

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*

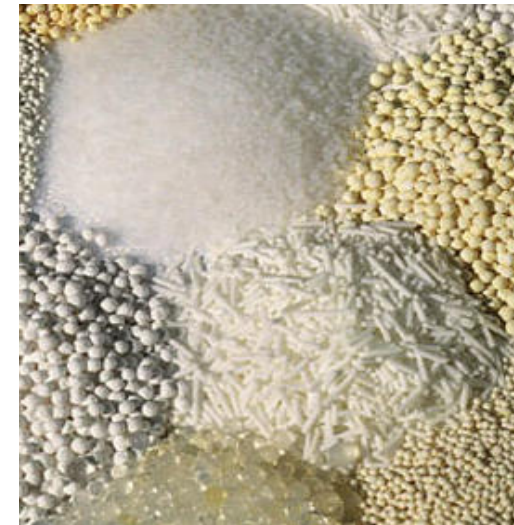
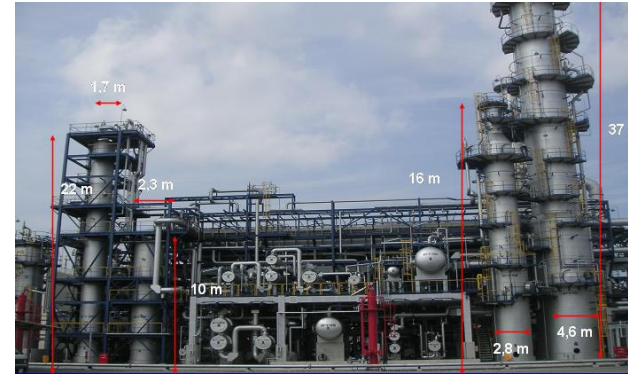
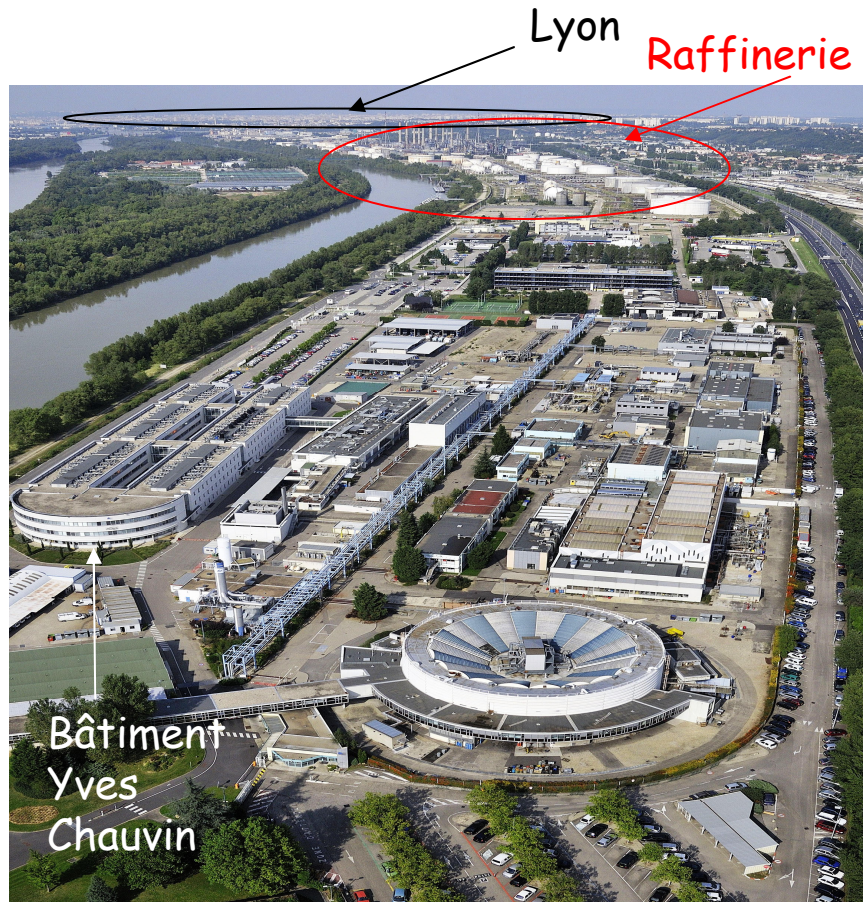
Rond Point de l'échangeur de Solaize, BP3

