Apport du calcul *ab initio* en physico-chimie des surfaces catalytiques complexes

Exemple des catalyseurs métalliques à base de platine ultra-dispersés sur alumine

Céline Chizallet

Résumé Les catalyseurs de reformage catalytique, procédé majeur à l'échelle de la raffinerie, sont composés de

particules de platine subnanométriques dispersées sur un support oxyde de type alumine gamma. La nature des sites actifs et leur comportement catalytique demeurent sujets de controverse. Cet article montre les apports du calcul *ab initio* dans l'élucidation de la physico-chimie de surface de ces systèmes, en révélant des phénomènes de reconstruction forte des agrégats selon l'agencement atomique du support et de

l'environnement réactionnel.

Mots-clés Théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, platine, alumine, nanoparticules, morphologie,

hydrogène, catalyse hétérogène.

Abstract Insight from ab initio calculations for the physical-chemistry of complex catalytic surfaces: the case

of platinum-based catalysts ultra-dispersed on alumina

Catalytic reforming is a very important process in the refinery. Catalysts are composed of sub-nanometric platinum particles dispersed on a gamma-alumina support. The nature of the active sites and their catalytic behavior remains a matter of debate. This article shows the contribution of *ab initio* calculation to elucidate the physical-chemistry of these systems, revealing reconstruction phenomena of clusters, depending on the

local arrangement of atoms at the support and reaction environment.

Keywords Density functional theory, DFT, platinum, alumina, nanoparticles, morphology, hydrogen,

heterogeneous catalysis.

a physico-chimie des surfaces est au cœur des préoccupations de nombreuses disciplines, telles que la géologie, la corrosion, le stockage de l'énergie et la catalyse. La compréhension du comportement des catalyseurs hétérogènes et la prédiction de leurs performances requièrent une connaissance avancée de la structure et de la stabilité des sites actifs à l'échelle atomique. Souvent, dans le cas des catalyseurs industriels complexes, celles-ci ne sont pas connues a priori.

Le calcul quantique constitue un outil puissant, à même d'être exploité en catalyse, pour déterminer les propriétés à l'échelle atomique de tels systèmes. La figure 1 résume la méthodologie visée en calcul ab initio pour la catalyse. D'abord, des modèles de surface sont construits et leur géométrie optimisée, afin d'aboutir aux structures les plus stables possibles en fonction des conditions opératoires (température et pressions partielles des molécules présentes dans le milieu). Le calcul de caractéristiques spectroscopiques et leur comparaison avec les observations expérimentales sont à ce stade cruciaux pour identifier le modèle le plus pertinent d'une part, et pour attribuer les spectres d'autre part, si l'accord entre expérience et théorie est satisfaisant.

Ensuite, sur les modèles les plus pertinents, une étude de la réactivité des sites révélés par cette approche est alors entreprise. Les constantes des équilibres d'adsorption des

réactifs sur les sites de surface peuvent être déterminées, ainsi que la structure et la stabilité d'intermédiaires réactionnels possibles et des états de transition correspondants. Les mécanismes réactionnels les plus probables peuvent ainsi être identifiés, et les constantes de vitesses associées quantifiées.

Enfin, des résultats prédictifs en termes de vitesse de réaction et, le cas échéant, de sélectivité peuvent être obtenus en intégrant des données calculées *ab initio* (constantes d'équilibre et de vitesse des réactions considérées) dans des modèles d'échelle supérieure. Si des paramètres simples, appelés descripteurs de la réactivité, peuvent être identifiés, leur intégration dans les modèles cinétiques permet également d'anticiper la composition de nouveaux catalyseurs potentiellement plus actifs ou sélectifs. Afin d'améliorer le niveau de prédiction des modèles, on peut être amené à considérer des sources additionnelles de complexité (structures de sites actifs complémentaires, effet des concentrations surfaciques des réactifs ou des produits sur les cinétiques réactionnelles), représentées sur la *figure 1* dans la méthodologie sous forme d'une boucle.

