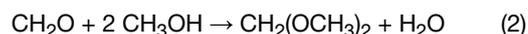
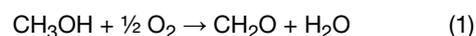


Figure 4 - Suivi par EXAFS dispersif au seuil K du nickel de la réhydratation des cations Ni²⁺ (vert) dans une zéolithe Ni/NaX de structure FAU : (a) représentation schématique de la structure faujasite, (b) évolution en fonction du temps du module TF du signal EXAFS (sans correction de phase) et visualisation de l'environnement du nickel aux états (c) déshydraté et (d) réhydraté (nickel en vert, oxygène en rouge, aluminium en blanc, silicium en bleu).

Étude de la réduction de catalyseurs au rhénium supporté pour la conversion du méthanol

La conversion directe par catalyse hétérogène du méthanol (ou de l'éthanol) en diméthoxyméthane (ou en diéthoxyéthane) est une manière propre et élégante d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée (additifs pour carburants, solvants verts). Les catalyseurs à base d'oxyde de rhénium supporté ont la particularité de posséder cette bifonctionnalité « acide/redox » nécessaire à cette réaction, à savoir une fonction redox pour l'étape initiale d'oxydation (réaction 1), et une fonction acide permettant la condensation des produits formés (réaction 2).



Afin de mieux comprendre les mécanismes précis de cette réaction, l'état d'un catalyseur à 7,5 % en masse de rhénium supporté sur alumine, préalablement activé sous flux d'oxygène à 350 °C puis refroidi et stabilisé à 30 °C sous flux d'hélium, a été suivi par Quick-EXAFS (ligne de lumière SAMBA, synchrotron SOLEIL) lors d'une montée en température sous flux de 5 % de CH₃OH dans l'hélium. Les spectres EXAFS enregistrés lors du chauffage sous méthanol (*figure 5a*) et les modules des TF correspondantes (*figure 5b*) montrent une évolution progressive du catalyseur qui se traduit par la diminution du pic TF initial visible à 1,4 Å (typique d'une liaison Re=O_t avec les voisins oxygène terminaux du rhénium) et l'apparition de deux nouveaux pics à 1,8 Å (liaison simple Re-O) et 2,7 Å (contribution Re-Re). L'affinement du spectre EXAFS obtenu en fin de traitement montre que le pic Re-O provient en partie des entités tétraédriques ReO₄⁻ de départ, mais aussi d'un composé ReO₂ formé en cours de réduction qui est aussi responsable du pic Re-Re. Ce résultat est très différent de celui obtenu après réduction du solide sous flux de H₂ pour lequel une formation majoritaire de rhénium métallique est identifiée, en plus du composé ReO₂ (*figure 5c*). Cela est également confirmé par le spectre XANES obtenu en fin de réduction (*figure 5d*), qui peut être reproduit par combinaison linéaire de spectres références (ReO₄⁻, ReO₂ et Re métal).

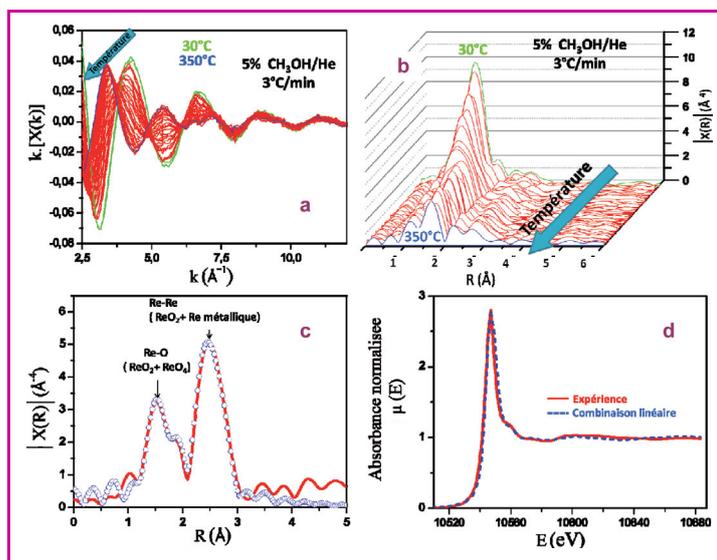


Figure 5 - Spectres d'un catalyseur $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ enregistrés au seuil L_{III} du Re montrant l'évolution avec la température sous flux de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ (a) du signal EXAFS et (b) des modules de TF correspondants (sans correction de phase) ; (c) affinement du module de la TF du spectre EXAFS enregistré en fin de réduction sous flux de H_2 (spectre expérimental en trait plein, affinement visualisé par les ronds) et (d) spectre XANES mesuré (trait plein) et reconstruit par combinaison linéaire (trait pointillé) de spectres références (ReO_4^- , ReO_2 et Re métal).