69360 Solaize

celine.chizallet@ifpen.fr



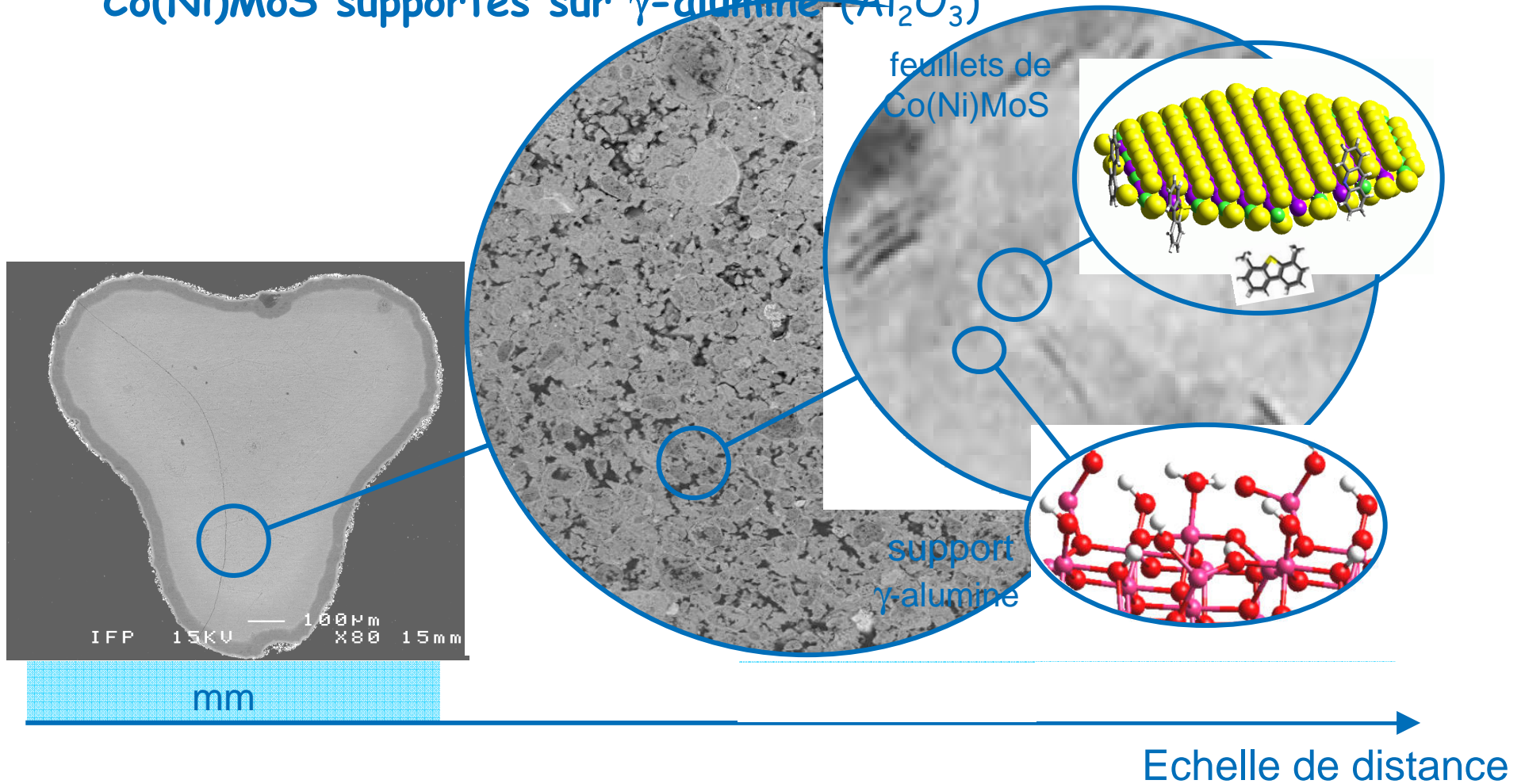
IFP Energies Nouvelles (EPIC) Direction Catalyse et Séparation



**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 γ -alumine (Al_2O_3)



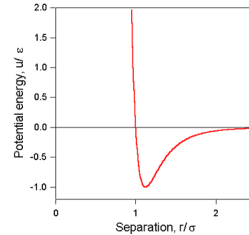
Modélisation moléculaire : accéder à un modèle à l'échelle atomique

Comment modéliser une liaison chimique ?