Mes travaux de recherche collaboratifs en calcul *ab initio* appliqué à la catalyse à IFP Energies nouvelles suivent cette ligne directrice. Certains de ces aspects ont été récemment

I - Compréhension structurale - Construction de modèles pour les sites de surface - Analyse des propriétés énergétiques et électroniques - Calcul de caractéristiques spectroscopiques II - Calcul de réactivité III - Vers la prédiction chimique - Prédiction de l'activité/sélectivité macroscopique: simulation multi--Adsorption de réactifs échelle - Détermination d'intermédiaires - Identification de descripteurs et d'états de transition catalytiques - Calcul de profils d'enthalpie libre - Prédiction de nouvelles phases pour le réseau réactionnel actives

Figure 1 - Méthodologie générale suivie dans la simulation des systèmes catalytiques complexes par calculs de chimie quantique.

illustrés dans L'Actualité Chimique, notamment dans le domaine de la modélisation des aluminosilicates amorphes [1] et de la modélisation multi-échelle de la déshydratation de l'isopropanol sur alumine gamma [2]. J'ai choisi de décrire ici des systèmes différents : les catalyseurs à base de platine supportés sur alumine gamma (γ-Al₂O₃), employés industriellement pour la déshydrogénation d'alcanes en alcènes et en reformage catalytique au sein de la raffinerie. Le reformage catalytique consiste en la transformation de la coupe dite « naphta » issue de la distillation pétrolière pour produire des essences à haut indice d'octane comprenant notamment des molécules aromatiques (résistantes à l'auto-inflammation) [3]. En pratique, un ensemble de réactions se produit dans le réacteur, notamment la cyclisation d'alcanes linéaires en cyclanes, puis leur déshydrogénation en molécules aromatiques. Ces réactions sont catalysées par un catalyseur bifonctionnel. La fonction métallique est assurée par des particules à base de platine de très petite taille, subnanométriques. Un second métal, tel que l'étain ou le rhénium, est souvent associé au platine. Ces particules sont supportées sur alumine gamma chlorée. Ce support permet de garantir la stabilité des particules métalliques de petite taille, en ralentissant la migration des atomes métalliques qui aboutirait à une augmentation de la taille des particules, et apporte également une fonction acide nécessaire à certaines réactions impliquées en reformage.

La complexité de ce système réside dans la très petite taille des particules (en dessous du nanomètre), rendant ardue la caractérisation expérimentale de leur morphologie. A cette échelle de taille, on sait que toutes les propriétés sont modifiées par rapport au matériau massif [4]. Notamment, des structures peu symétriques sont présentes, dont la forme dépend fortement des conditions opératoires en termes de température et d'atmosphère réactionnelles. Cet article présente ainsi les apports du calcul ab initio dans la quantification de la stabilité des agrégats supportés en fonction de leur taille et de leur morphologie, de l'effet de l'alliage à un autre métal et à un promoteur, du taux de recouvrement en hydrogène (lié à la concentration de surface). L'étape clé de la validation des modèles a été permise par spectroscopie XANES (« X-ray absorption near edge structure ») in situ, ce qui a en outre permis l'attribution des évolutions du signal en fonction de la température de prétraitement et de la pression en dihydrogène. Enfin, nous montrons comment ces modèles consolidés permettent d'anticiper l'effet du taux de recouvrement en hydrogène lors des réactions de déshydrogénation des alcanes.

Les calculs reportés ici sont fondés sur la mécanique quantique et réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les systèmes sont modélisés de manière périodique, c'est-à-dire que les effets de support à longue distance sont pris en compte. Les énergies électroniques calculées entrent en compte dans un calcul plus large d'enthalpie libre du système (compte tenu des degrés de liberté dont ce dernier dispose), en utilisant un modèle de mécanique statistique (gaz parfait, adsorbat immobile, etc.) [1, 5-8].

Effets de taille, de morphologie et d'état de surface du support dans les catalyseurs au platine ultra-dispersé

Des agrégats comportant treize atomes, nombre permettant de former un cuboctaèdre (qui est de symétrie d'ordre 3) ou un icosaèdre (qui est de symétrie d'ordre 5) (figure 2a) ont été choisis pour l'étude. De plus, la taille de ces entités est légèrement inférieure à 1 nm. Les structures symétriques, comme l'icosaèdre et le cuboctaèdre, se sont avérées, selon le calcul DFT, moins stables en phase gazeuse [9] que des agrégats moins symétriques (figure 2a), tels des agrégats biplanaires, ou des édifices très irréguliers obtenus par recuit simulé (après prise en compte de l'agitation thermique, soit lors d'un calcul de dynamique moléculaire, qui consiste en l'intégration des équations du mouvement pour chaque noyau, dans un ensemble thermodynamique donné). Comme par ailleurs des modèles de surface d'alumine gamma ont été développés [10-11], incluant également l'effet du chlore sur le support [12], nous avons proposé des modèles d'agrégats supportés, pour des particules de platine contenant entre un et cinq atomes (qui ont été observés expérimentalement en microscopie électronique à transmission à haute résolution [13]), et pour les agrégats Pt₁₃ [14-15].

