

# Apports de la modélisation moléculaire en chimie des surfaces et en catalyse hétérogène

Céline Chizallet

*IFP Energies nouvelles-Lyon, Direction Catalyse et Séparation,  
Département Catalyse par les Métaux et les Solides Acido-  
Basiques*

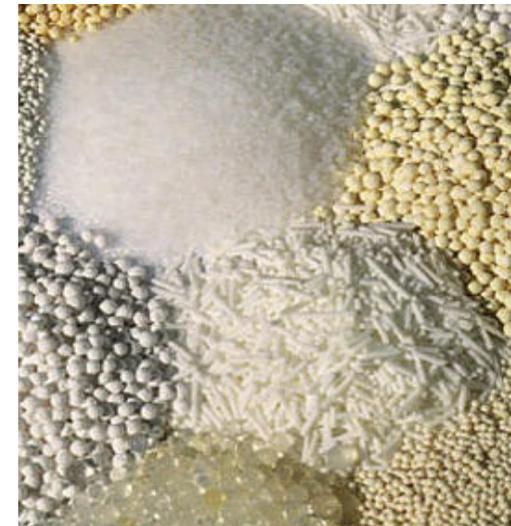
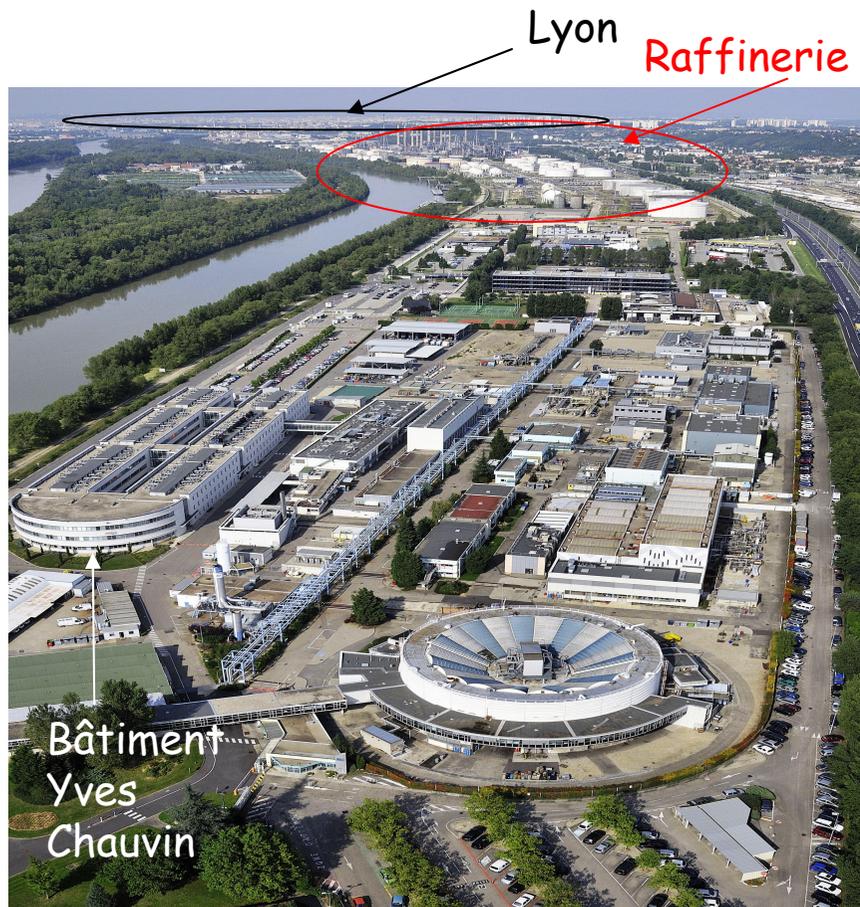
*Rond Point de l'échangeur de Solaize, BP3*

*69360 Solaize*

*[celine.chizallet@ifpen.fr](mailto:celine.chizallet@ifpen.fr)*



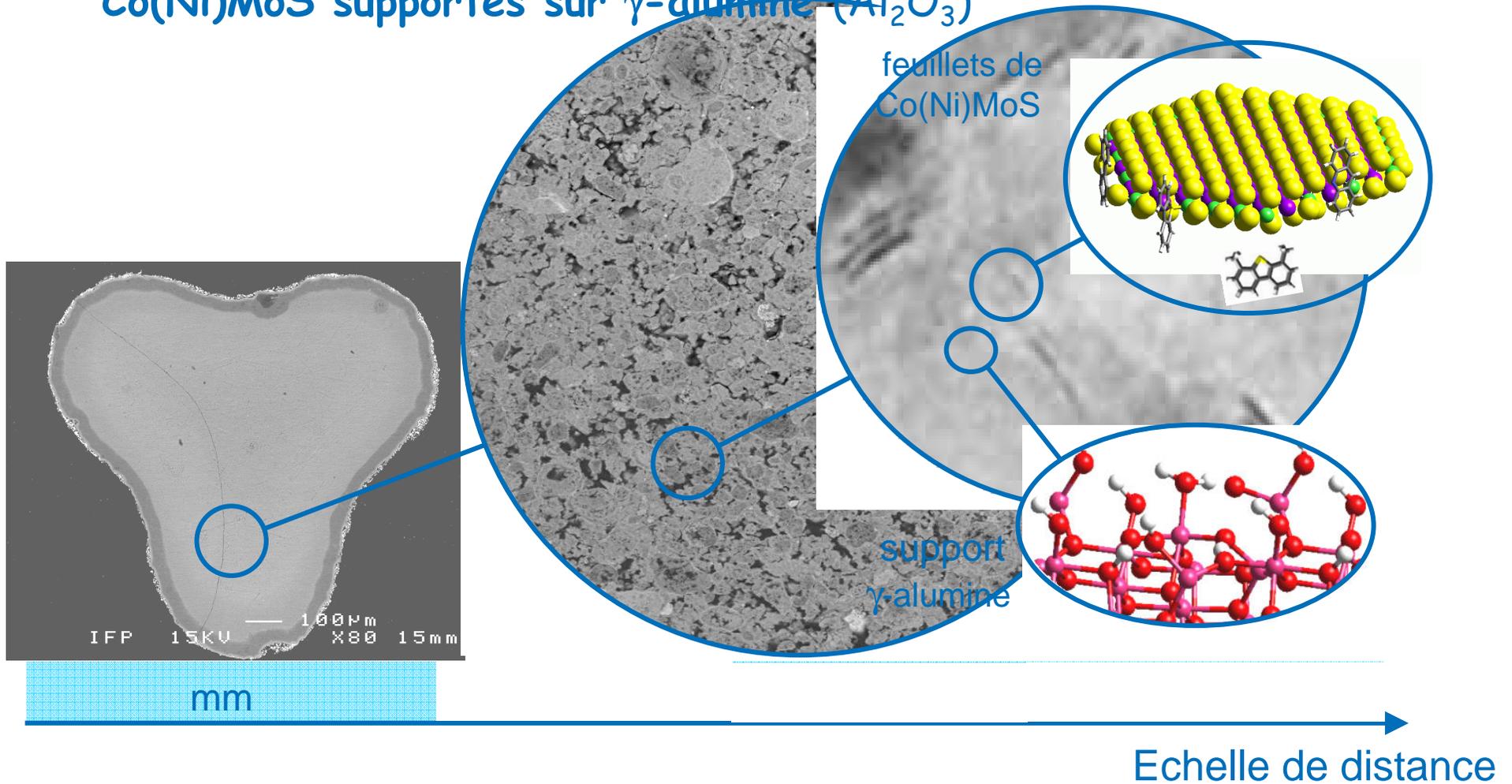
# IFP Energies Nouvelles (EPIC) Direction Catalyse et Séparation



**Objectifs de la direction Catalyse et Séparation:  
découverte, mise au point et développement de catalyseurs et adsorbants**

# Zoom vers l'échelle atomique

Co(Ni)MoS supportés sur  $\gamma$ -alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



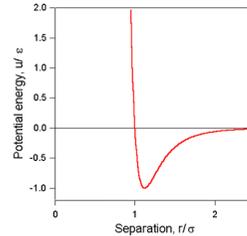
Modélisation moléculaire : accéder à un modèle à l'échelle atomique

# Comment modéliser une liaison chimique ?

## \* Mécanique moléculaire et champs de force



Ex: Lennard-Jones



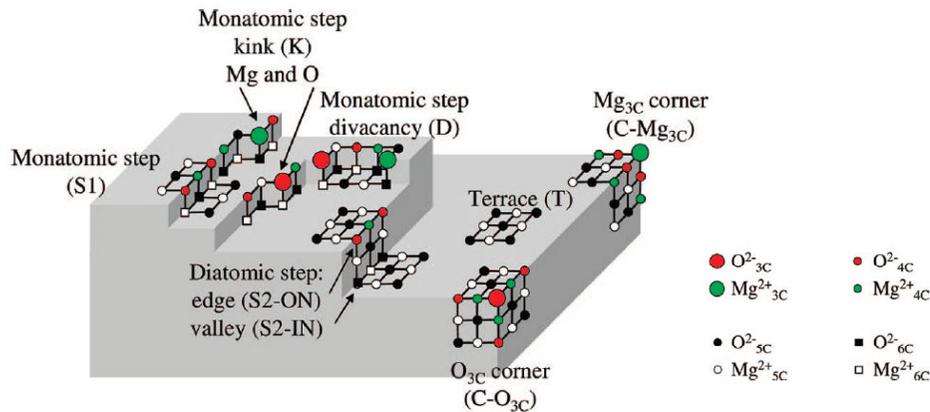
Newton

## Limites en science des surfaces :

### Frustration de coordination de surface

Paramétrage nécessaire pour chaque type d'atome

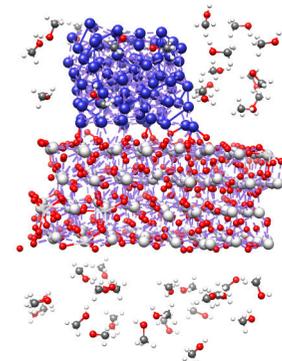
*MgO (struct. NaCl)*



Chizallet et al. J.Phys.Chem. C 2008

### Réactions chimiques

Formation et rupture de liaison  
Champ de force réactif



Ex: ReaxFF  
Ordre de liaison

Paramétrage complexe

<http://www.engr.psu.edu/adri/>

→ Recours à la chimie quantique

## Modéliser =

1. Formaliser un problème en équation
2. Résoudre l'équation
3. En déduire des propriétés du système

A l'échelle moléculaire, lorsque des liaisons se rompent et se forment:

## 1. L'équation : Schrödinger

$$H\Psi = \varepsilon\Psi$$



Prix Nobel 1933

Born-Oppenheimer  $\rightarrow$   $H_{el}\Psi = \varepsilon_{el}\Psi$

$$H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad \rightarrow \quad \text{Difficulté induite par le terme } V_{ee}$$

# Chimie quantique et calcul *ab initio*

## Modéliser =

1. Formaliser un problème en équation
2. Résoudre l'équation
3. En déduire des propriétés du système

## 2. Méthodes de résolution

### Méthodes de la fonction d'onde

Fonction d'onde de forme choisie  
Hamiltonien exact

Hartree, Hartree-Fock,  
Post Hartree-Fock

### Approche de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

P. Hohenberg  
W. Kohn  
Prix Nobel 1998

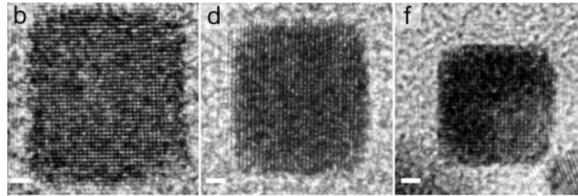


$$E_0 = E(\rho_0)$$

Hamiltonien : fonction de la  
fonctionnelle d'échange-corrélation  
→ Approximations sur son expression

En chimie des surfaces, approche DFT largement représentée

# Comment modéliser une surface ?



Somorjai et al. JACS 2009

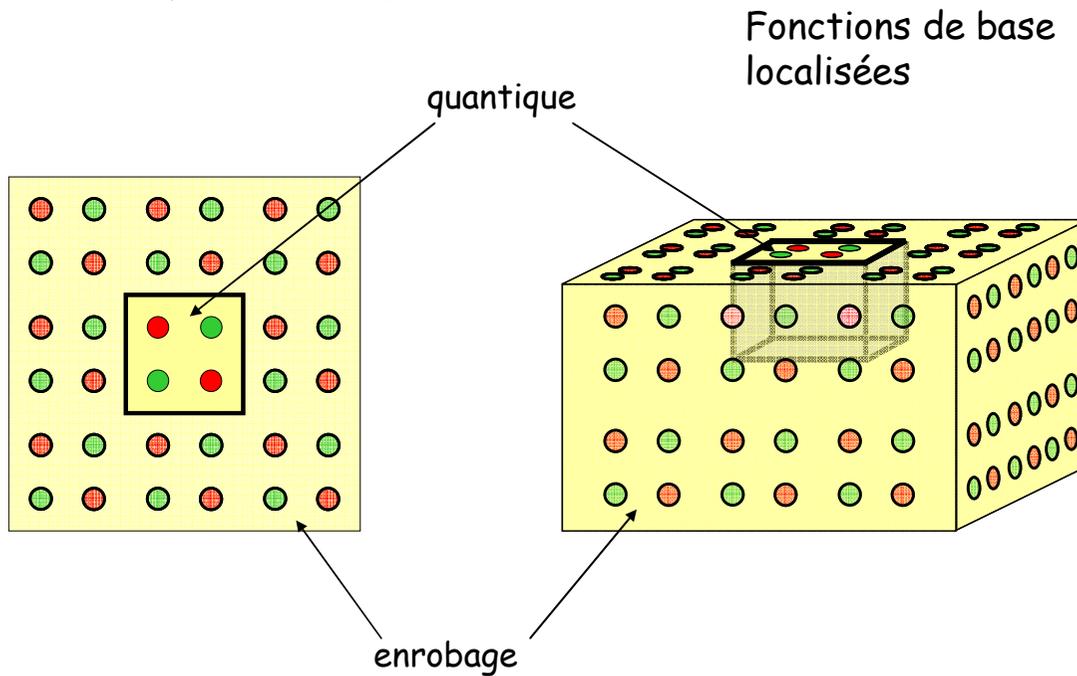
Particules de platine, côté ~ 5 -10 nm

→ 5000 - 50 000 atomes

→ Impossible de simuler la particule complète en DFT

## Méthode 1 : Calculs d'agrégats (clusters)

« Macromolécule »