La spectroscopie XAS a donc permis de montrer que le rhénium est réduit sous flux de méthanol dès 300 °C en formant uniquement des entités Re^{IV} et Re^{VII} , alors que le rhénium métallique est majoritaire sous flux de H_2 . Ceci aide à comprendre la réactivité particulière de ces catalyseurs dont la réduction est bloquée à Re^{IV} sous méthanol, favorisant ainsi l'oxydation ménagée de ce réactif en formol (couple $\text{Re}^{6+}/\text{Re}^{4+}$, réaction 1). L'acidité du Re^{VII} , toujours présente en fin de réaction, permet de catalyser la réaction de condensation (réaction 2).

Catalyseurs à base de cobalt supporté pour la synthèse Fischer-Tropsch

Le procédé Fischer-Tropsch consiste à produire des alcanes longs, des alcènes ou des alcools à partir du gaz de synthèse (mélange gazeux CO/H_2) issu du méthane, du charbon ou de la biomasse. Il s'agit d'un procédé de synthèse de carburants ultra-propres (sans soufre, ni aromatiques) susceptibles de se substituer à l'essence ou au gazole issus du raffinage et qui représente l'une des réponses possibles

à la diminution attendue des ressources pétrolières. Le fer, peu coûteux, est le métal traditionnellement utilisé pour catalyser cette réaction, mais les catalyseurs riches en fer ont une mauvaise tenue mécanique et se détériorent avec le temps. Le cobalt résiste mieux à la désactivation et se révèle plus sélectif que le fer, mais son coût plus élevé exige que sa dispersion soit optimisée [17-18]. Des protocoles de synthèse de catalyseurs supportés au cobalt ont ainsi été développés de façon à contrôler la taille des nanoparticules de cobalt métallique résultant des traitements thermiques. Il a été montré qu'une façon de mieux contrôler la taille des nanoparticules de cobalt métallique, formées après activation de catalyseurs à 10 % en masse de cobalt supporté sur silice, est d'ajouter du sorbitol (un polyol de composition $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$) dans la solution d'imprégnation contenant le précurseur nitrate de cobalt(II). Après imprégnation, les solides sont séchés puis calcinés.

Pour comprendre le rôle de cet additif, la spectroscopie Quick-EXAFS a été appliquée au seuil K du Co pour suivre la calcination sous flux gazeux O_2/He de catalyseurs préparés respectivement sans (figure 6a) et avec sorbitol (figure 6b). Pour améliorer le rapport signal/bruit, chaque transformée de Fourier provient de la somme des signaux sur dix spectres, ce qui équivaut à un différentiel inférieur à 0,5 °C pendant la montée en température. À moins que les transformations ne soient extrêmement rapides, le Quick-EXAFS garantit donc que les phases détectées n'évoluent pas entre le début et la fin de l'enregistrement d'un spectre.

Tant que le cobalt se trouve sous forme de nitrate plus ou moins déshydraté, un seul pic est visible sur la transformée de Fourier à environ 2 Å et correspond aux voisins oxygène de l'ion Co^{2+} en coordination octaédrique. Le sel se décompose ensuite en oxyde Co_3O_4 (structure spinelle, doublet de pics des seconds voisins cobalt à 2,87 et 3,35 Å [19]), mais la transformation se produit à plus haute température pour l'échantillon préparé avec additif (200-220 °C au lieu de 160-180 °C sans sorbitol). Ceci montre que, même en faible quantité, le sorbitol présente sur le support imprégné et séché retarde la décomposition du sel précurseur. En donnant ainsi accès à la température exacte de décomposition, le Quick-EXAFS permet d'optimiser le protocole d'activation des catalyseurs. Après calcination à 400 °C et retour à température ambiante, il est possible de comparer la taille des nanoparticules de Co_3O_4 au moyen de l'intensité des pics de seconds voisins. Les nanoparticules d'oxyde provenant de la synthèse ex-sorbitol apparaissent plus petites.