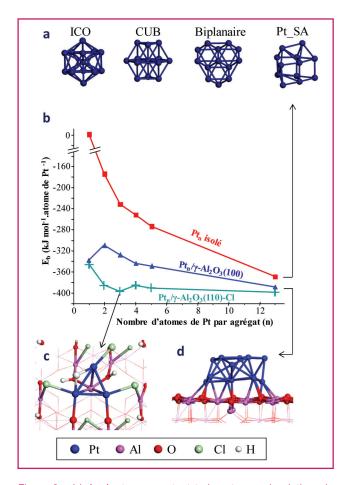


Figure 2 - (a) Agrégats comportant treize atomes de platine, de gauche à droite : icosaèdre (ICO), cuboctaèdre (CUB), agrégat biplanaire (BP) et structure obtenue par recuit simulé (Pt_SA). (b) Énergie de liaison calculée (en incluant la cohésion Pt-Pt et l'interaction métal/support) d'agrégats comportant n atomes de platine, isolés ou supportés sur γ -Al₂O₃. (c) Agrégat le plus stable sur alumine chlorée (Pt₃). (d) Agrégat Pt₁₃ le plus stable sur la surface (100) de l'alumine gamma, sans hydroxyle ni chlore. Adapté de [9, 14, 15, 22].

La surface d'alumine est composée de deux facettes principales: la facette (100), généralement dépourvue d'hydroxyles en conditions de reformage catalytique (typiquement, 800 K et une très faible pression de vapeur d'eau, de l'ordre de 10⁻² bar), et la facette (110), qui comporte des hydroxyles et des atomes de chlore en surface. Le rôle du chlore de surface sur l'acidité de Brønsted de l'alumine est généralement attribué à son électronégativité plus forte que celle de l'oxygène. Les calculs montrent qu'il induit un affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène entre hydroxyles de surface, rendant les protons correspondants plus disponibles pour des transferts avec les molécules réactives [12].

La stabilité des agrégats supportés, selon la facette considérée et la présence d'hydroxyle et/ou de chlore, a été comparée à celle des agrégats isolés. La figure 2b présente ainsi une grandeur appelée énergie de liaison, E_b, qui quantifie le gain en énergie apporté par la formation d'un agrégat supporté, à partir d'une surface de support sans agrégat, et du même nombre d'atomes métalliques que dans l'agrégat mais isolés en phase gazeuse. Cette grandeur inclut donc à la fois des données sur la cohésion entre les atomes métalliques et l'interaction métal/support. Pour les agrégats isolés, on sait que les agrégats les plus stables sont les plus gros et qu'ils auraient tendance spontanément à coalescer et grossir

[4]. Ceci explique la nécessité de stabiliser les agrégats sur un support. En effet, sur le support alumine, les calculs DFT montrent que la migration d'espèces de surfaces (protons, hydroxyles, chlorures) peut induire une stabilisation particulière de petits agrégats, s'expliquant par l'ancrage des agrégats sur l'alumine grâce à des liaisons Pt-O et Pt-Al, dont l'existence a pu être démontrée électroniquement. Ainsi, sur la surface (110) chlorée, Pt₃ (figure 2c) correspond à un minimum local d'énergie, à même d'expliquer la réduction du frittage (agrégation des particules subnanométriques) grâce à l'adjonction de chlore [16].

Agrégats multimétalliques subnanométriques

Des morphologies singulièrement différentes peuvent être obtenues dans le cas des phases métalliques à base de platine allié avec l'étain. Nous avons réalisé une étude de la structure et de la stabilité de tels agrégats bimétalliques, dans le cas d'un nombre d'atomes total (platine et étain) toujours égal à 13. La spectroscopie Mössbauer suggère expérimentalement la présence d'agrégats de stœchiométrie PtSn (1:1) [17]. La figure 3 représente ainsi des agrégats Pt₇Sn₆/γ-Al₂O₃(100) modélisés. Alors que la structure la plus stable pour les agrégats Pt₁₃ est de type biplanaire sur cette surface d'alumine (figure 2d), des structures moins compactes sont décrites dans le cas platine-étain. Les morphologies les plus stables trouvées tendent également à présenter un nombre minimal de connections Sn-Sn, en privilégiant l'intercalation de platine entre deux atomes d'étain. Ceci confirme à l'échelle atomique la formation possible d'un alliage sans ségrégation des deux éléments métalliques.