# TURBOMOLE

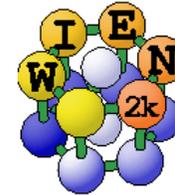
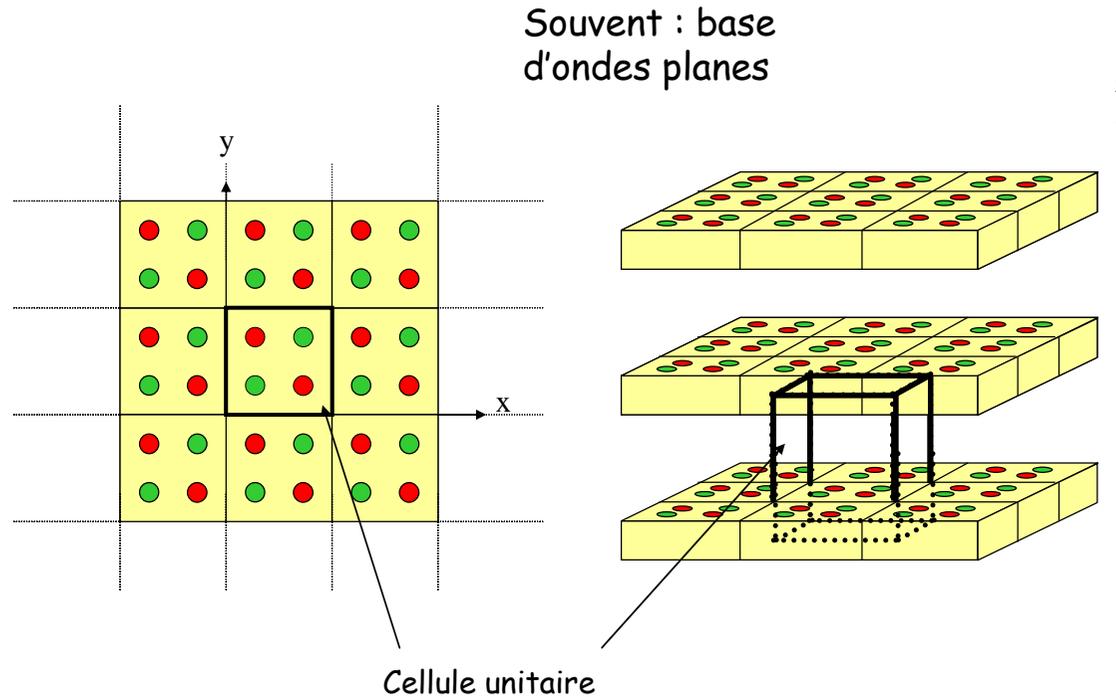
ADF  
DMol  
Orca  
Jaguar ...



Effets de bord

# Comment modéliser une surface ?

## Méthode 2 : Calculs périodiques



ADF BANDS  
CRYSTAL ...



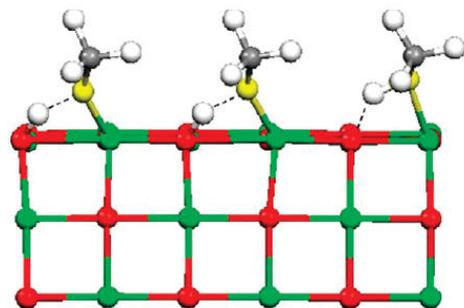
Effets longue portée (électrostatique...)  
Interactions latérales

**Modéliser =**

1. Formaliser un problème en équation
2. Résoudre l'équation
3. En déduire des propriétés du système

## 3. Les propriétés calculables en chimie des surfaces

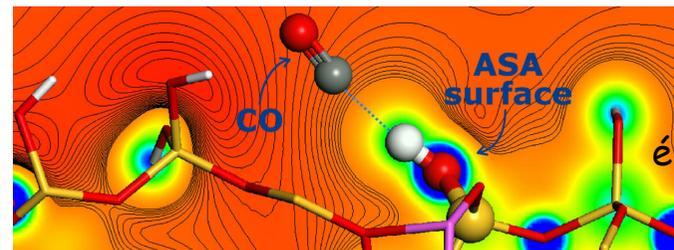
*Optimisation de géométrie :  
structure de surface et adsorption*



Mode et  
énergie  
d'adsorption

*Petitjean et al., JPCC 2010*

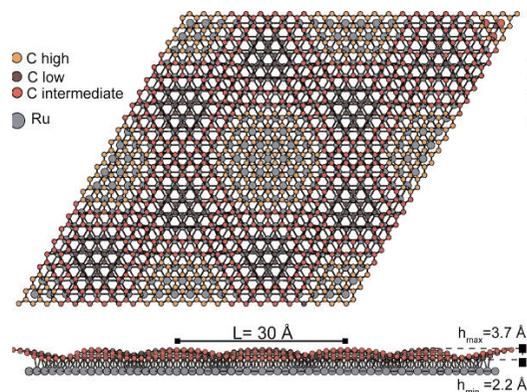
*Propriétés électroniques*



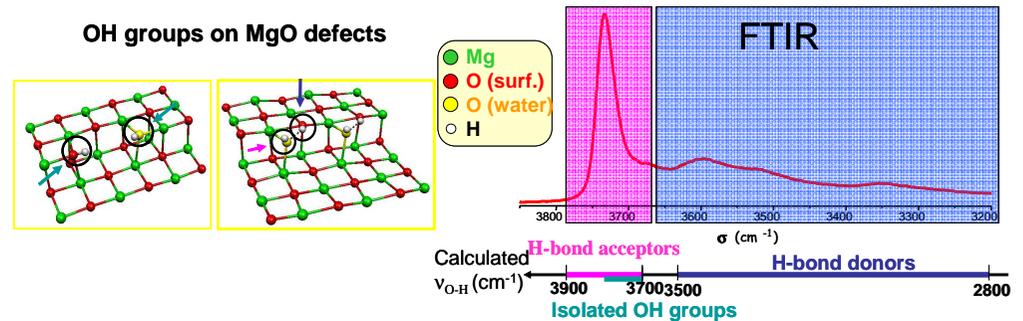
Carte de  
potentiel  
électrostatique

*Leydier et al., ChemComm 2012*

*Propriétés spectroscopiques*



*Bocquet et al., Nanoscale, 2012*

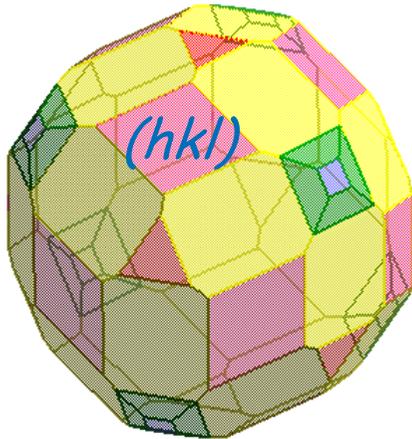


*Chizallet et al., JACS 2007*

# Thermodynamique des surfaces

Energie d'adsorption:  $\Delta_{ads} U = U_{surf/molec} - U_{surf} - U_{molec}$

Prise en compte des effets d'environnement :  
calcul d'une enthalpie libre de réaction

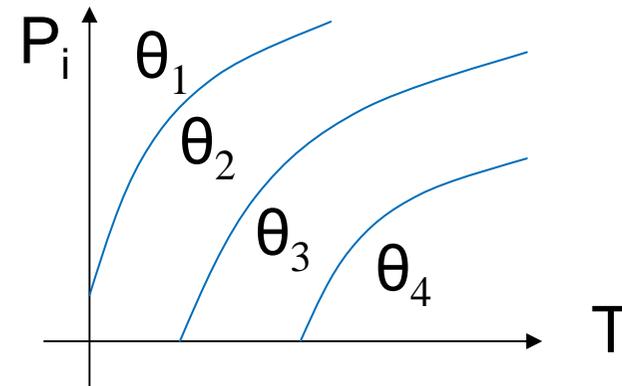


Molécule *i* - **Potentiel chimique** de l'espèce *i* en phase gaz:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{P_i}{p^0} \right)$$

-**Potentiel chimique** des phases condensées approximé  
(effet de compensation ou approche statistique)

➔ **Diagrammes de phase**



Accès à la simulation de conditions opératoires réalistes à moindre coût de calcul

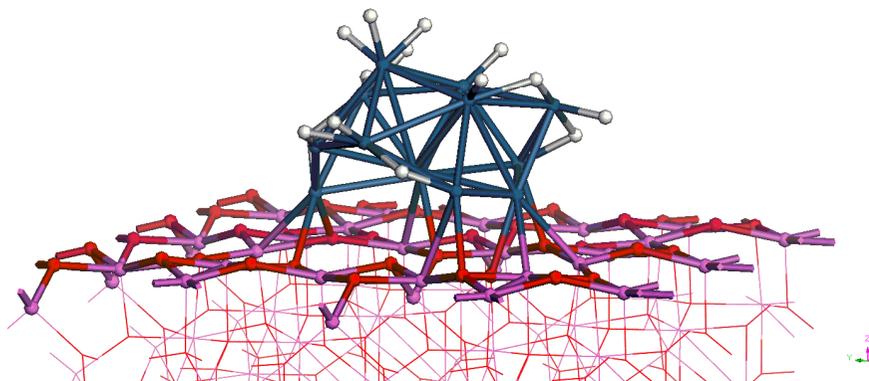
## Modéliser =

1. Formaliser un problème en équation
2. Résoudre l'équation
3. En déduire des propriétés du système

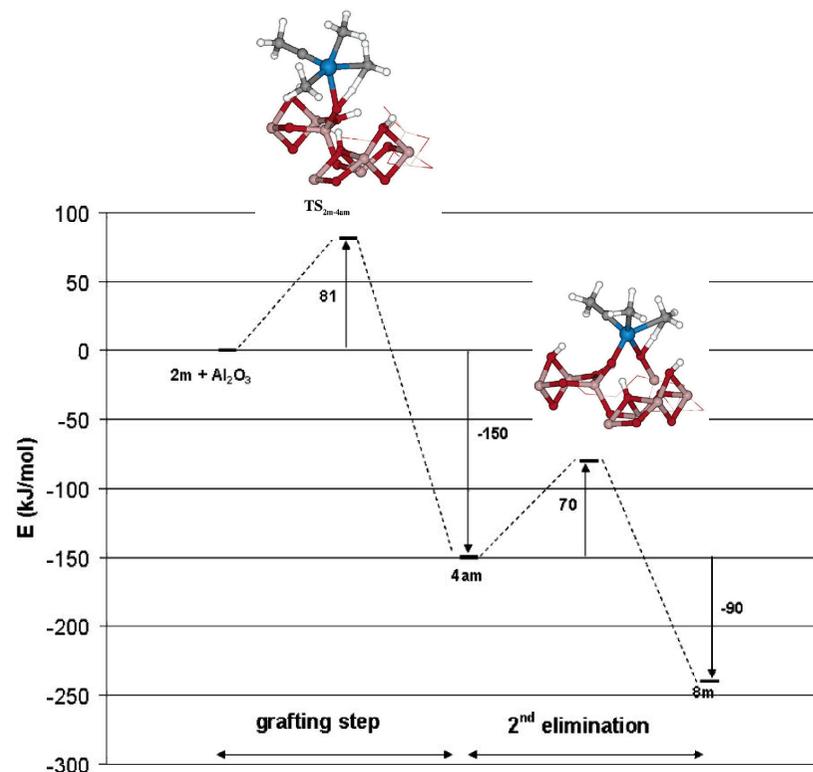
## 3. Les propriétés calculables en chimie des surfaces

### Dynamique

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1200 K



### Réactivité, barrières d'activation



# En pratique ...

## La paillasse

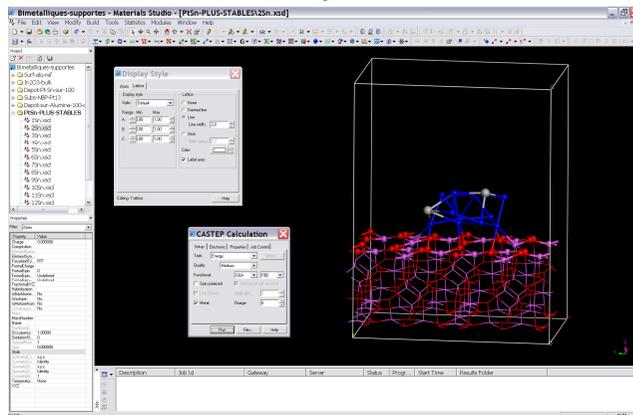


## La calculette



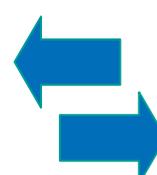
**IFPEN: ENER110**  
**110 Tflops, 6048 coeurs de calcul**

Record 2012:  
 18 Pflops Oak Ridge



```

1.0000000000000000
0.0000000000000000  6.4923880000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  0.0000000000000000  10.2984000000000000
32.9935499999999999  0.0000000000000000  0.0000000000000000
48
selective dynamics
Direct
0.0031706361317351  0.2406284108432288  0.0050510781652804  F  F  F
0.2500035426102087  0.249757235357407  0.0855436895999375  F  F  F
0.0000626244242486  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.2500585773873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.000063147261902  0.250879387332835  0.3412838097470789  T  T  T
0.2500583051301395  0.2565002694560142  0.4285739213118542  T  T  T
0.2500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.0000003080308084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.250062521110080  0.498520194630537  0.1982278971335811  T  T  T
0.0000587929889090  0.0008395204967733  0.285225913094138  T  T  T
0.250064344653947  0.499468354463870  0.3760024740976821  T  T  T
0.500164843733256  0.491788217995406  0.4495126034760671  T  T  T
0.5001706361317351  0.2406284108432288  0.0050510781652804  F  F  F
0.7500035426102087  0.249757235357407  0.0855436895999375  F  F  F
0.5000626244242486  0.2507114988014160  0.1699649552220350  T  T  T
0.7500585773873111  0.2478898052470819  0.2537180251315290  T  T  T
0.5000631472616655  0.250879387325657  0.3412838097464716  T  T  T
0.750058305140038  0.256500269670078  0.4285739213122806  T  T  T
0.7500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.5000003080308084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.7500625211073980  0.498520194630537  0.1982278971335811  T  T  T
0.5000587929893048  0.0008395204997696  0.2852259131002666  T  T  T
0.7500643446579135  0.4994683544512554  0.3760024740976821  T  T  T
0.0001648433673192  0.4918788217997652  0.4495126034768996  T  T  T
0.0031706361317351  0.2406284108432288  0.0050510781652804  F  F  F
0.2500035426102087  0.249757235357407  0.0855436895999375  F  F  F
0.0000626244242486  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.2500585773873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.000063147261902  0.250879387332837  0.3412838097470789  T  T  T
0.2500583051501395  0.256500269456012  0.4285739213118542  T  T  T
0.2500030803080804  0.0002451922890145  0.1133048851924108  F  F  F
0.250062521110080  0.498520194630537  0.1982278971335811  T  T  T
0.0000587929889090  0.0008395204967730  0.285225913094138  T  T  T
0.250064344653947  0.499468354463870  0.3760024740976821  T  T  T
0.500164843733256  0.491788217995403  0.4495126034760671  T  T  T
    
```