Les cristallites d'oxyde de cobalt doivent ensuite être réduites par traitement sous flux d'hydrogène pour se transformer en nanoparticules métalliques qui sont les phases

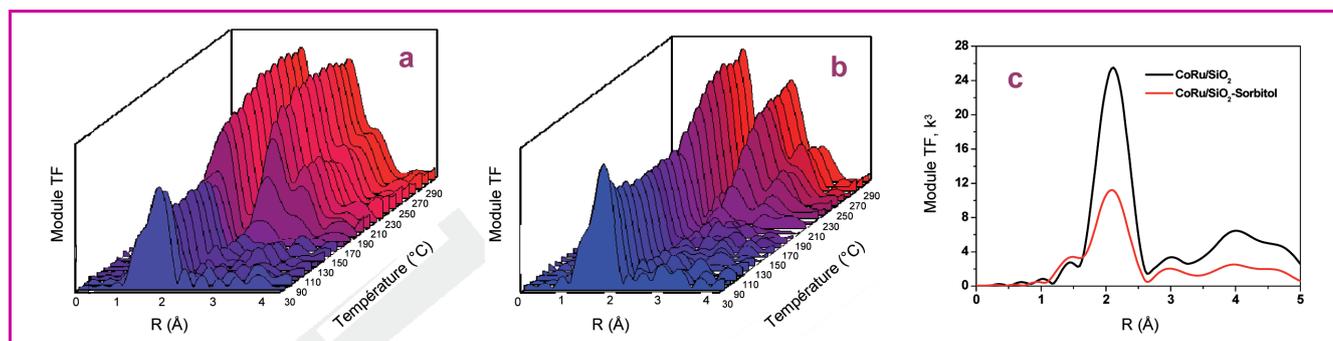


Figure 6 - Évolution des modules de la transformée de Fourier des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du Co lors de la calcination des catalyseurs Co/SiO_2 préparés sans (a) et avec ajout (b) du sorbitol et (c) comparaison des modules après réduction et retour à température ambiante des catalyseurs promus par le ruthénium (CoRu/SiO_2).

actives pour la réaction Fischer-Tropsch. L'ajout d'un promoteur de réduction tel que le ruthénium en faible quantité permet d'assurer une réduction totale du cobalt sous H_2 , même pour les particules d'oxydes les plus petites connues pour être plus difficiles à réduire. Ici encore, la technique Quick-EXAFS *in situ* a permis d'identifier les températures de formation des phases métalliques et de quantifier les taux de réduction. Par ailleurs, les transformées de Fourier des spectres EXAFS enregistrés après retour à température ambiante et sans remise à l'air montrent une meilleure dispersion du métal lorsque la synthèse du catalyseur a été réalisée en présence du sorbitol (nombre de voisins cobalt plus faible, *figure 6c*).

La structure des catalyseurs évolue au cours de la réaction. Cette évolution a pu être suivie par couplage de plusieurs techniques (« high resolution powder diffraction » (HRPD), EXAFS, XANES, Raman) au cours de la réaction Fischer-Tropsch elle-même, dans des conditions de fonctionnement proches de celles utilisées en milieu industriel (pression jusqu'à 20 bar, température élevée, vitesse spatiale du gaz réactif, taux de conversion). Les données enregistrées sur la ligne SNBL (Swiss-Norwegian Beamline, BM1A) de l'ESRF ont été corrélées aux performances catalytiques déduites de l'analyse simultanée des produits de la réaction par microchromatographie en phase gazeuse. Ces expériences ont révélé des phénomènes de frittage des nanoparticules de cobalt dans des catalyseurs Co/Al_2O_3 pendant les cinq premières heures de réaction et ont montré que la morphologie des phases actives des catalyseurs Fischer-Tropsch est très sensible aux conditions réactionnelles [20]. En faisant varier les conditions de travail, la formation de différentes espèces à base de cobalt (cobalt cfc, cobalt hc, carbures, oxydes) a été identifiée et corrélée aux modifications importantes des performances catalytiques révélées par les mesures en ligne.

Ces résultats permettent de mieux cerner les espèces actives (cobalt métallique cfc ou hc) en synthèse Fischer-Tropsch et de mieux comprendre les phénomènes de désactivation au cours de la réaction, ce qui devrait permettre d'augmenter la durée de vie des catalyseurs.