* Mécanique moléculaire et champs de force



Ex: Lennard-Jones



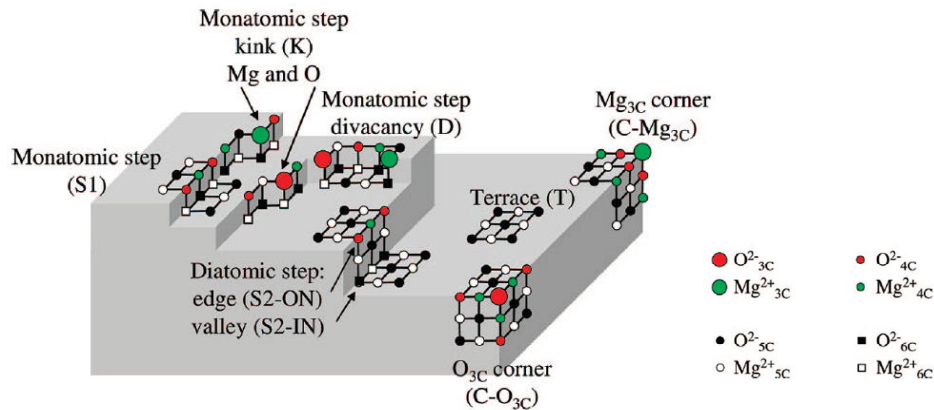
Newton

Limites en science des surfaces :

Frustration de coordination de surface

Paramétrage nécessaire pour chaque type d'atome

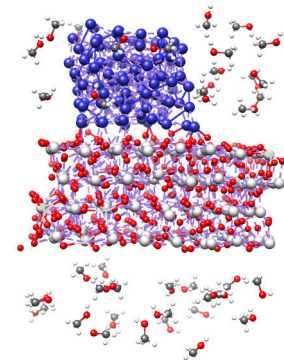
MgO (struct. NaCl)



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 $H_{el}\Psi = \varepsilon_{el}\Psi$

$H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee}$ \rightarrow 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

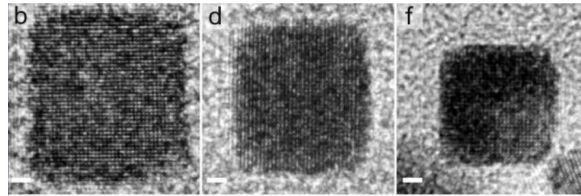


$$E_0 = E(\rho_0)$$

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

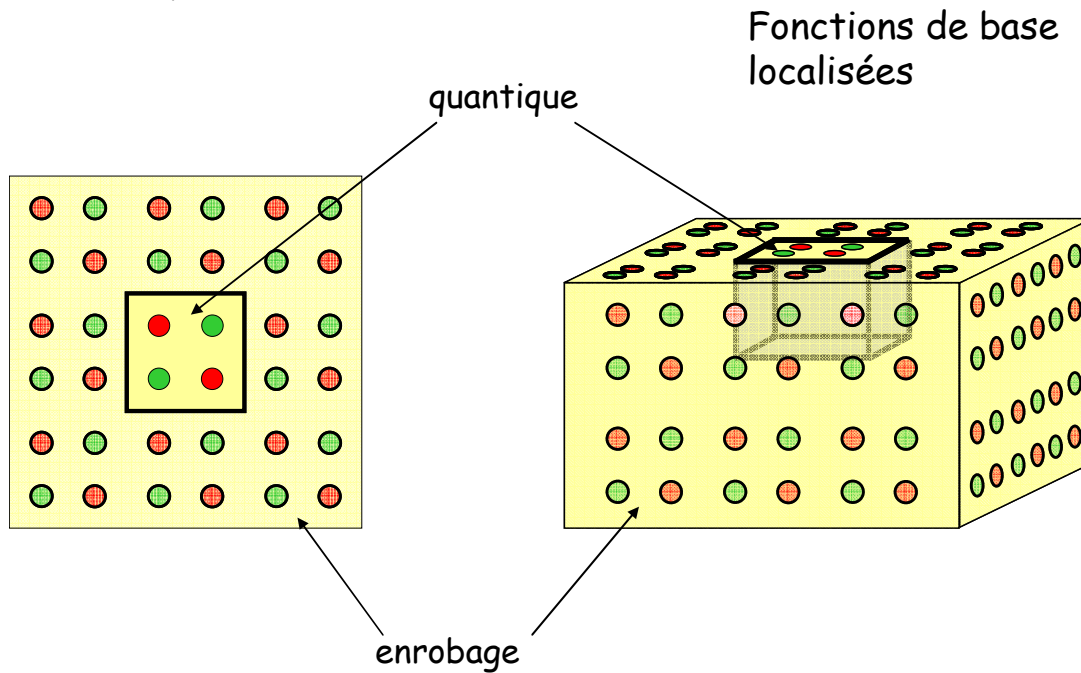
Particules de platine, côté ~ 5 -10 nm

→ 5000 - 50 000 atomes

→ Impossible de simuler la particule complète en DFT

Méthode 1 : Calculs d'agrégats (clusters)