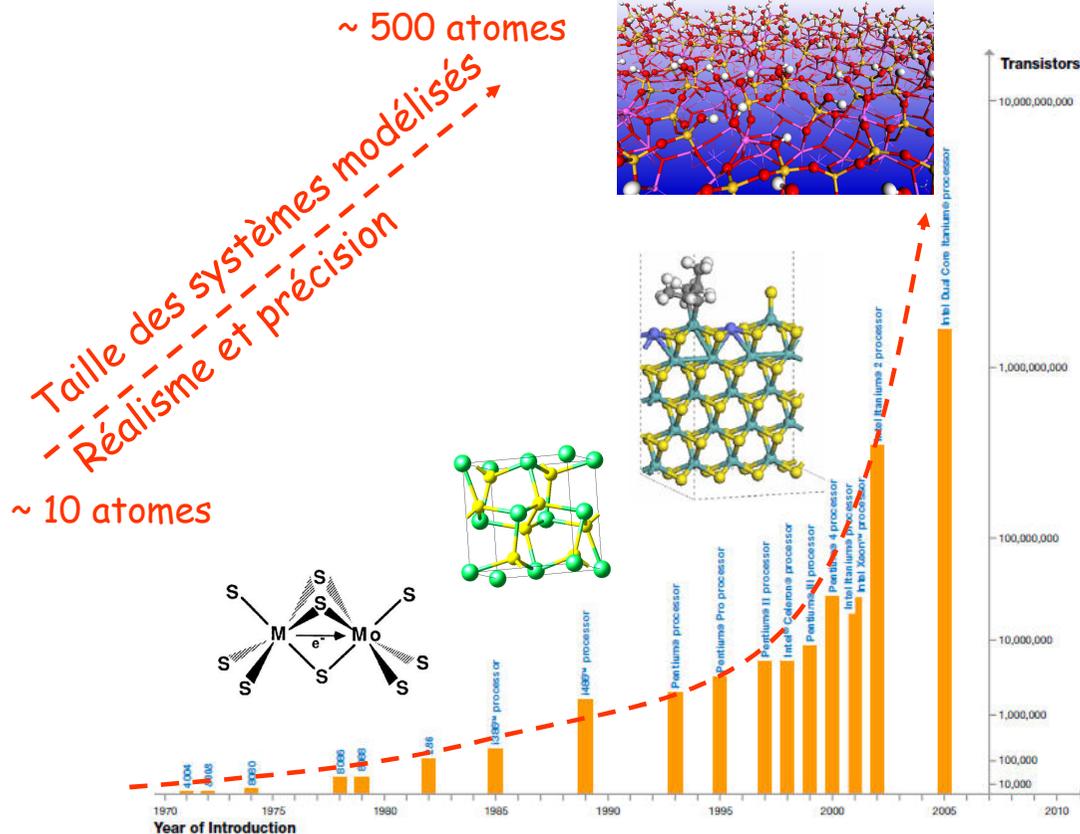


Logiciels de visualisation, de construction ...

Logiciels DFT

# Echelles de temps de calcul

## Loi de Moore



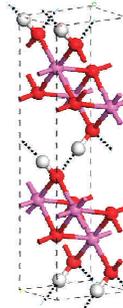
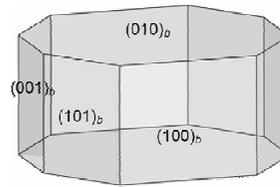
500 atomes / cellule:

optimisation de géométrie  
~ 1-10 jours sur 32 processeurs  
(calculs parallèles)

~ 250 000 h / mois pour une  
petite équipe de recherche

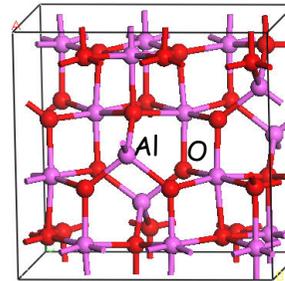
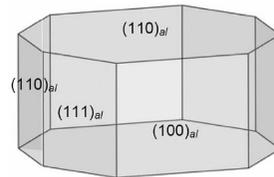
# Catalyseurs à base d'alumine gamma

Boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$



Calcination  $450^\circ\text{C}$  (déshydratation topotactique)

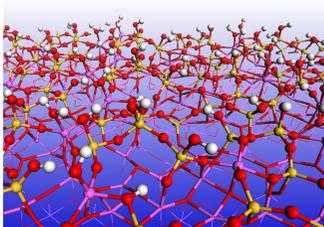
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Dépôt d'un  
précurseur  
silicique

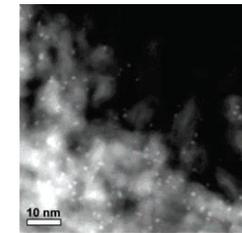
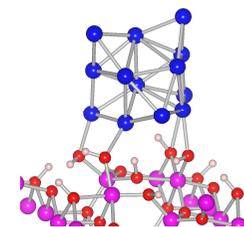
Dépôt d'un précurseur  
métallique  
Réduction ( $\text{H}_2$ )

Silice-alumine amorphe



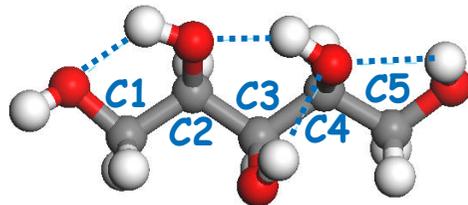
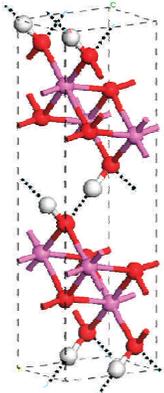
Solide acide

Catalyseur métallique supporté

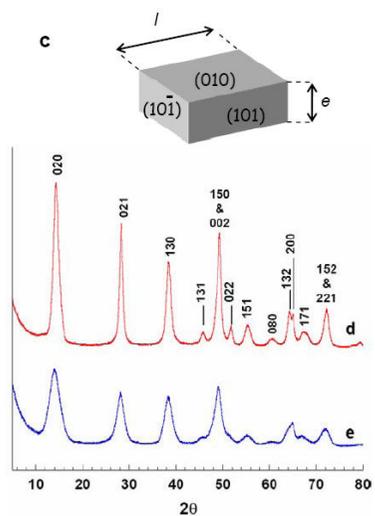
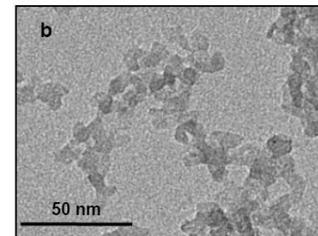
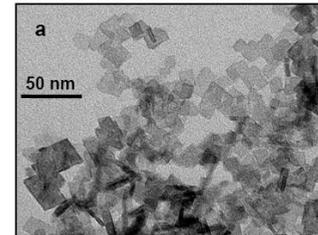


# Boehmite : orientation morphologique

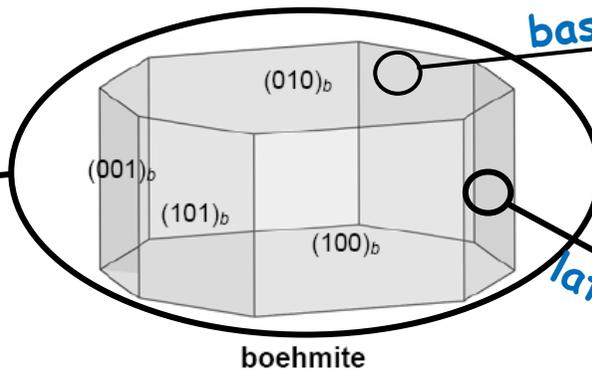
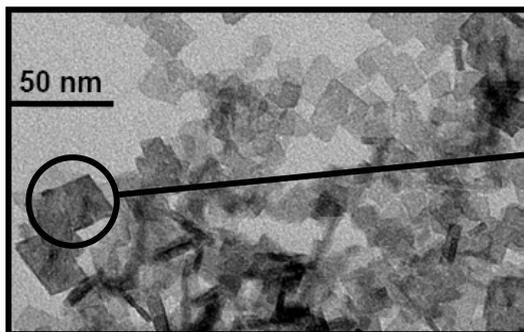
## Synthèse en présence de xylitol<sup>(1), (2)</sup>



Chiche et al., J. Phys. Chem. C 2008

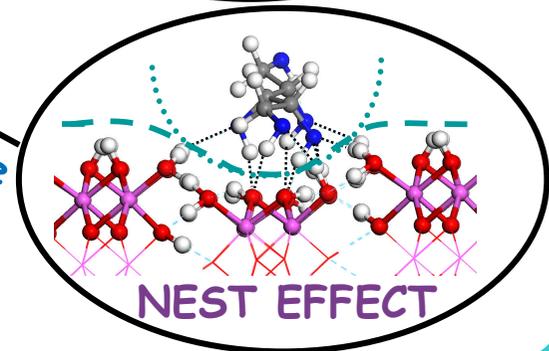
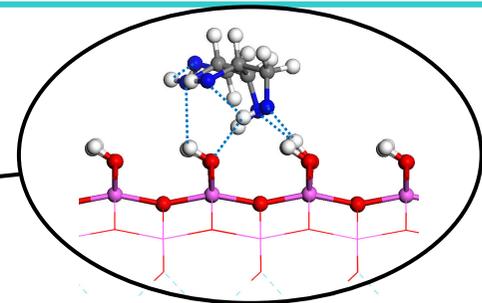


## Rationalisation *ab initio*<sup>(2)</sup>



basale

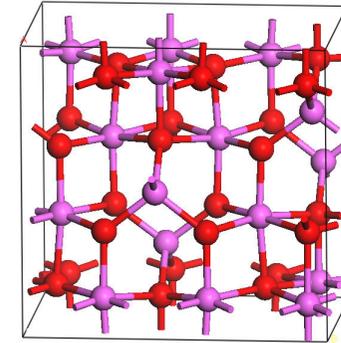
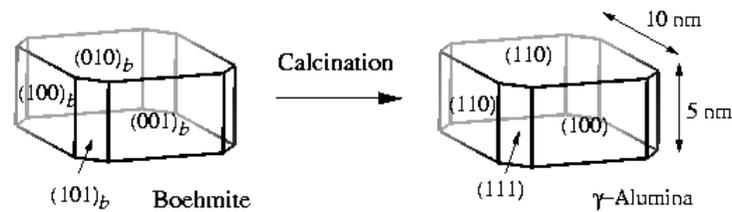
laterale



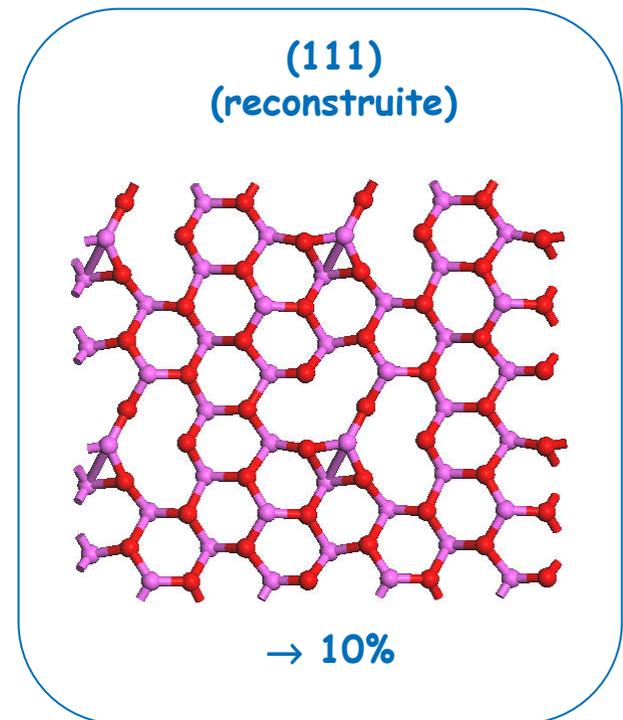
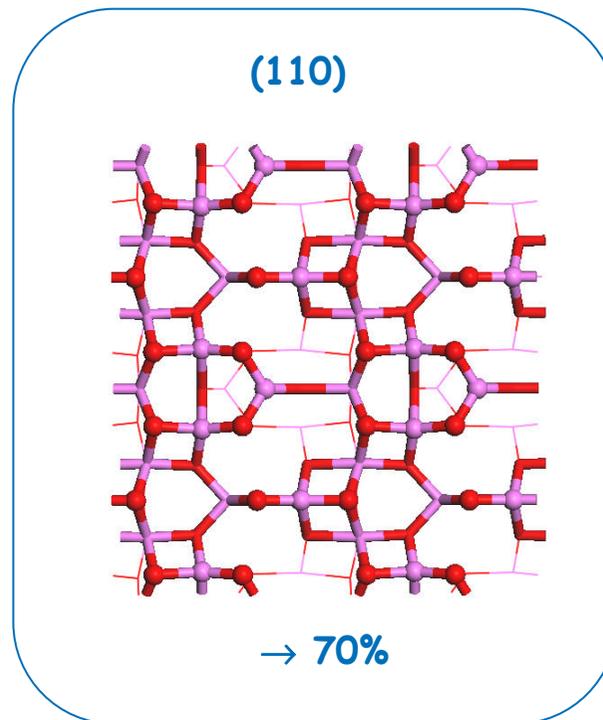
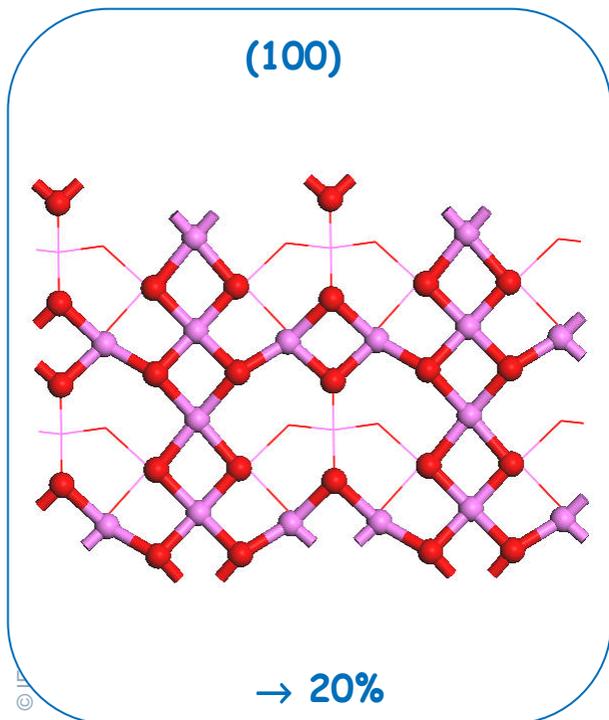
D. Chiche et al, PCCP 2009