Les calculs montrent également que la présence de l'étain fait décroître considérablement l'interaction métal-support (-36 kJ mol⁻¹ par agrégat Pt₇Sn₆) par rapport au platine seul (- 240 kJ mol⁻¹ par agrégat Pt₁₃). Cette différence peut toutefois être en partie comblée (- 102 kJ mol⁻¹ par agrégat Pt₇Sn₆) par l'introduction d'un promoteur tel que l'indium au nombre d'oxydation +III en surface du support aluminique, ce qui provoque la formation de liaisons Sn-In. Celles-ci ont été caractérisées par une analyse BOP (« bond overlap population »), plus fortes que les liaisons Sn-Al sur le support dépourvu d'indium [17]. Ces calculs permettent de comprendre pourquoi l'indium, notamment au nombre d'oxydation +III, lorsqu'il est incorporé dans le support du catalyseur, améliore le taux de réduction de l'étain au cours de sa synthèse (les précurseurs sont au nombre d'oxydation +IV, le produit final comporte du Sn⁰), en stabilisant les alliages réduits.

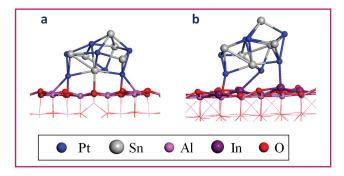


Figure 3 - Modèle de catalyseurs platine-étain supportés, avec des agrégats comportant six atomes d'étain et sept atomes de platine alliés, a) sans ou b) avec un promoteur indium introduit dans le support. Adapté de [17].

Ces résultats confirment la complexité structurale et électronique de ces systèmes, qui requièrent un échantillonnage configurationnel soigneux avant d'identifier des structures pertinentes. La ductilité des agrégats métalliques dans cette gamme de taille, où la morphologie est très sensible aux effets de composition et de support, rend leur investigation particulièrement délicate. Une manifestation supplémentaire de cette ductilité apparaît lorsqu'on prend en compte des molécules réactives en surface de l'agrégat, comme le montrent les parties suivantes.

Effets du taux de couverture en hydrogène sur la structure des agrégats Pt_{13}/γ - Al_2O_3

Le premier réactif étudié est le dihydrogène, présent à hauteur de 3 à 20 bars dans le procédé de reformage catalytique [3]. Notons qu'il peut paraître surprenant de choisir de si fortes pressions de dihydrogène alors que les réactions de déshydrogénation en produisent. L'une des raisons de ce choix est d'éviter des réactions parasites de cokage, se produisant pour des pressions en dihydrogène plus faibles et conduisant à l'empoisonnement du catalyseur [3].

Sur la surface (100) de l'alumine et sous faible pression d'hydrogène (typiquement, pour $P(H_2) < 1$ bar à 650 K), les calculs montrent qu'un agrégat de treize atomes de platine est de morphologie biplanaire. Cette structure présente une très forte affinité pour le dihydrogène, qu'elle dissocie en deux atomes d'hydrogène adsorbés sur l'agrégat [18]. Cette forte affinité se manifeste par un nombre très élevé d'atomes d'hydrogène adsorbables en surface de chaque agrégat Pt₁₃ (figure 4), qui croît avec la pression d'hydrogène. Le diagramme de la figure 4 a été construit en calculant ab initio l'enthalpie libre d'adsorption du dihydrogène sur l'agrégat, pour une large gamme de températures et de pressions partielles en dihydrogène. De manière analogue à la construction de diagrammes d'Ellingham, la superposition de ces valeurs pour des quantités croissantes de dihydrogène adsorbé permet d'identifier la phase la plus stable pour chaque couple {pression, température}. Sa nature est reportée sur le diagramme de phase bidimensionnel.