« Macromolécule »



TURBOMOLE

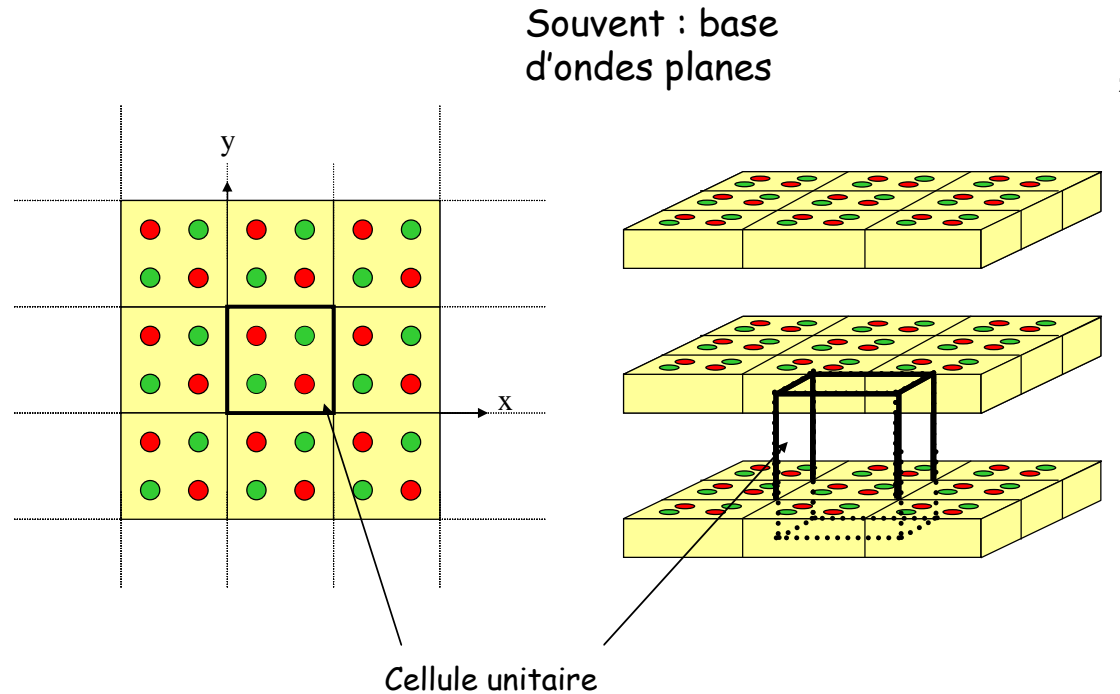
ADF
DMol
Orca
Jaguar ...



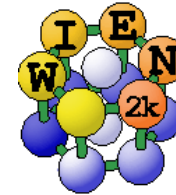
Effets de bord

Comment modéliser une surface ?

Méthode 2 : Calculs périodiques



Effets longue portée (électrostatique...)
Interactions latérales



abinit

CASTEP



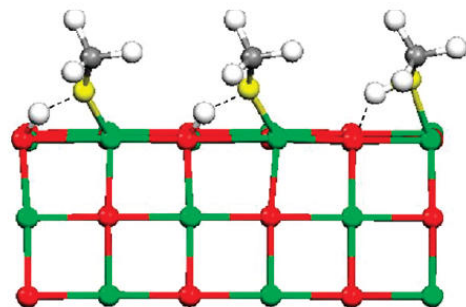
ADF BANDS
CRYSTAL ...

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

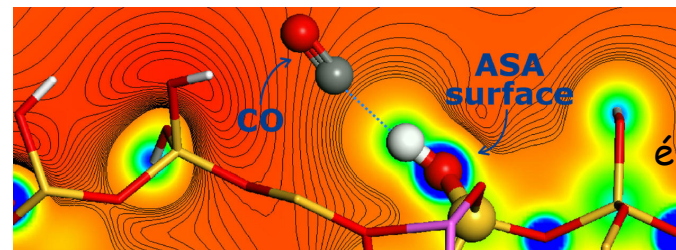
*Optimisation de géométrie :
structure de surface et adsorption*