# $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : modèle de la surface

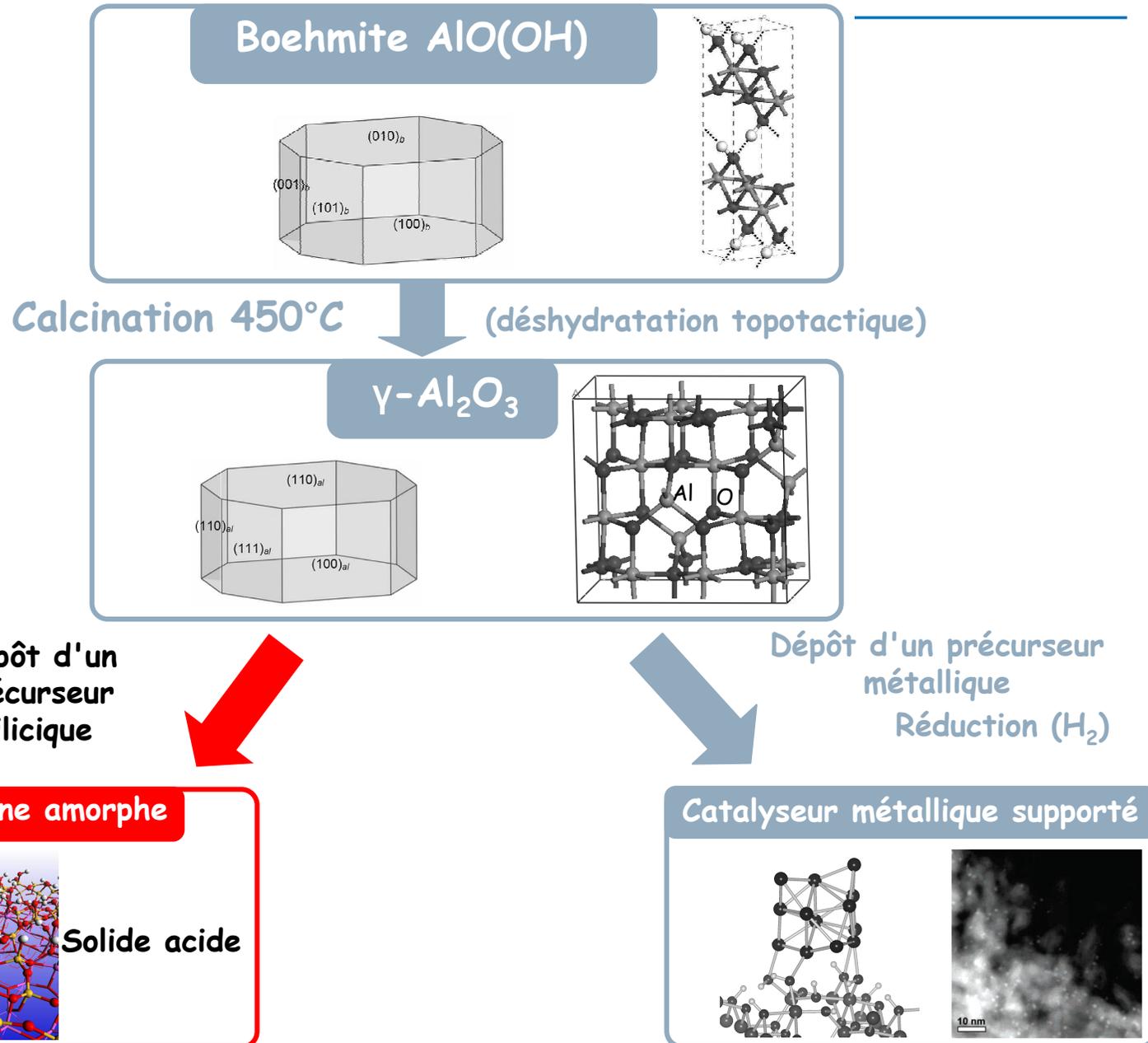
## Morphologie des particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



## 3 faces cristallographiques majoritaires:

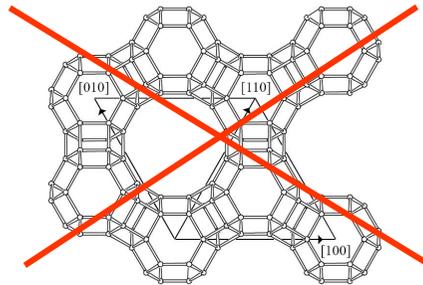


# Catalyseurs à base d'alumine gamma



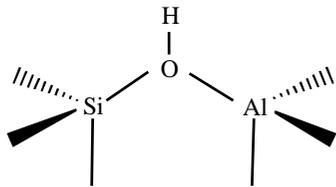
# Silice-alumine amorphe (ASA)

## Acidité de Lewis et Brønsted

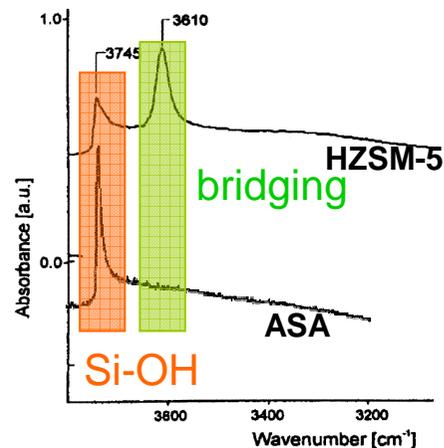
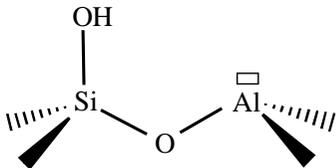


~~DRX~~

OH ponté ?



Silanol au voisinage d'atomes d'Al ?

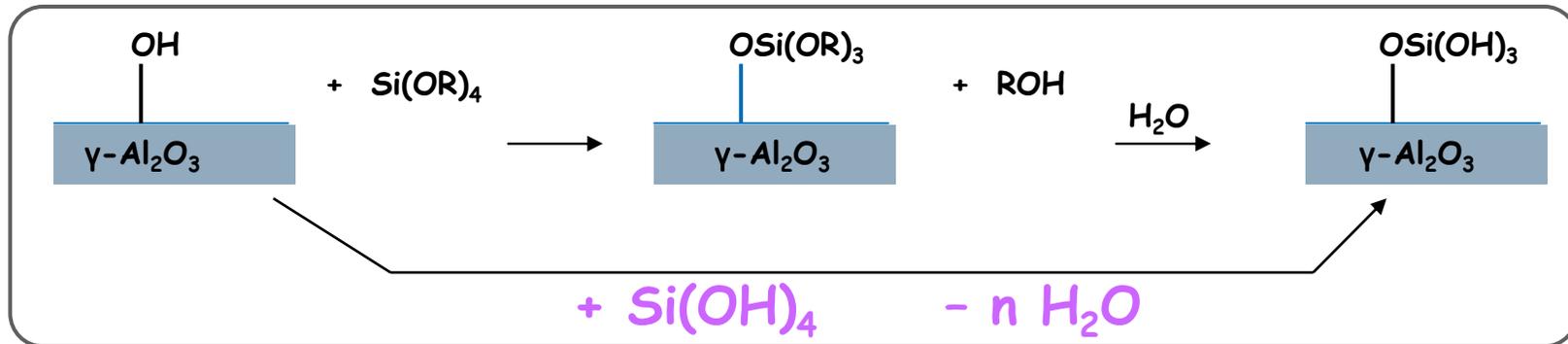


Nature et mode de fonctionnement des sites acides sur ASA ?

Daniell et al. *Appl. Catal., A* 2000

Lercher et al. *Catal. Today* 1996

# Interaction de $\text{Si(OH)}_4$ avec $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

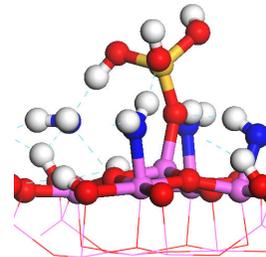
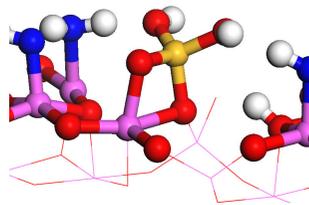


Bidentate

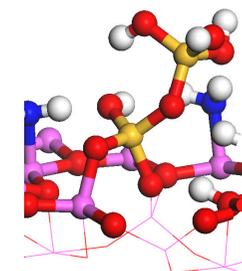
Monodentate

(100)  
hydratée

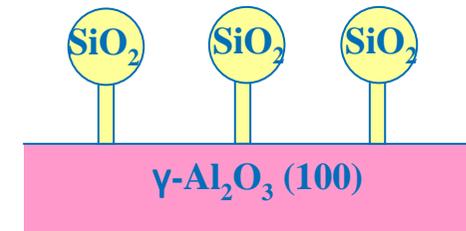
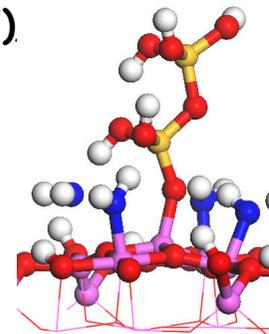
0.5 Si /  $\text{nm}^2$



1 Si /  $\text{nm}^2$



+  $\text{Si(OH)}_4$



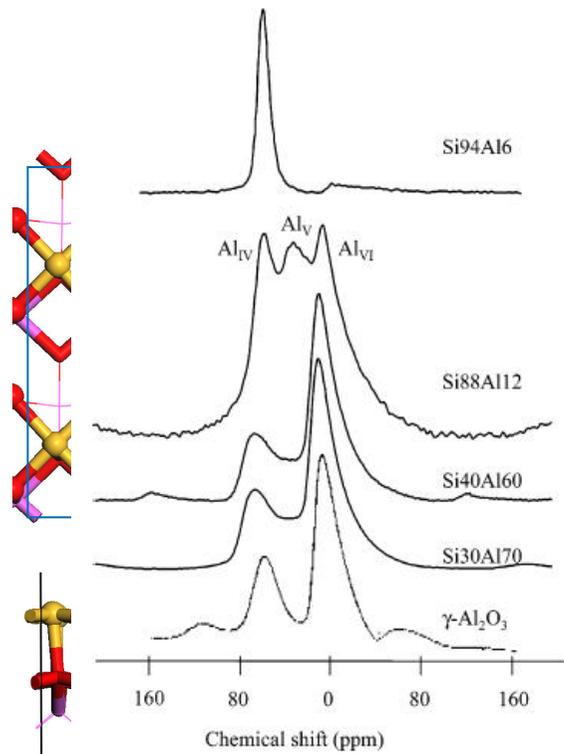
Chizallet, C.; Raybaud, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 2891

# Formation d'une phase amorphe

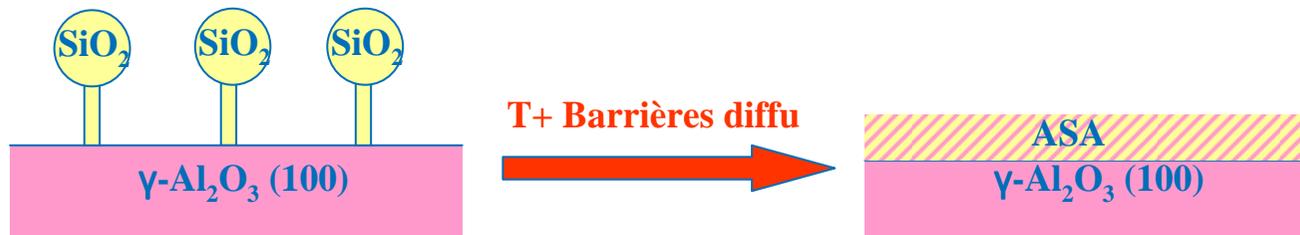
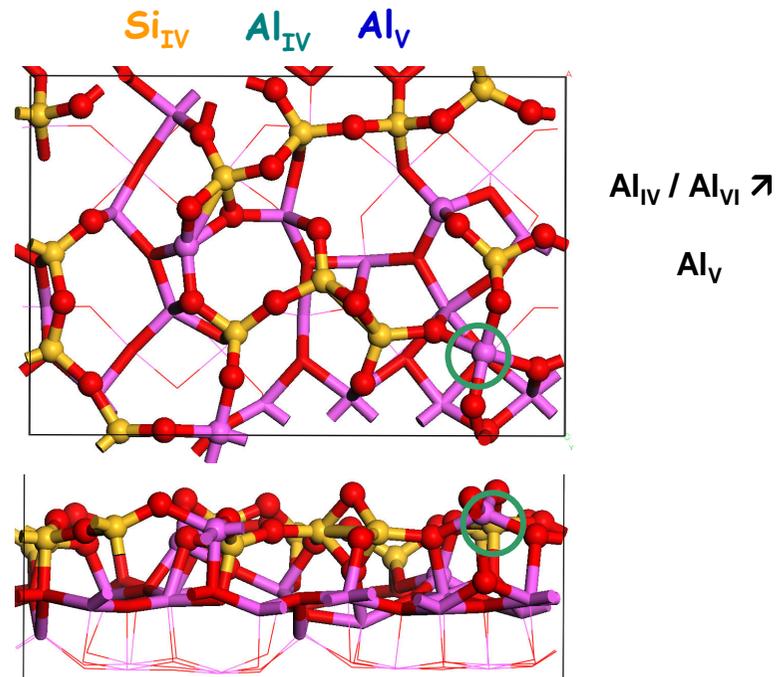