Le calcul DFT montre de plus que sous forte pression d'hydrogène, la particule se reconstruit en cuboctaèdre, ce qui accroît l'interaction hydrogène-particule au détriment de l'interaction métal-support. Cette reconstruction permet à l'agrégat de stabiliser un nombre important d'atomes H par Pt₁₃, pouvant aller jusqu'à un ratio H/Pt proche de 3. Des analyses de charge démontrent que la structure cuboctaèdre correspond à un hydrure de surface, avec perte partielle du caractère métallique de la particule. Des résultats similaires en termes de reconstruction et d'évolution des propriétés électroniques ont également été obtenus pour les agrégats Pt₁₃ supportés sur la surface (110) hydroxylée de l'alumine [19].

Étude spectroscopique : apports combinés de la spectroscopie XANES à haute résolution et des calculs DFT

La spectroscopie XANES est une technique spectroscopique puissante pour étudier *in situ* la géométrie locale, l'état d'oxydation et la structure électronique des nano-agrégats [20]. Des électrons de cœur de l'élément étudié sont excités

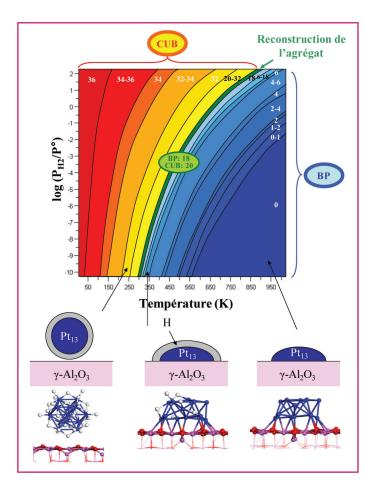


Figure 4 - Haut: diagramme de phase (CUB: cuboctaèdre; BP: biplanaire) représentant le nombre d'atomes d'hydrogène stables sur un agrégat Pt_{13} supporté sur γ -Al $_2O_3(100)$, en fonction de la température et de la pression partielle en H_2 . Les nombres indiquent le rapport H/Pt. Bas: schémas et structure des agrégats supportés selon le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés: aux faibles pressions de dihydrogène/ températures élevées, l'agrégat est de morphologie biplanaire et se reconstruit en cuboctaèdre en présence de plus de dix-huit atomes d'hydrogène adsorbés. Adapté de [18].

par des photons X, générant des photoélectrons accédant à des énergies supérieures à celle de l'orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie du système. En reportant l'énergie absorbée en fonction de l'énergie des photons incidents, on observe alors un seuil d'absorption. La zone proche du seuil d'absorption constitue la région XANES. Toutefois, le nombre de paramètres impliqués et le manque de composés de référence pour des systèmes catalytiques aussi complexes que les catalyseurs industriels de reformage catalytique, rendent ardue l'attribution des différentes composantes du signal. Simuler des spectres à l'aide de structures proposées par le calcul DFT est requis pour attribuer ces spectres, ce qui permet également de connaître le niveau de validité des modèles proposés. Des expériences XANES, en détection de fluorescence à haute résolution (HERFD) ont été réalisées au synchrotron ESRF (ligne de lumière FAME) sur des échantillons de catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃ ultra-dispersés sur un support aluminique non chloré, in situ, à différentes températures et pressions en dihydrogène (figure 5) [19]. Ces deux paramètres ont un rôle direct sur le taux de recouvrement des particules en hydrogène, ce qui affecte la forme du signal. Les spectres XANES théoriques ont été calculés à l'aide du code FDMNES développé à l'Institut Néel par Yves Joly, pour l'ensemble des modèles

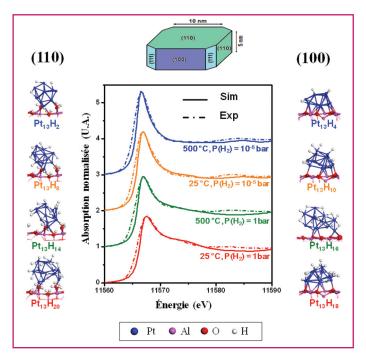


Figure 5 - Spectres XANES expérimentaux (tirets) au seuil L₃ du platine d'un catalyseur Pt/Al₂O₃, enregistrés pour les différentes conditions opératoires (T, P(H₂)) indiquées sous chaque spectre, et spectres XANES simulés (lignes continues) présentant le meilleur accord avec les spectres expérimentaux. Les spectres simulés ont été obtenus en combinant des modèles d'agrégats Pt₁₃ hydrogénés sur les surfaces (110) (à gauche) et (100) (à droite) du support d'alumine. Une plaquette d'alumine typique est représentée en haut de la figure. Adapté de [19].