Mode et
énergie
d'adsorption

Petitjean et al., JPCC 2010

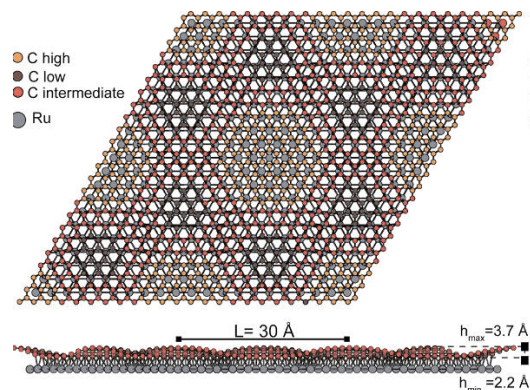
Propriétés électroniques



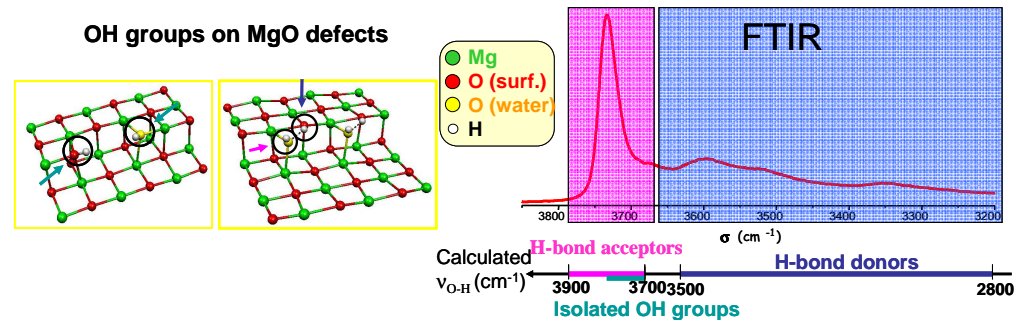
Carte de
potentiel
électrostatique

Leydier et al., ChemComm 2012

Propriétés spectroscopiques



Bocquet et al., Nanoscale, 2012

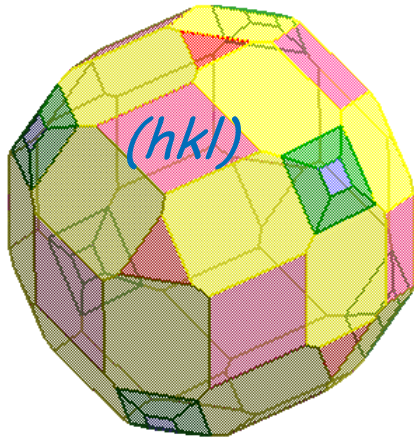


Chizallet et al., JACS 2007

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

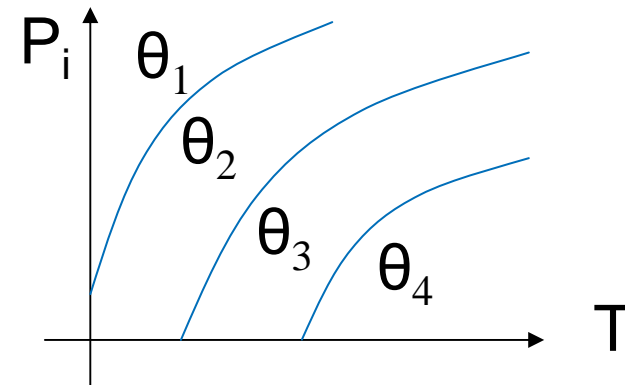


Molécule i - Potentiel chimique de l'espèce i en phase gaz:

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

-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

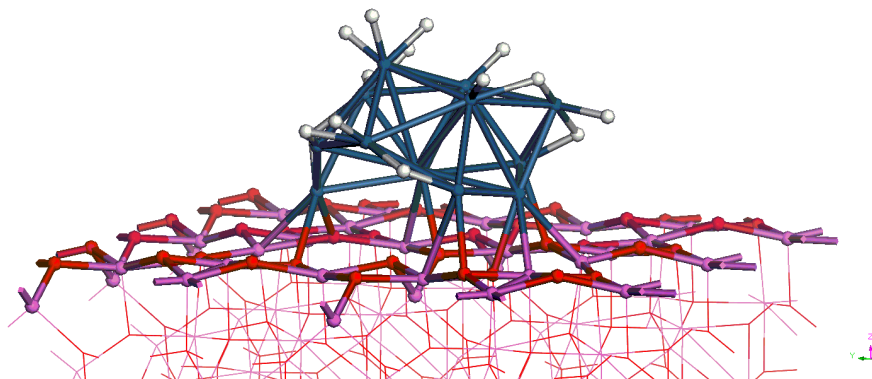
Modéliser =

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

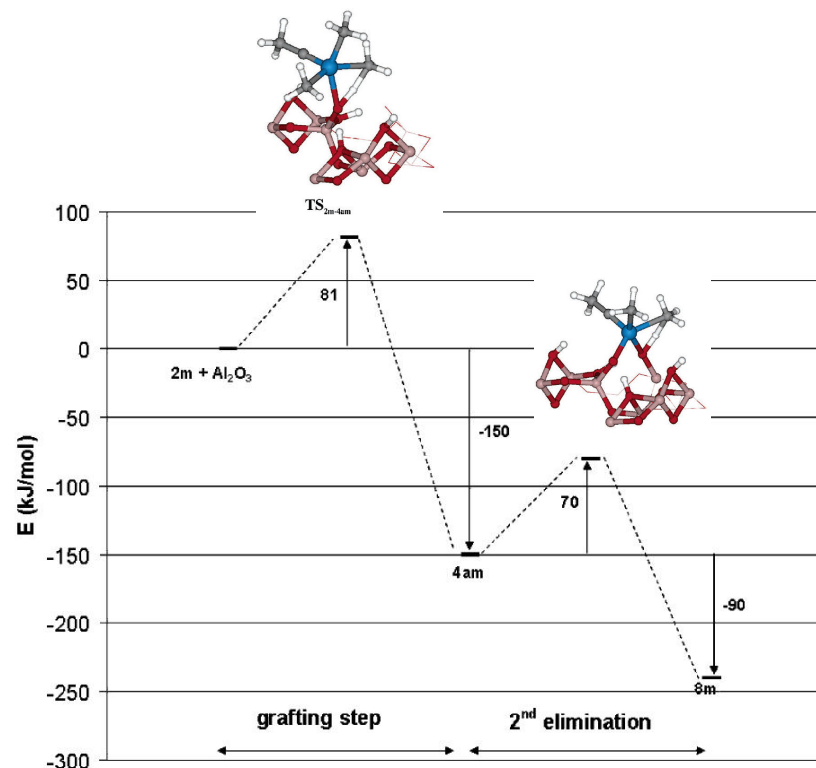
3. Les propriétés calculables en chimie des surfaces

Dynamique

Pt/Al₂O₃, 1200 K



Réactivité, barrières d'activation



En pratique ...

La paillasse

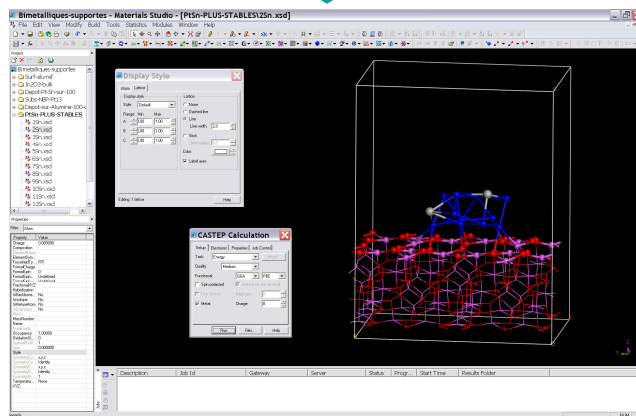
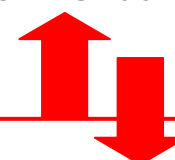