## Dépôt d'un film de silice sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Crépeau et al.  
J. Phys. Chem. B,  
2006

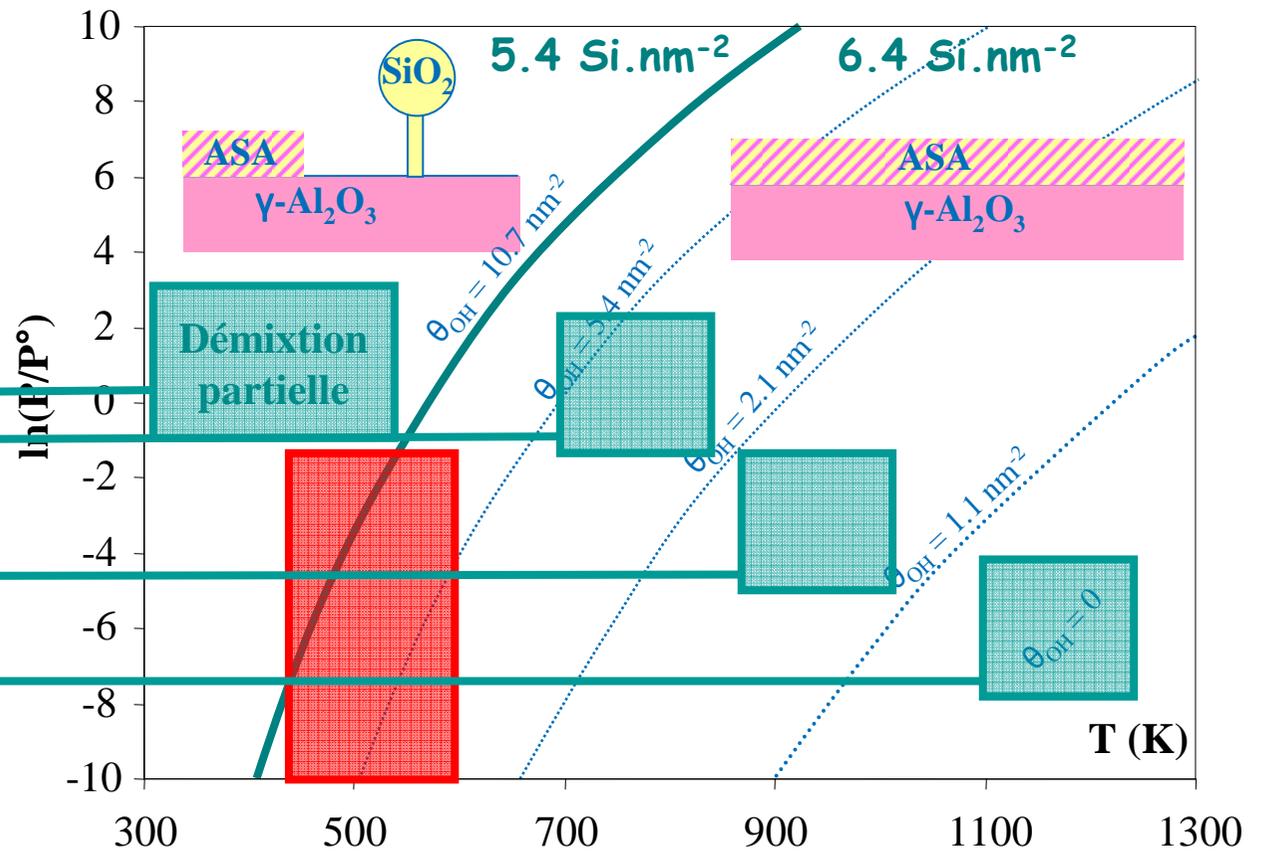
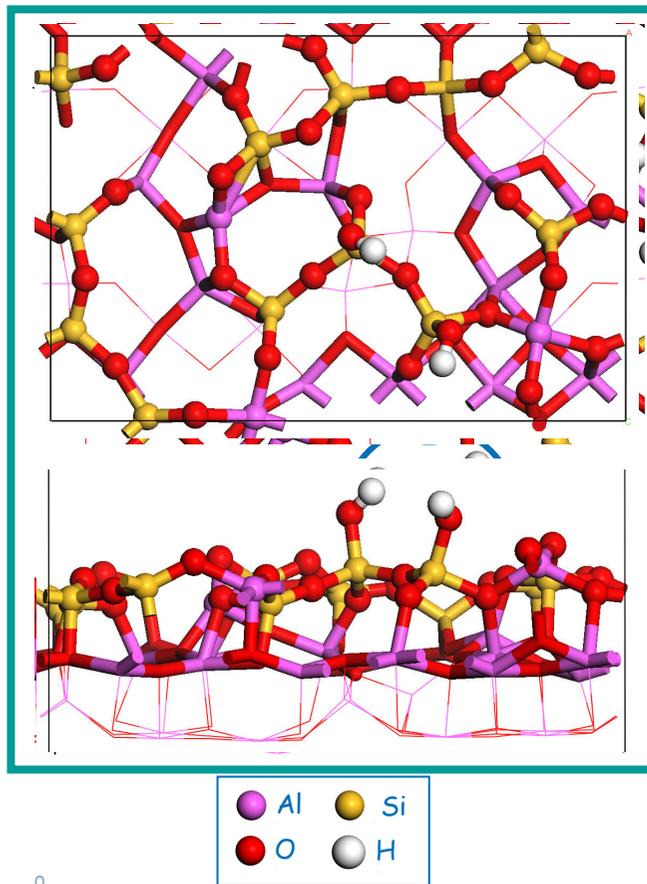


Recuit simulé 1023 K  
(DFT-VASP + Champ de forces -GULP)



# État de surface: impact de T et P(H<sub>2</sub>O)

$$\Gamma_{(T)} = \Gamma_{\text{dry}(T)} + \frac{\theta_{\text{OH}}}{2} \Delta_{\text{hyd}} G_{(T)} = \Gamma_{(0K)} + \frac{\theta_{\text{OH}}}{2} \left[ H^{\circ}_{(0K)} + TS^{\circ}_{(T)} - H^{\circ}_{(T)} - kT \ln \left( \frac{P}{P^{\circ}} \right) \right]$$



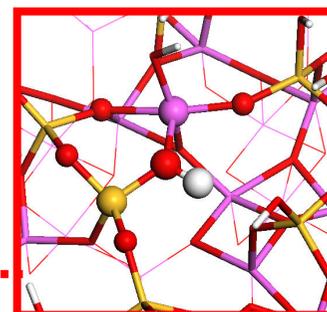
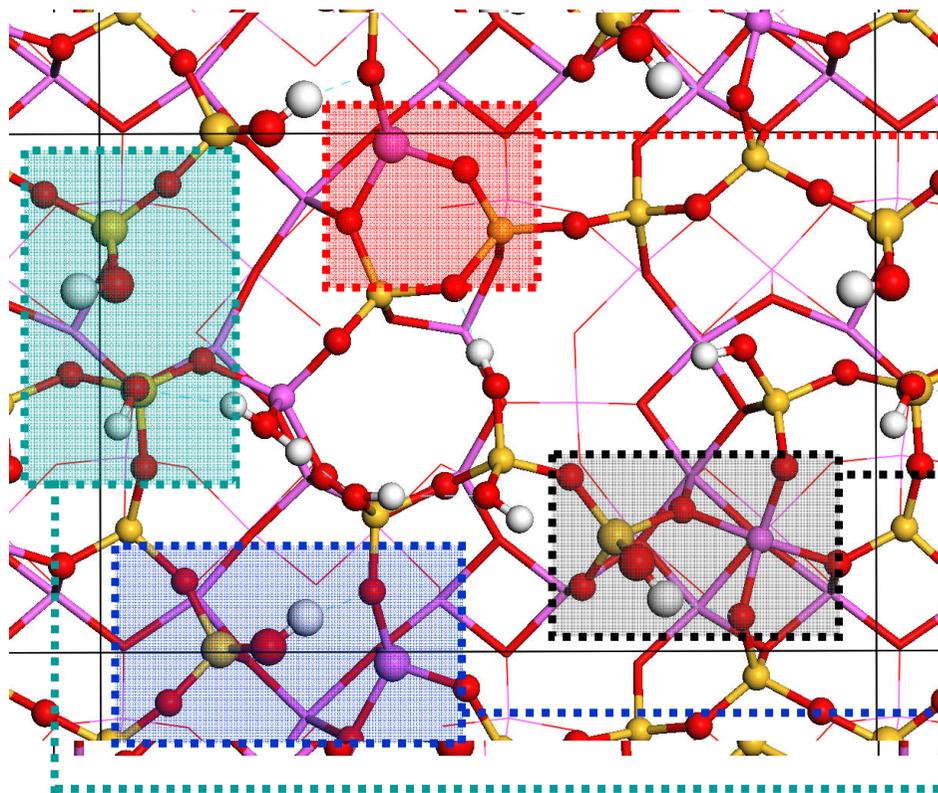
En conditions réactionnelles :  $\theta_{\text{OH}} = 5-7 \text{ OH.nm}^{-2}$

# Sites acides en conditions réactionnelles

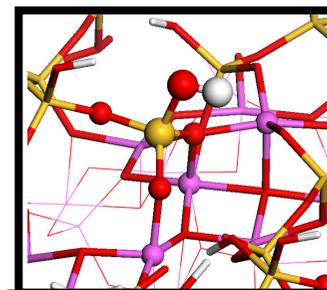
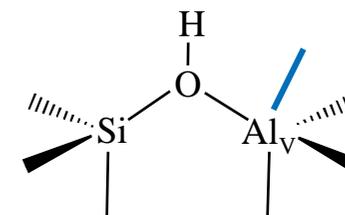


5.4 OH / nm<sup>2</sup>

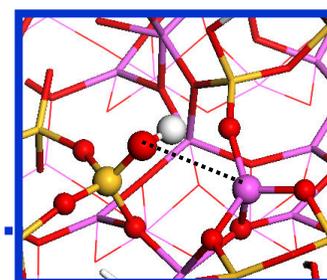
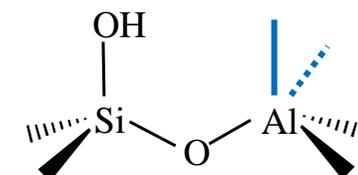
6.5 OH / nm<sup>2</sup>



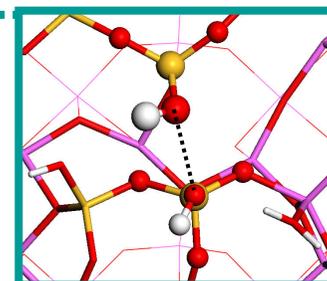
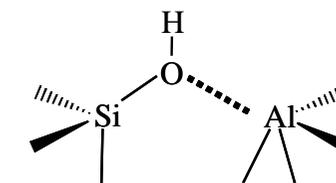
OH ponté