présentés dans la section précédente. Les meilleurs accords obtenus, montrés sur la figure 5, combinent des contributions d'agrégats Pt₁₃ supportés sur la surface (100) de l'alumine gamma, et d'autres supportés sur la surface (110), à des taux de recouvrement en hydrogène pouvant être différents. L'accord expérience-théorie s'avère à cet égard très satisfaisant, même si, dans les conditions opératoires décrites, nous n'avons pas pu directement visualiser la reconstruction en cuboctaèdres.

Effets du taux de couverture en hydrogène sur la stabilité d'intermédiaires réactionnels

Après avoir validé ainsi les modèles, nous avons abordé la modélisation des réactions clés du reformage catalytique qui passe essentiellement par une déshydrogénation des alcanes. Ces réactions se produisent sur la fonction métallique du catalyseur, et à ce stade, nous avons négligé l'effet de la fonction acide sur la stabilité des intermédiaires de déshydrogénation, en employant le modèle Pt₁₃/γ-Al₂O₃(100), sur une surface d'alumine dépourvue d'hydroxyles et de chlore. Afin de représenter simplement les réactions subies par des alcanes, nous avons étudié la stabilité de petites espèces hydrocarbonées de formule C_xH_v (x = 1 ou 2 et $0 \le y \le 5$), issues de l'activation de l'éthane, qui est considéré ici comme une molécule modèle pour l'étude des ruptures de liaisons C-H et C-C [21]. En ce qui concerne la déshydrogénation de la molécule, nous avons considéré des étapes élémentaires s'enchaînant de manière symétrique (abstraction d'atomes d'hydrogène de manière alternative sur chacun des atomes de carbone de la molécule d'éthane, avec des intermédiaires tels que l'éthylène ou l'acétylène adsorbés, produits potentiellement intéressants) ou dissymétrique (abstraction des trois atomes d'hydrogène sur le premier carbone, puis sur le second, avec pour intermédiaire clé l'éthylidyne CH₃-C≡ adsorbé sur trois atomes de métal, composé considéré comme une voie sans issue immobilisant des sites actifs du catalyseur). Des étapes de rupture C-C avec formation de méthane ont été également considérées, et leur enthalpie libre de réaction à 800 K (proche des conditions de reformage) a été quantifiée, en prenant explicitement en compte l'effet du taux de recouvrement en hydrogène sur les agrégats. La figure 6 présente l'effet du ratio $J = P(H_2)/P(\text{éthane})$ sur la stabilité des intermédiaires clés de la réaction (éthylène, éthylidyne, acétylène). Selon le calcul DFT et le calcul thermodynamique consécutif, des valeurs de J intermédiaires entre 1 et 10 correspondent aux conditions optimales pour privilégier le chemin de déshydrogénation symétrique devant le chemin dissymétrique et la formation de CH₄. On note également un changement de morphologie prédit par le calcul,

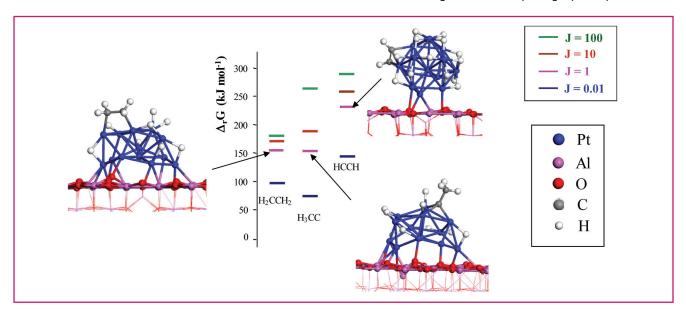


Figure 6 - Stabilité relative (calculée par l'enthalpie libre de réaction de l'éthane sur l'agrégat à 800 K) de l'éthylène adsorbé (H_2CCH_2), de l'espèce éthylidyne (CCH₃) et de l'acétylène (HCCH) sur des agrégats Pt_{13}/γ -Al₂O₃(100), pour différents rapports $J = P(H_2)/P(C_2H_6)$. Les structures présentées correspondent à J = 1. Adapté de [21].

en cours de déshydrogénation, l'acétylène promouvant la reconstruction en cuboctaèdre. Ce type d'approche est en cours de transposition à des molécules plus grandes, plus représentatives des réactifs rencontrés dans le procédé réel.