La calculette



IFPEN: ENER110
110 Tflops, 6048 coeurs de calcul

Record 2012:
 18 Pflops Oak Ridge



```

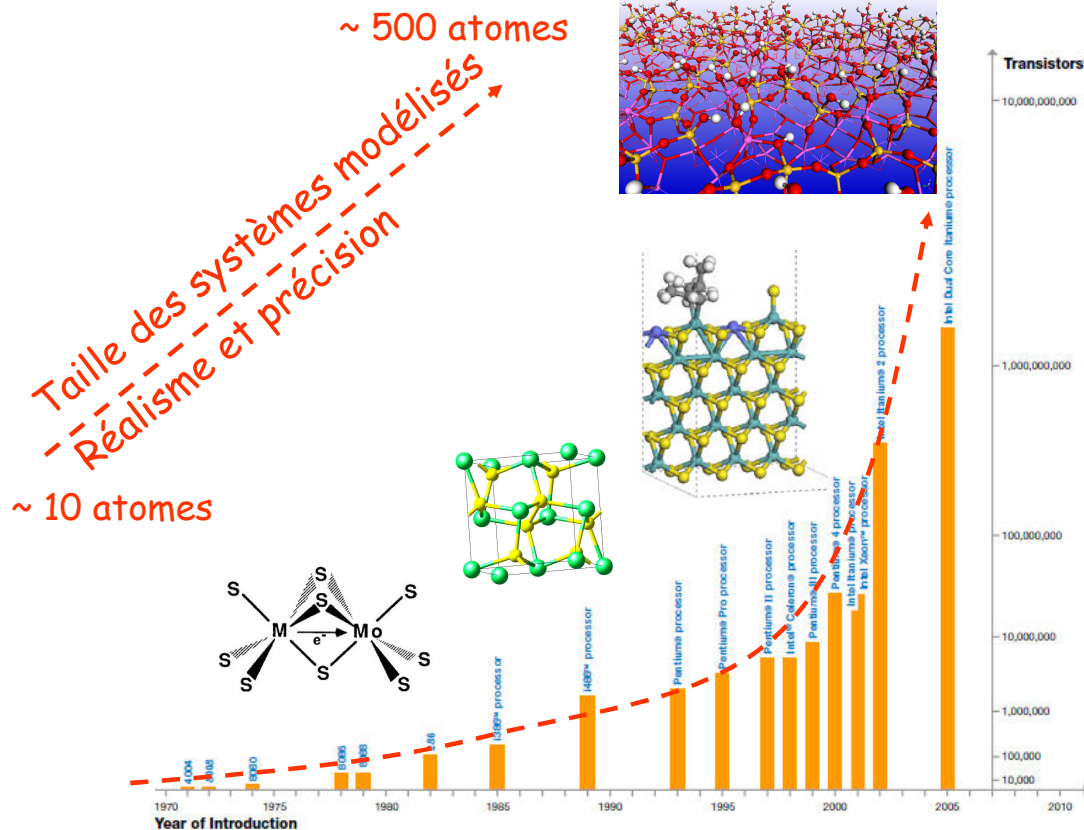
1.0000000000000000
0.0000000000000000  6.4923880000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  0.0000000000000000  10.2984000000000000
32.9935499999999999  0.0000000000000000  0.0000000000000000
48
selective dynamics
Direct
0.0031706361317351  0.2406284108432288  0.0050510781652804  F  F  F
0.2500035426102087  0.249757235357407  0.0855436895999375  F  F  F
0.0000626244424866  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.2500585737873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.000063147261902  0.250879387332835  0.3412838097470789  T  T  T
0.2500583051301395  0.2565006285460152  0.4285739213118542  T  T  T
0.2500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.0000030803068084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.250062521110080  0.4985201964036357  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
0.5000626244424866  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.7500585737873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.500063147261902  0.250879387332835  0.3412838097464716  T  T  T
0.7500583051301395  0.2565006285460152  0.4285739213122806  T  T  T
0.7500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.5000030803068084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.750062521110080  0.4985201964036357  0.1982278971335811  T  T  T
0.5000587929889090  0.0008395204967733  0.285225913100266  T  T  T
0.750064344653947  0.499468354463870  0.3760024740976821  T  T  T
0.0031706361317351  0.2406284108432288  0.0050510781652804  F  F  F
0.2500035426102087  0.249757235357407  0.0855436895999375  F  F  F
0.0000626244424866  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.2500585737873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.000063147261902  0.250879387332835  0.3412838097470789  T  T  T
0.2500583051301395  0.2565006285460152  0.4285739213118542  T  T  T
0.2500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.0000030803068084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.250062521110080  0.4985201964036357  0.1982278971335811  T  T  T
0.0000587929889090  0.0008395204967733  0.285225913100266  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
0.5000626244424866  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.7500585737873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.500063147261902  0.250879387332835  0.3412838097464716  T  T  T
0.7500583051301395  0.2565006285460152  0.4285739213122806  T  T  T
0.7500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.5000030803068084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.750062521110080  0.4985201964036357  0.1982278971335811  T  T  T
0.5000587929889090  0.0008395204967733  0.285225913100266  T  T  T
0.750064344653947  0.499468354463870  0.3760024740976821  T  T  T
0.0031706361317351  0.2406284108432288  0.0050510781652804  F  F  F
0.2500035426102087  0.249757235357407  0.0855436895999375  F  F  F
0.0000626244424866  0.2507114988015678  0.1699649552225819  F  F  F
0.2500585737873111  0.2478898052551713  0.2537180251325443  T  T  T
0.000063147261902  0.250879387332835  0.3412838097470789  T  T  T
0.2500583051301395  0.2565006285460152  0.4285739213118542  T  T  T
0.2500104738040889  0.0068564503536592  0.0264141324592231  F  F  F
0.0000030803068084  0.0002451922890216  0.1133048851924108  F  F  F
0.250062521110080  0.4985201964036357  0.1982278971335811  T  T  T
0.0000587929889090  0.0008395204967733  0.285225913100266  T  T  T
0.250064344653947  0.499468354463870  0.3760024740976821  T  T  T
0.500164843733256  0.491788217995406  0.4495126034760671  T  T  T
    
```