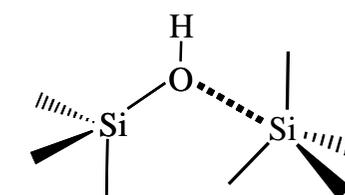
Silanol-Al



PBS-Al

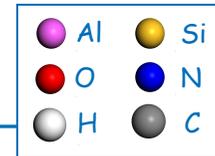


PBS-Si

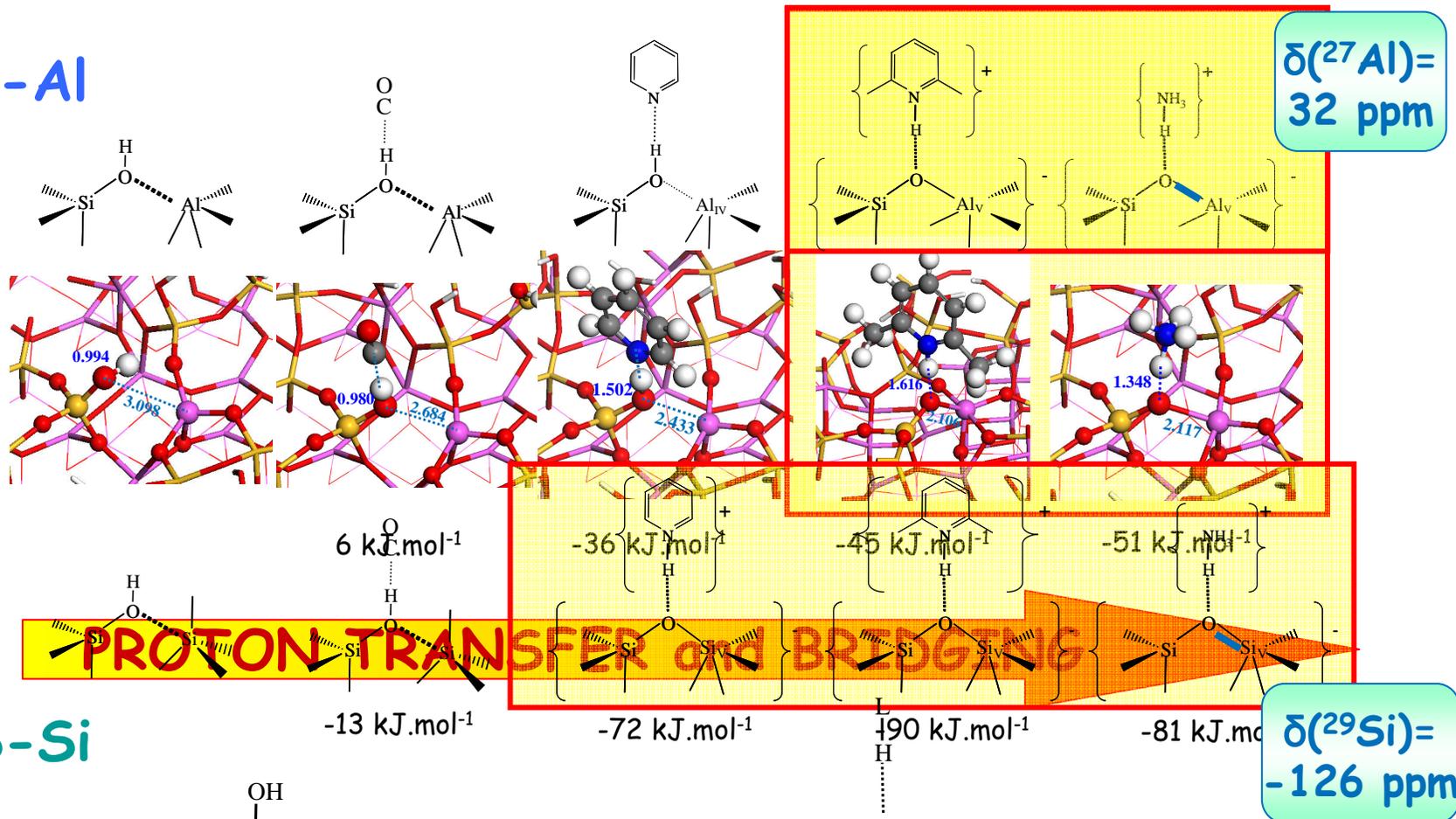


**PBS =  
Pseudo-Bridging Silanols**

# Acidité des PBS : adsorption de molécules sondes basiques



PBS-Al



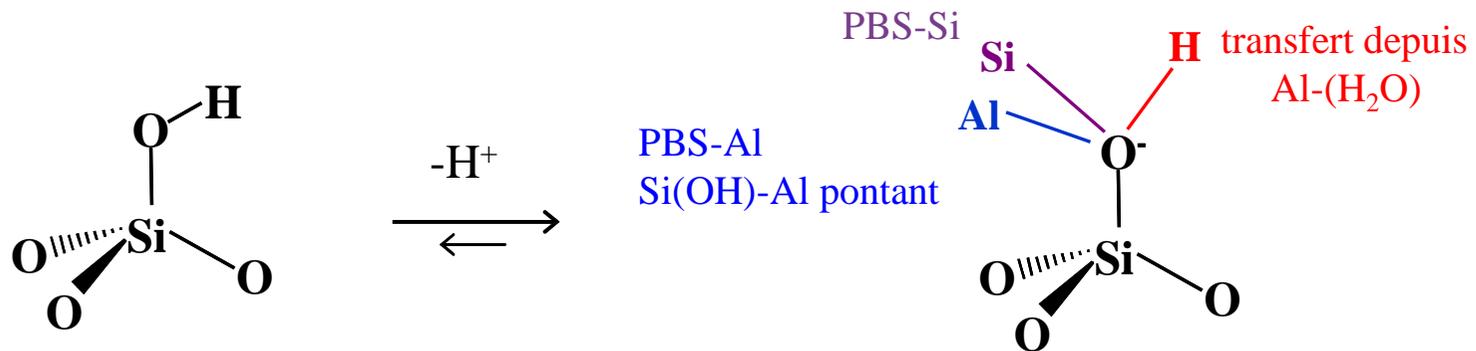
PBS-Si

**Pontage: Formation d'une liaison covalente**

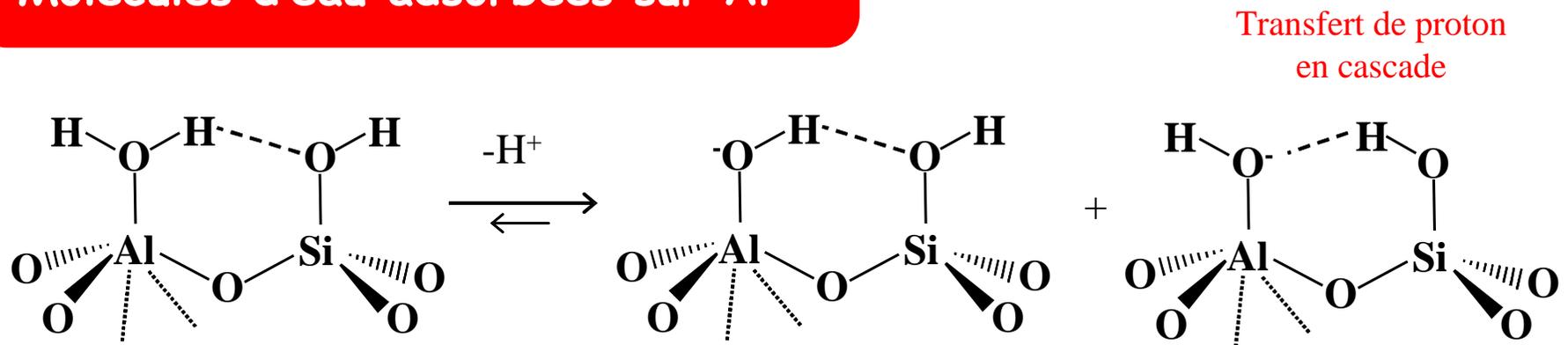
# Généralisation : transfert de proton de l'ASA vers la 2,6-lutidine

2 types de sites acides :

Silanols à base conjuguée stabilisée par liaison iono-covalente

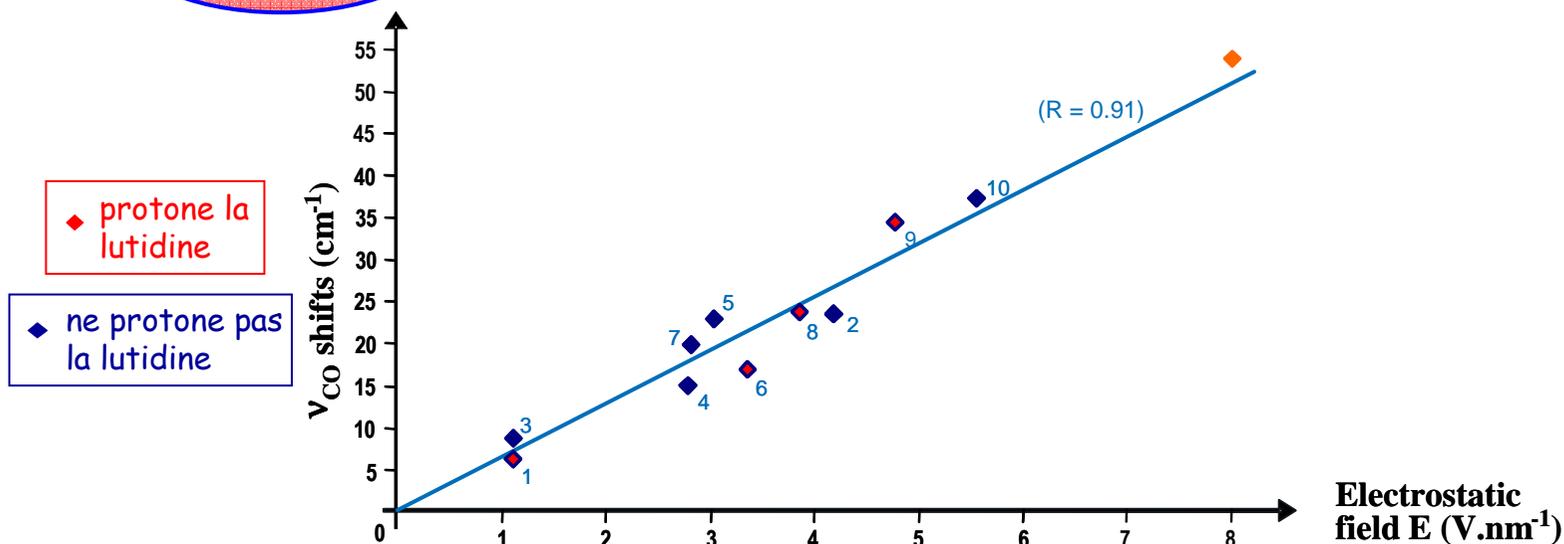
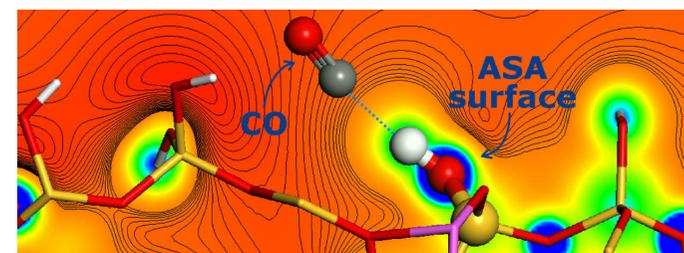
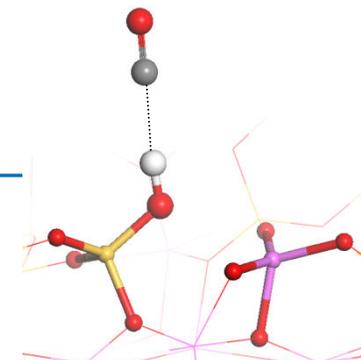
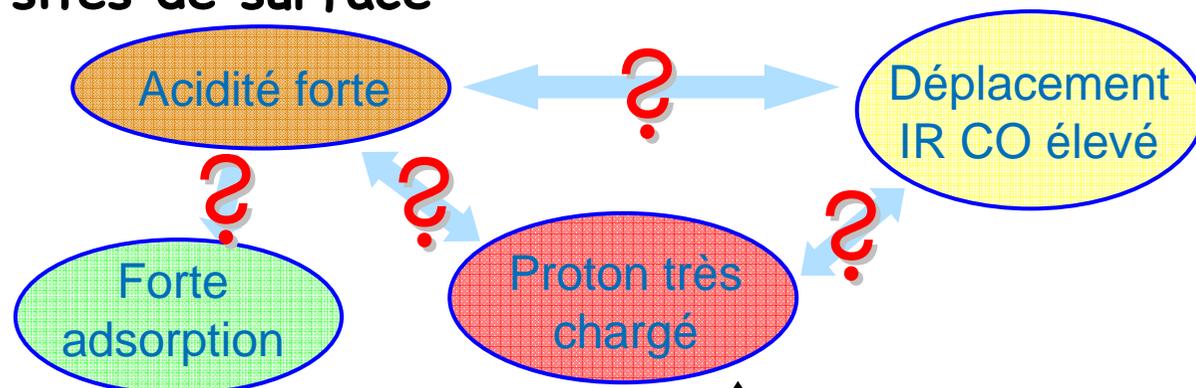


Molécules d'eau adsorbées sur Al



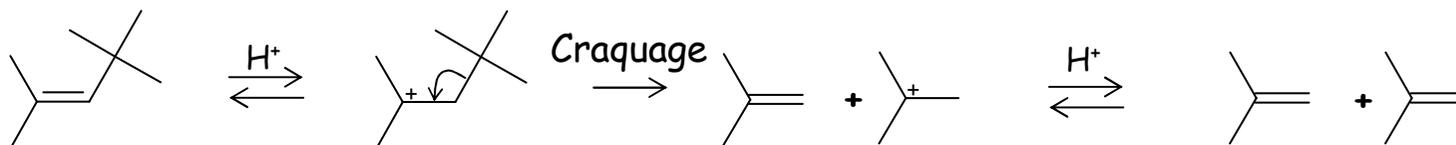
# Adsorption de CO

CO utilisé en catalyse pour sonder (FTIR) l'acidité des sites de surface



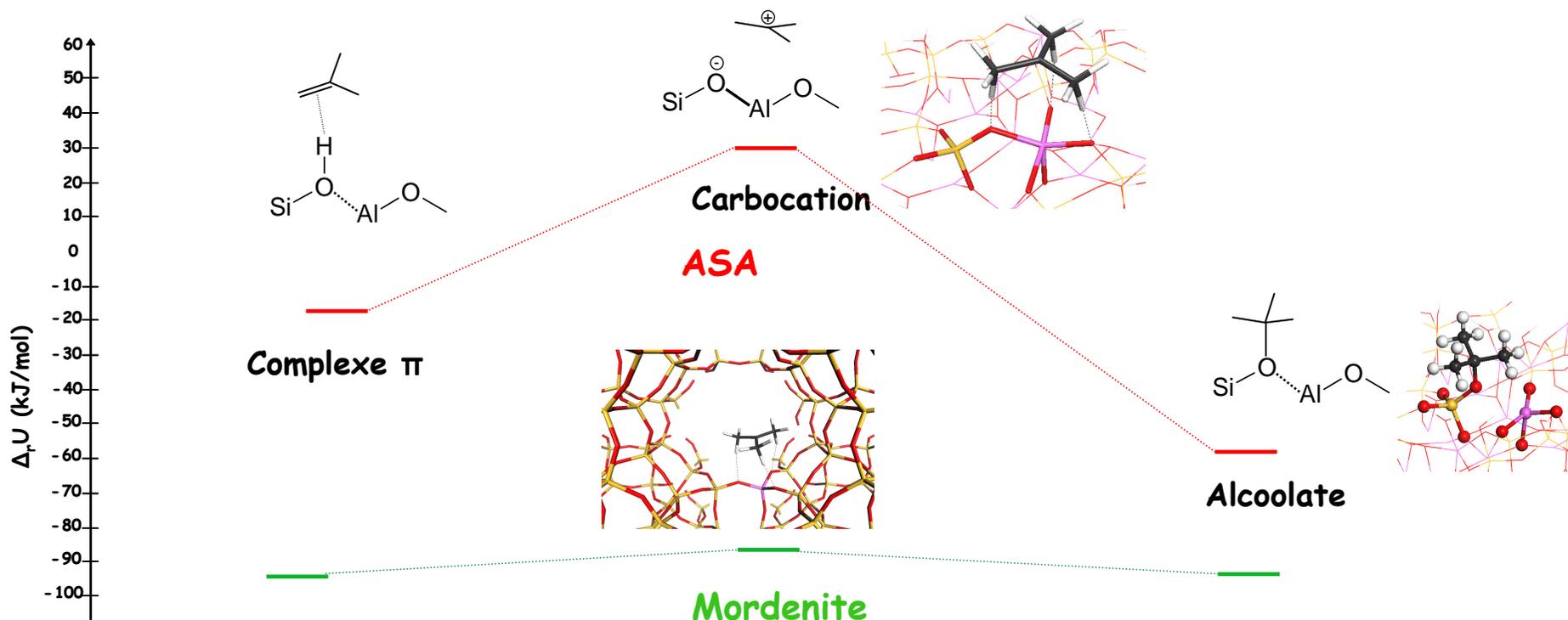
**Effet Stark vibrationnel**  
**Pas de relation avec l'aptitude à protoner la lutidine**

# Réaction de craquage par $\beta$ -scission



Le carbocation existe-t-il en surface ?