Étude sur des catalyseurs modèles : EXAFS en incidence rasante

La conception raisonnée d'un matériau catalytique peut être facilitée par des approches « modèles », dont la plus connue est l'approche dite « science des surfaces », introduite au début du siècle dernier par Langmuir et largement développée depuis, notamment par Gerhard Ertl et son équipe [21]. Cette approche vise à simplifier un catalyseur réel en utilisant des systèmes chimiques modèles (le plus souvent des supports plans monocristallins) capables de reproduire le comportement d'une particule métallique ou d'une surface pulvérulente de grande aire spécifique. L'exemple présenté ici développe cette approche science des surfaces en phase aqueuse : les méthodes d'élaboration du catalyseur classiquement utilisées sur poudres (impregnation en solution aqueuse d'un précurseur métallique sur un support oxyde) sont conservées mais appliquées à des supports oxydes plans monocristallins.

Une technique de caractérisation adaptée : l'EXAFS en incidence rasante

La caractérisation de catalyseurs supportés modèles nécessite l'emploi de techniques extrêmement sensibles puisqu'il s'agit de sonder des espèces de surface très diluées

(environ 1 atome par nm^2) sur des supports plans de surface négligeable. La spectroscopie XAS est particulièrement bien adaptée puisqu'elle combine à la fois une bonne sensibilité et une utilisation possible dans des conditions expérimentales variables (pression, température). D'autre part, la spectroscopie XAS peut être rendue sensible à la surface en travaillant en incidence rasante, ceci additionné à la polarisation naturelle du faisceau synchrotron et à l'utilisation de systèmes orientés permet de sonder l'environnement de l'atome absorbeur dans les trois directions de l'espace (voir *encadré 3*).

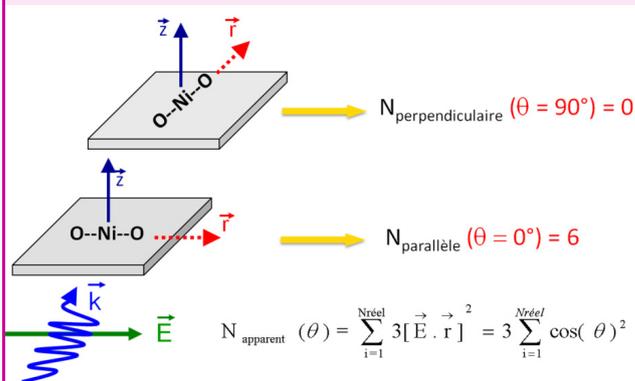
Encadré 3

EXAFS en incidence rasante

Étant donné la faible section efficace d'interaction entre les rayons X et la matière, la spectroscopie d'absorption de rayons X n'est pas connue pour être une technique de surface mais plutôt de volume ; néanmoins la spectroscopie XAS peut être rendue sensible à la surface en travaillant en incidence rasante. En effet, en dessous d'un angle critique, les rayons X ne sont pas réfractés par la surface du matériau mais totalement réfléchis : c'est la réflexion totale externe. Cette variante de l'EXAFS classique est alors appelée GI-EXAFS (pour « grazing-incidence EXAFS ») [a] ou PTRF-XAFS (pour « polarization-dependent total reflection fluorescence EXAFS ») [b]. Dans ce cas, la détection du signal se fait le plus souvent en mode fluorescence. Une autre variante existe, à savoir le Refl EXAFS [c], pour lequel la réflexion totale est mesurée au lieu de la fluorescence.

L'utilisation du rayonnement synchrotron et de systèmes monocristallins orientés permet de mettre à profit la polarisation naturelle du faisceau synchrotron pour sonder l'environnement de l'atome absorbeur dans les différentes directions de l'espace. Le paramètre le plus sensible à l'effet de la polarisation est le nombre de voisins N mesuré. En effet, N apparent dépend de l'orientation de l'échantillon par rapport au vecteur champ électrique du faisceau X incident et pourra être différent du nombre de voisins réels de l'atome absorbeur (voir *figure*). Dans l'exemple de cette figure, le N mesuré sera trois fois supérieur au N réel lorsque la direction de la liaison absorbeur-rétrodiffuseur est parallèle à celle du vecteur champ électrique. Par contre, N sera nul si la direction de la liaison est perpendiculaire à celle du vecteur champ électrique.