Notre objectif actuel est également d'accéder à une prédiction des propriétés catalytiques par l'établissement d'un modèle cinétique ab initio, selon une démarche similaire à l'étude reportée dans la référence [2]. Pour cela, nous mettons actuellement en œuvre des calculs de constantes de vitesse, sur les bases de la théorie de l'état de transition, en estimant les degrés de liberté (vibrationnels, rotationnels, translationnels) de chaque espèce (réactifs, états de transition, produits), ce qui permet le calcul de leur enthalpie et leur entropie. Les valeurs des constantes de vitesse permettent ensuite d'intégrer les équations régissant les vitesses de réaction sur la base des étapes élémentaires constituant le mécanisme réactionnel : il s'agit d'une démarche de modélisation microcinétique. Notons qu'à cet égard, la stabilité (enthalpie libre de formation minimale) des intermédiaires ne garantit pas une vitesse de réaction plus élevée, un intermédiaire trop stable pouvant ralentir les réactions consécutives et. en s'accumulant en surface, jouer le rôle de poison du catalyseur. Le catalyseur optimal sera donc celui qui est le siège d'étapes élémentaires de constantes de vitesse proches et les plus élevées possibles.

Conclusions et perspectives

Cette étude résulte de nombreuses collaborations avec des collègues d'IFPEN, de l'ENS Lyon et d'UCLA (États-Unis), de l'Institut Néel et de l'OSUG de Grenoble, qui sont co-auteurs des références citées [1-2, 6, 9-12, 14-15, 17-19, 21-22]. Elle démontre l'apport du calcul ab initio dans la définition à l'échelle atomique des sites actifs d'un catalyseur complexe et de leur comportement catalytique. L'exemple traité à l'occasion de cet article révèle la complexité parfois sous-estimée que peut présenter un système composé de particules subnanométriques supportées, dans un régime de taille où l'aptitude des particules à la déformation est telle que chaque modulation d'environnement (arrangement atomique des atomes du support, hydroxylation, chloration, adsorption de réactifs tels que l'hydrogène ou des hydrocarbures, etc.) donne accès à des morphologies et donc des propriétés électroniques originales.

Les perspectives à ce travail se situent sur plusieurs plans :

- L'amélioration continue de la pertinence des modèles par inclusion progressive d'un nombre croissant de facteurs de complexité. Nous nous orientons à cet égard vers la modélisation des arêtes et des coins des particules d'alumine, pouvant être aussi des sites de nucléation des particules de platine. Également, l'effet du chlore sur l'affinité des particules de platine pour le dihydrogène doit être pris en compte.
- La quantification de cinétiques réactionnelles de manière la plus précise possible sur des molécules de tailles plus proches de celles mises en œuvre dans le procédé.
- L'intégration des données cinétiques ab initio dans des modèles d'échelles supérieures. Nous abordons actuellement ce volet par la construction de modèles cinétiques en champ moyen.

Même si le procédé de reformage catalytique est relativement ancien avec des catalyseurs à base de platine employés dans ce cadre depuis des décennies, de nombreux aspects de la chimie qui le gouverne nécessitent d'être élucidés afin de mieux l'optimiser. Le calcul ab initio pourra

jouer un rôle déterminant dans la découverte de catalyseurs encore plus avancés.