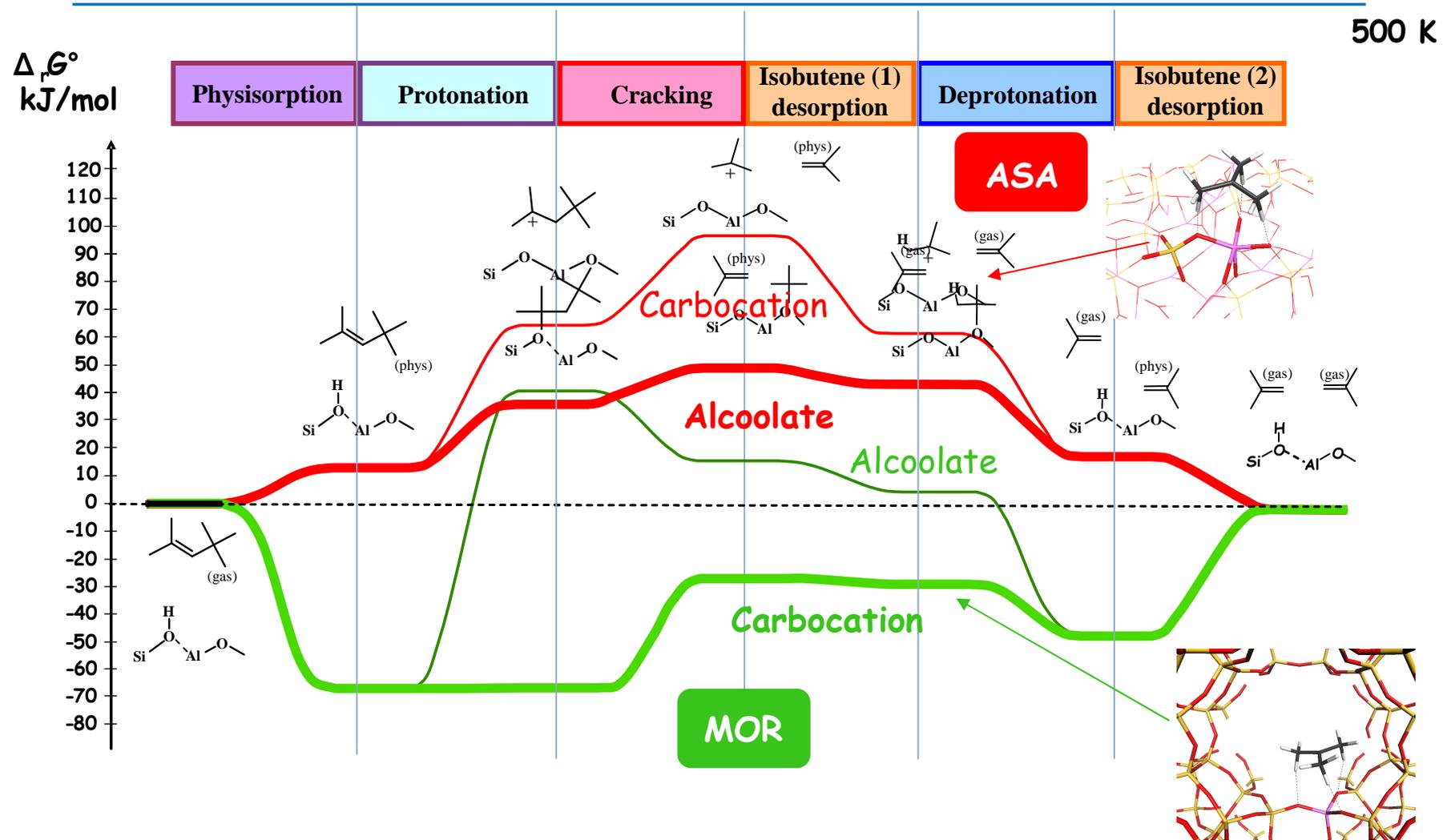
NB: Barrières d'activation non évaluées à ce jour



Leydier et al., en préparation

Sur ASA, formation du carbocation beaucoup moins probable que dans une zéolithe: effet de confinement

# Origine de l'acidité plus douce des ASA par rapport aux zéolites



Réactivité favorisée sur Mordenite, intermédiaires dépendants du solide  
Zéolites: effet de confinement électrostatique → Stabilisation des espèces ioniques

# Bilan - Travaux en cours et perspectives

## \* Proposition de structures de sites actifs pour un système amorphe

Pseudo-Bridging Silanols (PBS)  
Identification spectroscopique

## \* Compréhension de l'origine de l'acidité des ASA

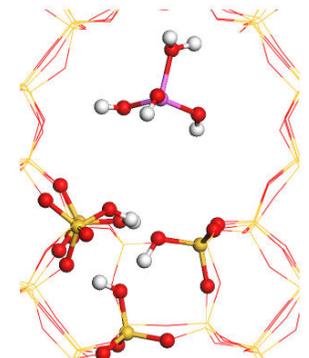
Rôle dominant de la stabilisation de la base conjuguée  
Formation de nouvelles liaisons Si-O et Al-O sur la solide après transfert de H<sup>+</sup>  
Champ électrostatique local

## \* Identification d'intermédiaires réactionnels alcoolates ≠ carbocations (zéolithes)

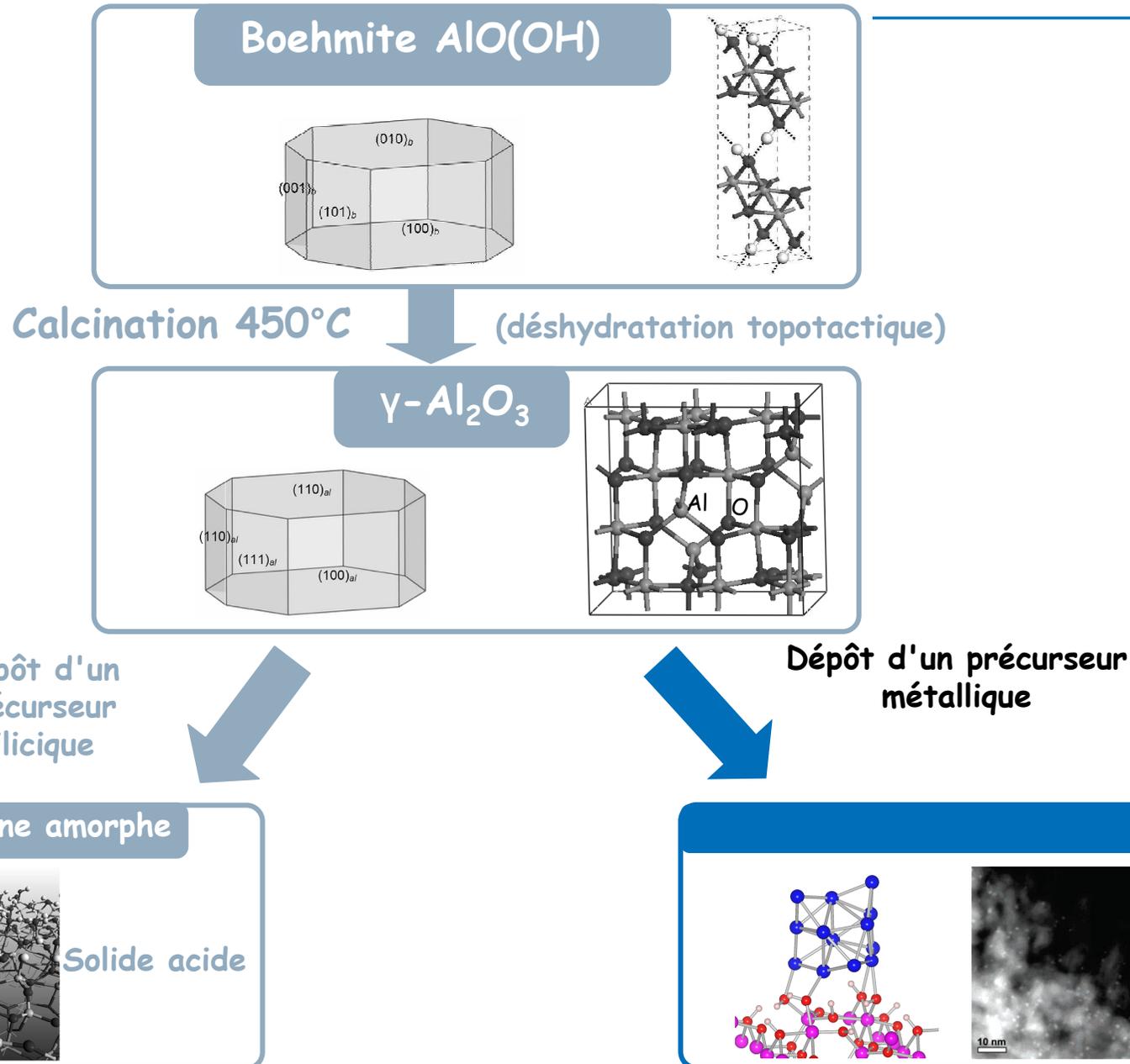
-Calcul des énergies (voire enthalpies libres) d'activation pour chacune des réactions

-Transposition des concepts à la transformation d'alcools

- Comparaison avec les propriétés de zéolithes post-traitées (steaming)



# Catalyseurs à base d'alumine gamma

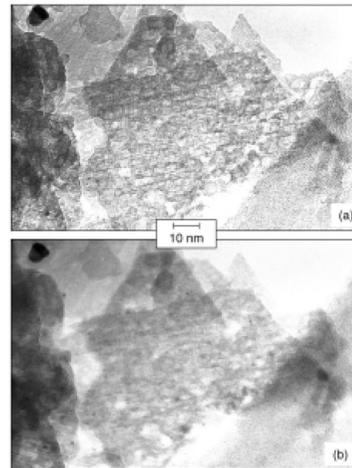


# Agrégats métalliques de petite taille

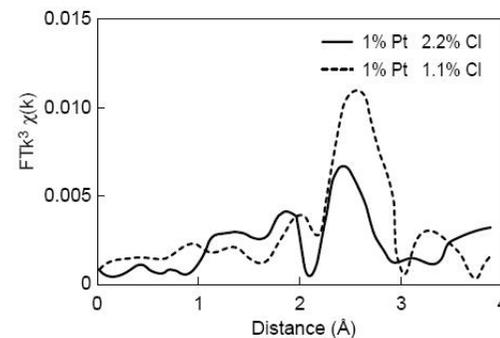
Exemple : catalyseurs à base de Pt pour reformage catalytique

Particules ~ 10-20 atomes

Insuffisance  
de la MET

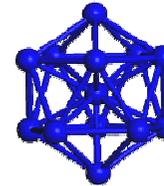


EXAFS

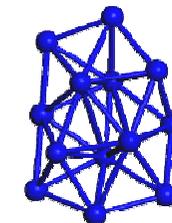
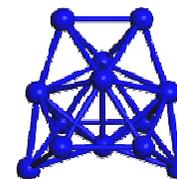
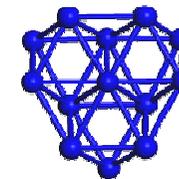
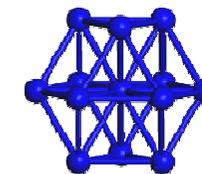