- [a] Brown G.E. Jr., Trainor T.P., Chaka A.M., *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, A. Nilsson, L.G.M. Pettersson, J.K. Nørskov (eds), Elsevier, 2008, p. 457-509.
 [b] Chun W.J., Asakura K., Iwasawa Y., Anisotropic ordering of Mo species deposited on $TiO_2(110)$ characterized by polarization-dependent total reflection fluorescence EXAFS (PTRF-EXAFS), *Catal. Today*, 2001, 66, p. 97.
 [c] D'Acapito F., Davoli I., Ghigna P., Mobilio S., The ReflEXAFS station at the GILDA beamline (BM08) of ESRF, *J. Synchrotron Rad.*, 2003, 10, p. 260.



Effet de la polarisation du rayonnement synchrotron sur le nombre N apparent de voisins mesurés en EXAFS dans le cas hypothétique d'un atome de nickel (absorbeur) entouré de deux atomes d'oxygène (rétrodiffuseurs).

θ est l'angle entre le vecteur champ électrique (E) et la direction de la liaison absorbeur-rétrodiffuseur (r).

Une étude de cas : le système Ni/Al₂O₃

Nous présentons ici la caractérisation de catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine γ (Ni/Al₂O₃), systèmes catalytiques qui trouvent des applications dans les procédés d'hydrogénation ou de production de gaz de synthèse (CO + H₂). Le support est modélisé par de l'alumine α sous forme plane et monocristalline (« wafer »). Le nickel a été déposé à partir d'une solution de nitrate de nickel sur ces wafers d'alumine α exposant les plans (1 $\bar{1}$ 02) ou (0001). Les expériences EXAFS au seuil K du Ni ont été réalisées et reproduites sur trois lignes EXAFS différentes : BM08 (Gilda) et BM30B (Fame) à l'ESRF et Diffabs à SOLEIL.

Le signal EXAFS (figure 7a) du wafer (1 $\bar{1}$ 02) orienté parallèlement au vecteur champ électrique du rayonnement synchrotron montre des battements multiples (à 5,0 et 7,5 Å⁻¹) indiquant la présence de plusieurs couches de voisins. Au contraire, le signal EXAFS obtenu pour une orientation perpendiculaire à la surface consiste en une oscillation unique indiquant la présence d'un seul type de voisins. Ces conclusions sont confirmées par la TF du signal EXAFS (figure 7b) qui montre la présence d'un pic de seconds voisins (vers 2,8 Å) largement plus intense pour une orientation parallèle. L'affinement du spectre EXAFS montre que la première couche est due à des voisins oxygène. La seconde couche, par contre, est due à des voisins nickel situés à une distance de 3,1 Å qui sont au nombre de 6 pour la polarisation parallèle et 0,8 pour la polarisation perpendiculaire. La distance Ni-Ni et le nombre de voisins observés pour la polarisation parallèle sont en accord avec la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ sur la surface. Le fort effet de polarisation observé semble indiquer que cette précipitation se fait de manière orientée et parallèle à la surface (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α . En fait, l'hydroxyde de nickel adopte une structure de type brucite (Mg(OH)₂) avec des feuillets Ni(OH)₂ empilés selon l'axe (001). Le signal EXAFS et sa dépendance à la polarisation montre donc que l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ précipite avec l'axe (001) perpendiculaire à la surface en accord avec l'observation d'un nombre de voisins nickel proche de 0 pour la configuration perpendiculaire. L'effet de polarisation du wafer (1 $\bar{1}$ 02) est également observé sur les structures XANES du spectre d'absorption (voir figure 8). Pour confirmer que cet effet de polarisation des structures XANES est également dû à une précipitation parallèle de l'hydroxyde de nickel sur la surface (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α , nous avons calculé au moyen du programme FDMNES [22] les spectres XANES de l'hydroxyde de nickel selon les directions (001) et (100). Le spectre XANES expérimental, lorsque le wafer (1 $\bar{1}$ 02) est orienté perpendiculairement au vecteur champ électrique du rayonnement synchrotron, est similaire à celui obtenu par modélisation du solide (Ni(OH)₂) selon la direction (001), alors