Références

- [1] Chizallet C., Larmier K., Leydier F., Costa D., Raybaud P., Modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité de catalyseurs hétérogènes à base de silice-alumines amorphes, L'Act. Chim., 2016, 403, p. 30.
- [2] Larmier K., Chizallet C., Marceau E., Lauron-Pernot H., Couplage expérimentation/modélisation multi-échelle pour la détermination des mécanismes réactionnels. Cas de la transformation de l'isopropanol sur alumine, L'Act. Chim., 2016, 408-409, p. 130.
- [3] Travers C., Clause O., Le raffinage du pétrole brut : produire de l'essence grâce au reformage catalytique, L'Act. Chim., 2002, 253-254, p. 16.
- [4] Belloni J., Mostafavi M., Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, L'Act. Chim., 2011, 348-349, p. 13.
- [5] Digne M., Raybaud P., Sautet P., Toulhoat H., Étude théorique ab initio des surfaces d'oxydes, L'Act. Chim., 2006, 298, p. 23.
- [6] Biscay F., Chizallet C., Creton B., Fécant A., Ferrando N., Malfreyt P., Nieto-Draghi C., Raybaud P., Rousseau C., Ungerer P., La modélisation moléculaire s'invite dans l'industrie: exemples de recherches pour le développement de matériaux, procédés et produits chimiques dans le domaine de l'énergie et de l'environnement, L'Act. Chim., 2011, 353-354, p. 66.
- [7] Markovits A., Lepetit M.B., Approches pour le traitement des solides et des surfaces, L'Act. Chim., 2014, 382-383, p. 29.
- [8] Sautet P., La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, L'Act. Chim., 2014, 382-383, p. 78.
- [9] Hu C.H., Chizallet C., Toulhoat H., Raybaud P., Structural, energetic, and electronic trends in low-dimensional late-transition-metal systems, *Phys. Rev. B.* 2009, 79. p. 195416.
- [10] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Hydroxyl groups on gamma-alumina surfaces: a DFT study, J. Catal., 2002, 211, p. 1.
- [11] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces, J. Catal., 2004, 226, p. 54.
- [12] Digne M., Raybaud P., Sautet P., Guillaume D., Toulhoat H., Atomic scale insights on chlorinated-alumina surfaces, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, p. 11030.
- [13] Nellist P.D., Pennycook S.J., Direct imaging of the atomic configuration of ultradispersed catalyst, *Science*, 1996, 274, p. 413.
- [14] Hu C.H., Chizallet C., Mager-Maury C., Corral Valero M., Sautet P., Toulhoat H., Raybaud P., Modulation of catalyst particle structure upon support hydroxylation: ab initio insights for Pd₁₃ and Pt₁₃/gamma-Al₂O₃, J. Catal., 2010, 274, p. 99.
- [15] Mager-Maury C., Chizallet C., Sautet P., Raybaud P., Platinum nano-clusters stabilized on γ-alumina by chlorine used as a capping surface ligand: a DFT study, ACS Catalysis, 2012, 2, p. 1346.
- [16] Berdala J., Freund E., Lynch J., Environment of platinum atoms in a H₂PtCl₆/ Al₂O₃ catalyst: influence of metal loading and chlorine content, *J. Phys.*, **1986**, 47, p. 269.
- [17] Jahel A., Moizan-Baslé V., Chizallet C., Raybaud P., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Avenier P., Lacombe S., Effect of indium-doping of gamma-alumina on the stabilization of PtSn alloy clusters prepared by surface organostannic chemistry, J. Phys. Chem. C, 2012, 116, p. 10073.
- [18] Mager-Maury C., Bonnard G., Chizallet C., Sautet P., Raybaud P., H₂-induced reconstruction of supported Pt clusters: metal-support interaction *versus* surface hydride. *ChemCatChem.* 2011. 3. p. 200.
- [19] Gorczyca A., Moizan V., Chizallet C., Proux O., Del Net W., Lahera E., Hazemann J.L., Raybaud P., Joly Y., Monitoring morphology and hydrogen coverage of nanometric Pt/gamma-Al₂O₃ particles by *in situ* HERFD-XANES and quantum simulations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 12426.
- [20] Payen E., Barthe L., Berrier E., Blanchard J., Briois V., Carrier X., Che M., Cristol S., Griboval-Constant A., Hong J., Joly Y., Khodakov A., La Fontaine C., Marceau E., Massiani P., Tougerti A., Spectroscopie d'absorption de rayons X et catalyse hétérogène, L'Act. Chim., 2011, 356-357, p. 20.
- [21] Raybaud P., Chizallet C., Mager-Maury C., Digne M., Toulhoat H., Sautet P., From gamma-alumina to supported platinum nanoclusters in reforming conditions: 10 years of DFT modeling and beyond, J. Catal., 2013, 308, p. 328.
- [22] Chizallet C., Raybaud P., Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, p. 2797.



Céline Chizallet

est ingénieure-chercheuse et chef de projet à IFP Energies nouvelles*.

Elle est lauréate du prix Jeune chercheur 2016 de la division Chimie physique de la SCF.

* IFPEN, Direction Catalyse et Séparation, Rondpoint de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.

Courriel : celine.chizallet@ifpen.fr