Modèle : agrégats  $M_{13}$

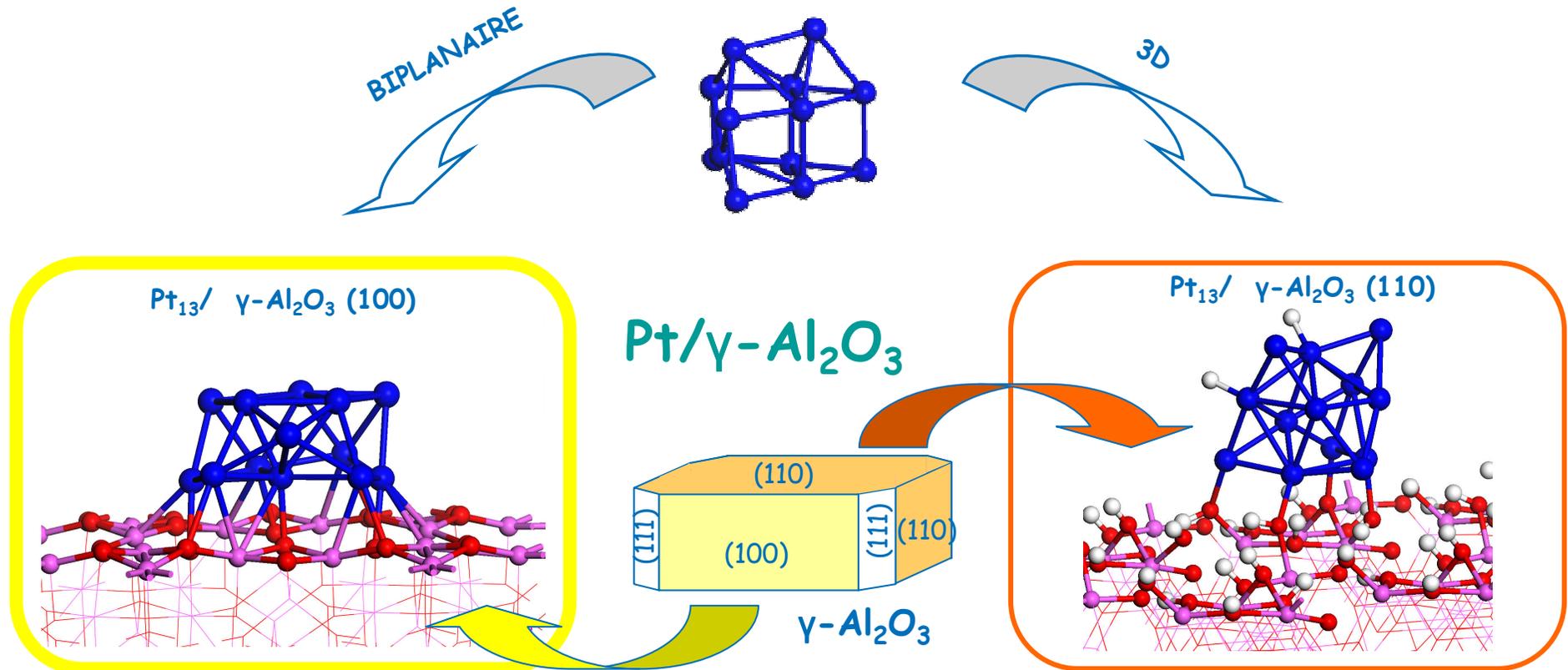
Icosaèdre



Cuboctaèdre



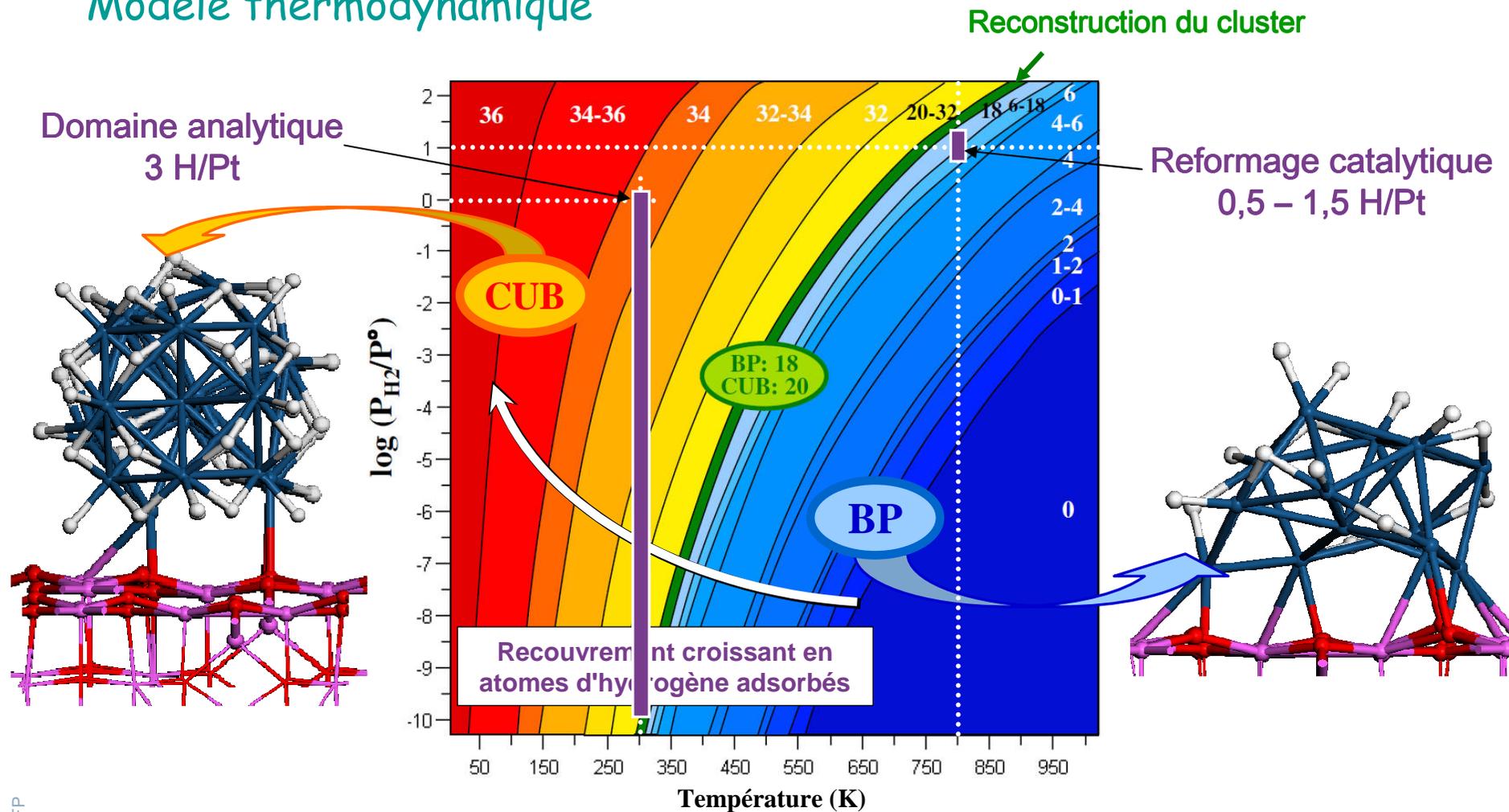
# Pt<sub>13</sub> supporté: variations de morphologies



Morphologies dépendantes de l'état d'hydroxylation  
Surface déshydratée: mouillage support-particule

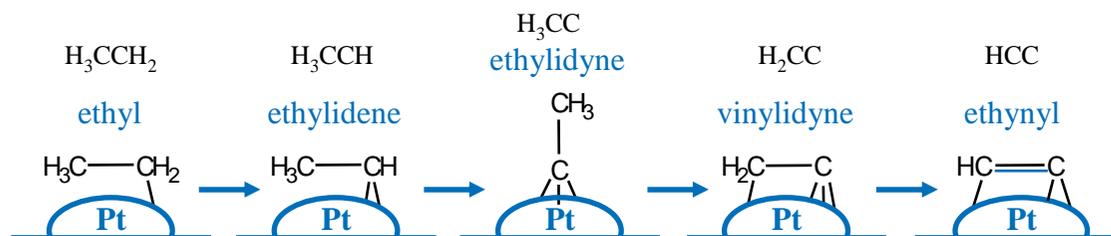
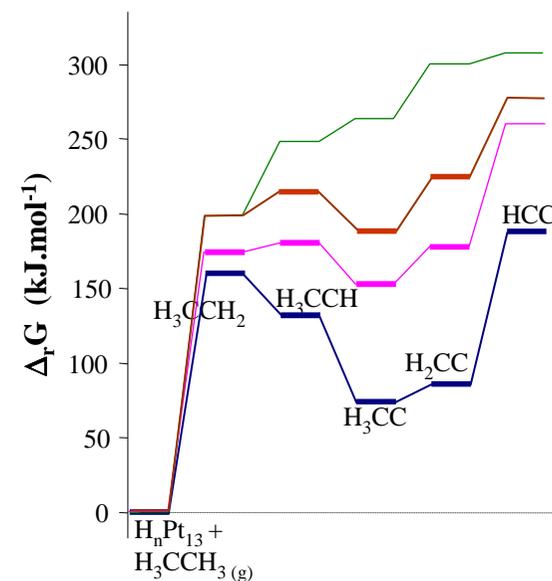
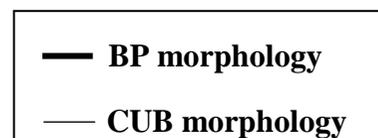
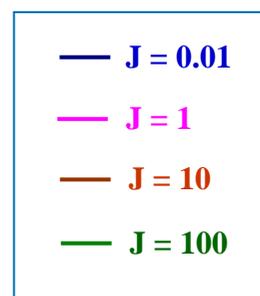
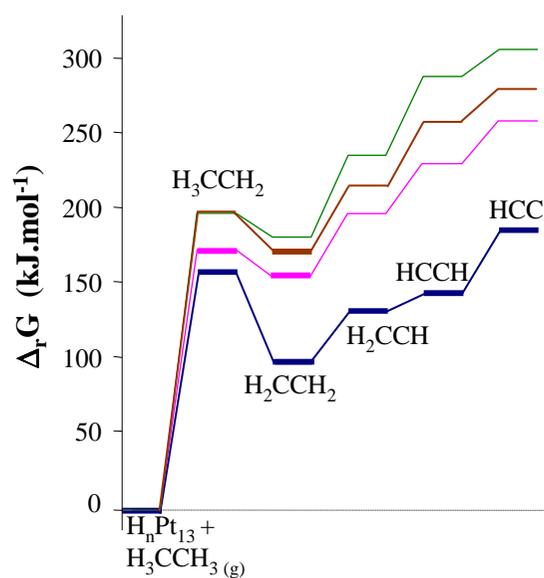
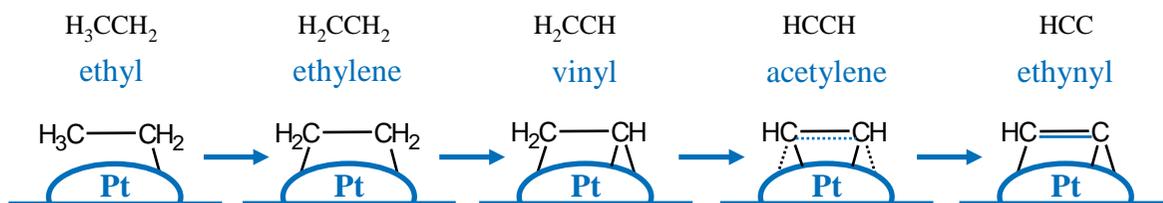
# Reconstruction dépendante des conditions opératoires

## Modèle thermodynamique



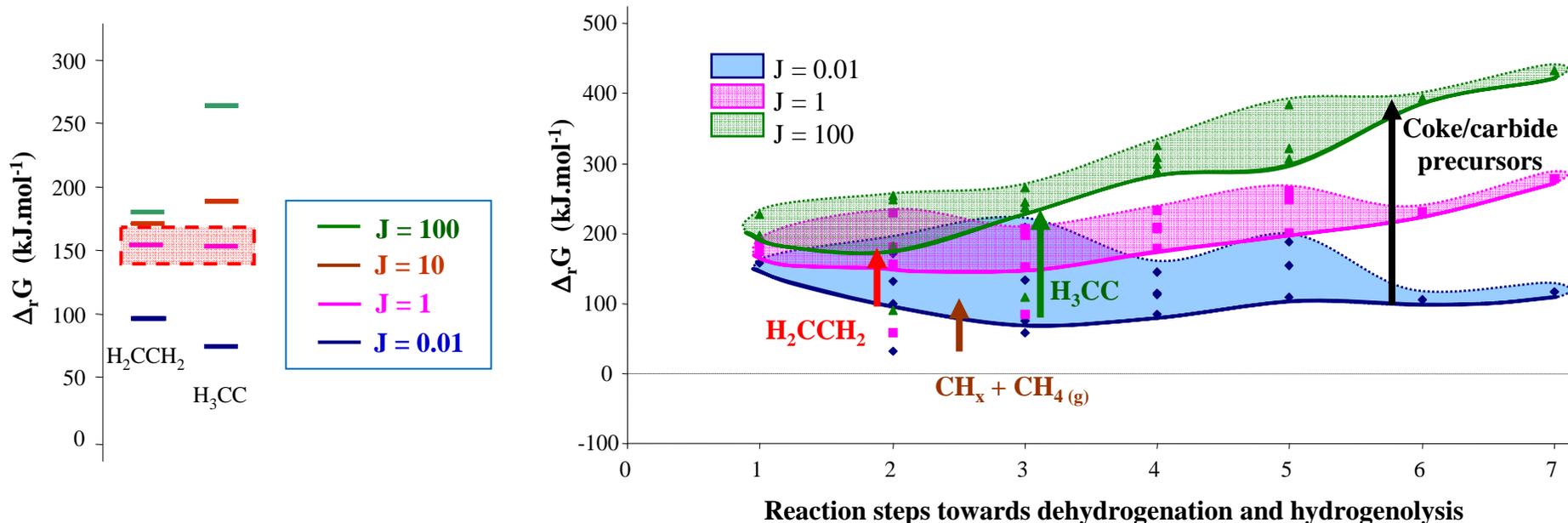
# Déshydrogénation de l'éthane en présence de dihydrogène

$$J = \frac{P(\text{H}_2)}{P(\text{C}_2\text{H}_6)}$$



# Impact de $P(H_2)$

$$J = \frac{P(H_2)}{P(C_2H_6)}$$



Limiter l'empoisonnement du catalyseur par l'alkylidyne  
 et des précurseurs de coke :  $\nearrow P(H_2)$   
 Limiter  $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$  :  $\searrow P(H_2)$

# Bilan - Travaux en cours et perspectives

## \* Proposition de structures de sites actifs pour un système ultra-dispersé

Particules non symétriques, dépendance % état d'hydratation du support

Effet de la taille des particules et de la présence de dopants sur le support

*Mager-Maury et al. ACS Catalysis, 2, 1346 (2012)*

## \* Evolution du système en atmosphère réactionnelle

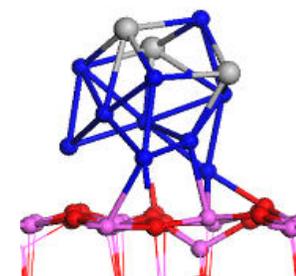
Reconstruction d'agrégats biplanaires en cuboctaèdres sous l'effet de  $H_2$

Déshydrogénation de l'éthane : impact des conditions réactionnelles sur l'empoisonnement du catalyseur et sur l'occurrence de réactions parasites

-Calcul des énergies (voire enthalpies libres) d'activation pour chacune des réactions

-Caractérisation plus fine des particules (XANES)

- Comparaison avec les propriétés de systèmes multimétalliques (notamment PtSn)



# Conclusions Générales : de la rationalisation à la prédiction

---

## I- Compréhension structurale des catalyseurs

- Propositions de **modèles** de sites catalytiques actifs
- Confrontation des **caractéristiques spectroscopiques** expérimentales et calculées (IR, RMN, XPS, EXAFS, STM ...)

## II- Détermination des mécanismes réactionnels

- Adsorption des **réactifs**
- Identification d'**intermédiaires**
- Calcul de **barrières** d'activation et **chemins** réactionnels
- Confrontation avec les **activités et sélectivités** expérimentales

## III- Vers le prédictif

- Proposition de **descripteurs** de la réactivité et sélectivité: corrélations structure - activité
- Proposition de **nouvelles phases actives**

# Perspectives dans le domaine: comment améliorer les capacités de rationalisation et de prédiction ?

## \* Amélioration de la précision

Fonctionnelles, niveau de méthodologie

## \* Systèmes complexes : vers plus de réalisme

Taille des cellules  
Prise en compte explicite du solvant  
Exploration de l'espace des configurations  
etc.

Développement  
méthodologiques  
+  
accroissement des  
moyens de calcul

## \* Vers la cinétique macroscopique

Statistique (KMC)  
Simulation multi-échelle : DFT → Microcinétique → Réacteur

# Remerciements

---

## Collaborateurs

P. Raybaud (IFPEN)  
H. Toulhoat (IFPEN)  
P. Sautet (ENS-Lyon)  
D. Costa (ENSCP)  
O. Durupthy (UPMC)

## Stagiaires

G. Bonnard (2009)  
E. Petracovschi (2011)

## Doctorants

F. Leydier (2009-2012)  
C. Mager-Maury (2008-2011)  
M. Silaghi (2011-2014)  
A. Gorczyca (2011-2014)

## Calculs

IFPEN  
IDRIS  
CINES  
CINECA

## Post-doctorant

C.H. Hu (2007-2008)