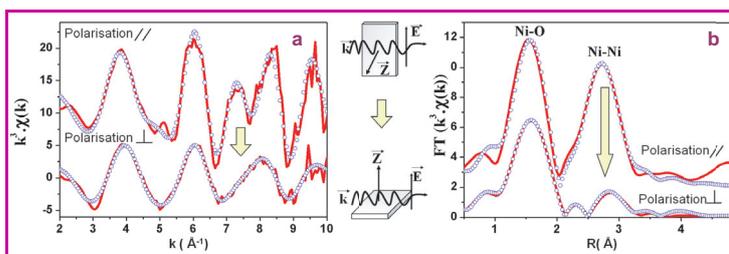


Figure 7 - (a) Spectres EXAFS au seuil K du Ni (pondéré par k^3) et (b) transformées de Fourier correspondantes de l'échantillon obtenu par dépôt de Ni^{II} sur la face (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α pour les polarisations parallèle et perpendiculaire.

En trait plein rouge le spectre expérimental et en cercle bleu l'affinement.

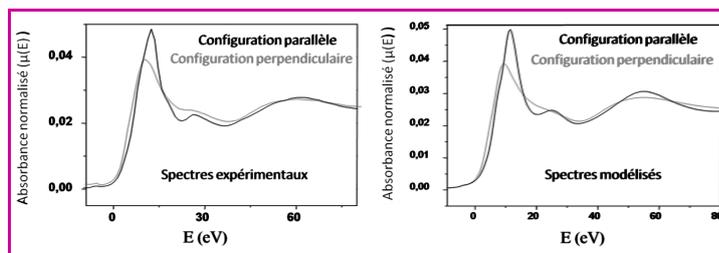


Figure 8 - Spectres XANES expérimentaux au seuil K du nickel de l'échantillon obtenu par dépôt de Ni^{II} sur la face (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α pour les polarisations parallèle et perpendiculaire et spectres XANES calculés au moyen du programme FDMNES.

que le spectre XANES expérimental, lorsque le wafer (1 $\bar{1}$ 02) est en configuration parallèle, est similaire au spectre XANES théorique du Ni(OH)₂ selon la direction (100) (voir figure 8). Ceci est donc en parfait accord avec le résultat EXAFS confirmant ainsi une précipitation orientée et parallèle de Ni(OH)₂ sur la surface (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α . Ces résultats obtenus sur surfaces planes doivent permettre une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors de l'imprégnation de supports pulvérulents et ainsi de contrôler la taille des particules métalliques de nickel obtenues lors de l'activation du catalyseur par réduction [23].

L'exemple développé ici montre qu'une approche modèle, à partir de supports plans (alumine α) présentant un nombre limité de sites parfaitement identifiés, permet une description, à l'échelle moléculaire, des interactions support-adsorbat. L'utilisation de la spectroscopie XAS permet à la fois de s'affranchir des conditions d'ultraviolette généralement requises dans une démarche de type science des surfaces et de profiter de la polarisation du rayonnement synchrotron pour apporter des renseignements structuraux complémentaires.

Conclusions et perspectives

L'essor des techniques spectroscopiques durant les trois dernières décennies a permis d'aborder la caractérisation des catalyseurs dans un cadre qui a régulièrement progressé avec l'amélioration de la sensibilité des appareils et le développement de cellules de traitement et de réaction de mieux en mieux adaptées aux contraintes de la catalyse, allant des expérimentations initiales *ex situ* jusqu'au mode *operando* bien validé de nos jours. Les techniques associées au rayonnement synchrotron et en particulier l'EXAFS et le XANES ont pleinement contribué à cet essor et sont même devenues incontournables. En effet, elles permettent de sonder la structure locale sans avoir besoin de l'ordre à longue distance qui est souvent absent dans les phases actives des catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont par exemple souvent constitués de monocouches et/ou de nanoparticules (sous forme oxyde, sulfure ou métallique) supportées qui se prêtent mal à la caractérisation par diffraction des rayons X.

D'autre part, la gamme des énergies accessibles sur la plupart des synchrotrons permet de sonder tous les métaux de transition utiles en catalyse hétérogène, couvrant ainsi une palette très large des besoins. Il s'agit en outre de rayons X de haute énergie, qui permettent de travailler sous des environnements complexes (flux de gaz, haute température) autorisant les études *in situ* et *operando* indispensables pour élucider la structure des phases actives des catalyseurs pendant l'acte catalytique. La spectroscopie d'absorption de rayons X est donc une technique complémentaire des spectroscopies moléculaires telles que la spectroscopie de

diffusion Raman ou la spectroscopie d'absorption infra-rouge, la combinaison de ces techniques fournissant une compréhension poussée des systèmes catalytiques. Des couplages sont maintenant possibles et ont d'ailleurs été réalisés (Raman-EXAFS, HRPD-EXAFS...), permettant dès lors des analyses simultanées. Le couplage avec des calculs *ab initio*, que ce soit l'optimisation de la structure des modèles ou le calcul des spectres XANES, permet souvent d'affiner l'interprétation des résultats obtenus.

Une autre dimension importante est celle de la résolution temporelle, avec le développement récent des méthodologies du Quick-EXAFS qui permettent aujourd'hui d'obtenir des informations spectrales sur des échelles de temps très courtes, donnant ainsi accès à des études résolues dans le temps. Il devient dès lors envisageable d'étudier les systèmes catalytiques en régime transitoire, par exemple lors de modifications du régime gazeux des réactifs, et d'associer ces données aux changements de performances catalytiques identifiés grâce à des mesures en ligne par chromatographie en phase gaz ou spectrométrie de masse. La construction d'une nouvelle ligne dédiée à ces études résolues dans le temps (ROCK, acronyme de « Rocking Optics for Chemical Kinetics ») est d'ores et déjà programmée au synchrotron SOLEIL. Cette ligne ouvrira des perspectives nouvelles pour la caractérisation de la réactivité de ces catalyseurs et l'étude des mécanismes réactionnels. En particulier, la configuration prévue devrait permettre de caractériser de manière simultanée (ou à très faible intervalle de temps) deux seuils d'absorption différents, répondant ainsi à un défi supplémentaire qui est celui de l'analyse conjointe de deux (ou plus) métaux de transition différents lorsque ceux-ci sont présents simultanément sur un même catalyseur, comme cela est souvent le cas.

Enfin des études sur systèmes modèles sont indispensables pour la compréhension fine des phénomènes mis en jeu à toutes les étapes de la vie d'un catalyseur, de sa synthèse à sa désactivation en passant par sa réactivité. Nous avons cité l'absorption de rayons X en incidence rasante pour mieux comprendre l'interaction phase active-support, mais d'autres travaux sont effectués en diffraction et en diffusion de surface [24]. Les récentes études en photoémission à pression ambiante [25] devraient également déboucher sur des potentialités prometteuses, en permettant d'obtenir des informations non plus uniquement sur la phase active, mais aussi sur les adsorbats et les intermédiaires de réactions catalytiques.

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet « Spectroscopie d'Absorption X Operando » (SAXO, ANR-07-BLAN-0265-02).

Références

- [1] Joly Y., X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, p. 125120.
- [2] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W., Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) of supported platinum catalysts, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, p. 2009.
- [3] Stern E.A., Theory of the extended X-ray absorption fine structure, *Phys. Rev. B*, **1974**, 10, p. 3017.
- [4] Clausen B.S., Topsoe H., Candia R., Villadsen J., Lengeler B., Als-Nielsen J., Christensen F., Extended X-ray absorption fine structure study of cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, p. 3868.
- [5] de Boer M., van Dillen A.J., Koningsberger D.C., Geus J.W., The structure of highly dispersed SiO₂-supported molybdenum oxide catalysts during sulfidation, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 7862.
- [6] Calais C., Matsubayashi N., Geantet C., Yoshimura Y., Shimada H., Nishijima A., Lacroix M., Breyse M., Crystallite size determination of highly dispersed unsupported MoS₂ catalysts, *J. Catal.*, **1974**, 130, p. 1998.
- [7] Shido T., Prins R., Why EXAFS underestimated the size of small supported MoS₂ particles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 8426.
- [8] Plazenet G., Cristol S., Paul J.-F., Payen E., Lynch J., Sulfur coverage and structural disorder in γ -alumina-supported MoS₂ crystallites: an *in situ* EXAFS study, *PhysChemChemPhys*, **2001**, 3, p. 246.
- [9] Greegor R.B., Lytle F.W., Morphology of supported metal clusters: Determination by EXAFS and chemisorption, *J. Catal.*, **1980**, 63, p. 576.
- [10] Nielsen L.P., Christensen S.V., Topsoe H., Clausen B.S., Changes in metal-sulfur bond energy in promoted and unpromoted molybdenum catalysts, *Catal. Lett.*, **2000**, 67, p. 81.
- [11] Geantet C., Soldo Y., Glasson C., Matsubayashi N., Lacroix M., Proux O., Ulrich O., Hazemann J.-L., *In-situ* QEXAFS investigation at Co K-edge of the sulfidation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Catal. Lett.*, **2001**, 73, p. 95.
- [12] Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Harlé V., Benazeth S., Marhic C., Danot M., Two cation disulfide layers in the W_xMo_(1-x)S₂ lamellar solid solution, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 160, p. 147.
- [13] Breyse M., Cattenot M., Kougiouas V., Lavalley J.-C., Mauge F., Portefaix J.-L., Zotin J.-L., Hydrogenation properties of ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites, *J. Catal.*, **1997**, 168, p. 143.
- [14] Blanchard J., Bando K.K., Matsui T., Harada M., Breyse M., Yoshimura Y., Ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites: *In situ* XAS characterization during sulfidation and reaction, *Appl. Catal. A: General*, **2007**, 322, p. 98.
- [15] Groust J.F., Pommier C., Stievano L., Villain F., Giorgetti C., Baudet F., Massiani P., Real time monitoring of the evolution of Ni²⁺ environment in faujasite upon rehydration by *in situ* dispersive-EXAFS, *Catal. Lett.*, **2005**, 102(3-4), p. 257.
- [16] Guesmi H., Costa D., Berthomieu D., Massiani P., Nickel coordination to lattice oxygens in basic LSX, X and Y sodium faujasites: A DFT study, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(13), p. 5607.
- [17] Iglesia E., Reyes S.C., Madon R.J., Soled S.L., Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: Sites, pellets, and reactors, *Adv. Catal.*, **1993**, 39, p. 221.
- [18] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1692.
- [19] Ben Boubaker H., Mhamdi M., Marceau E., Khaddar-Zine S., Ghorbel A., Che M., Ben Taarit Y., Villain F., Effect of water on cobalt speciation during solid-state synthesis of Co²⁺/ZSM5 catalysts: Quantitative study by TPR and XAS, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 93, p. 62.
- [20] Karaca H., Safonova O.V., Chambrey S., Fongarland P., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M., Khodakov A.Y., Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.*, **2011**, 277, p. 14.
- [21] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007
- [22] www.neel.cnrs.fr/fdmnes
- [23] Carrier X., Marceau E., Che M., Physical techniques and catalyst preparation: Determining the interactions of transition-metal complexes with oxide surfaces, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, p. 1039.
- [24] Saint-Lager M.-C., Jugnet Y., Dolle P., Piccolo L., Baudoing-Savoie R., Bertolini J.-C., Bailly A., Robach O., Walker C., Ferrer S., Pd₃Ni₉₂(1 1 0) surface structure from surface X-ray diffraction. Surface evolution under hydrogen and butadiene reactants at elevated pressure, *Surf. Sci.*, **2005**, 587, p. 229.
- [25] Blum H., Havecker M., Kleimenov M.E., Schlögl R., Teschner D., Bukhtiyarov V.I., Ogletree D.F., Salmeron M., Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 14340.



E. Payen

Edmond Payen (auteur correspondant) et **Sylvain Cristol** sont professeurs respectivement à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille et à l'Université de Lille 1. **Élise Berrier** est chargée de recherche au CNRS, **Anne Griboval-Constant**, maître de conférences à l'Université de Lille 1, **Andrei Khodakov**, directeur de recherche au CNRS, et **Asma Tougerti** et **Jingping Hong**, post-doctorants. Ils appartiennent à l'Unité de catalyse et chimie du solide¹.

Laurent Barthe est assistant ingénieur et **Valérie Briois**,

directrice de recherche CNRS, au synchrotron SOLEIL².

Juliette Blanchard est chargée de recherche au CNRS, **Xavier Carrier** et **Michel Che**, professeurs, **Camille La Fontaine**, post-doctorant, **Éric Marceau**, maître de conférences, et **Pascale Massiani**, directrice de recherche au CNRS, à l'Université Pierre et Marie Curie au Laboratoire de Réactivité de Surface³.

Yves Joly est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Néel, Grenoble⁴.

¹ Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Université Lille 1, Bât. C3, Cité scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Courriel : edmond.payen@univ-lille1.fr

² Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

³ Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7197, Université Pierre et Marie Curie, 3 rue Galilée, F-94200 Ivry-sur-Seine.

⁴ Institut Néel, UPR CNRS 2940, Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9.