Logiciels de visualisation, de construction ...

Logiciels DFT

Echelles de temps de calcul

Loi de Moore



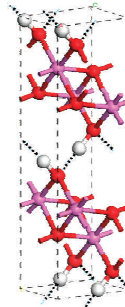
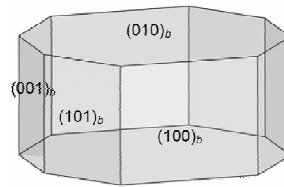
500 atomes / cellule:

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

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

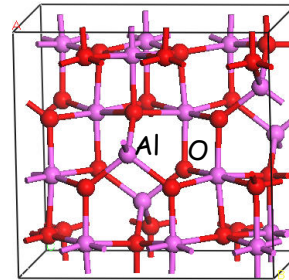
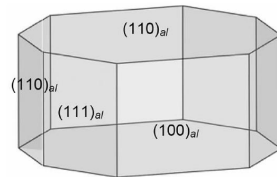
Catalyseurs à base d'alumine gamma

Boehmite AlO(OH)



Calcination 450°C (déshydratation topotactique)

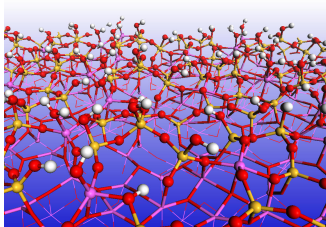
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Dépôt d'un précurseur silicique

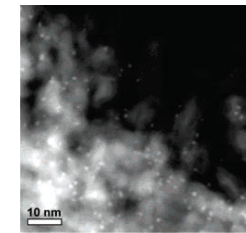
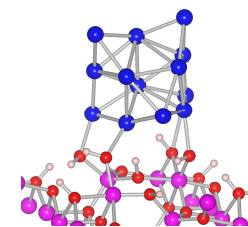
Dépôt d'un précurseur métallique
Réduction (H_2)

Silice-alumine amorphe



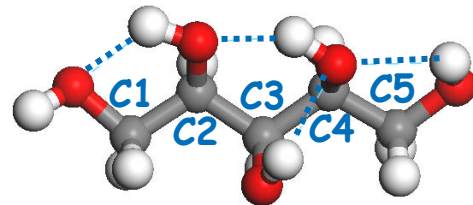
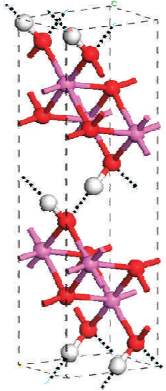
Solide acide

Catalyseur métallique supporté

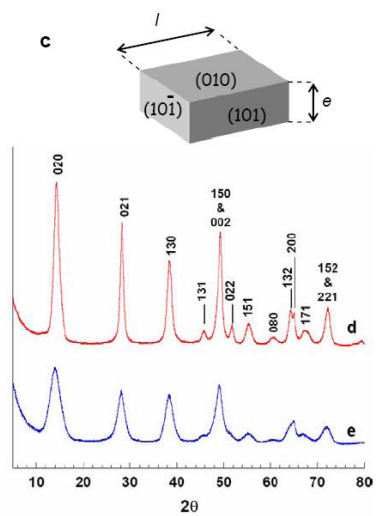
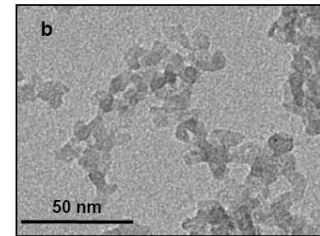
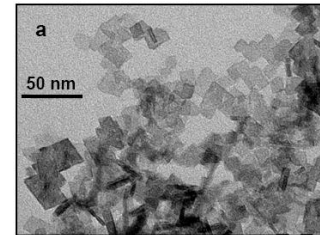


Boehmite : orientation morphologique

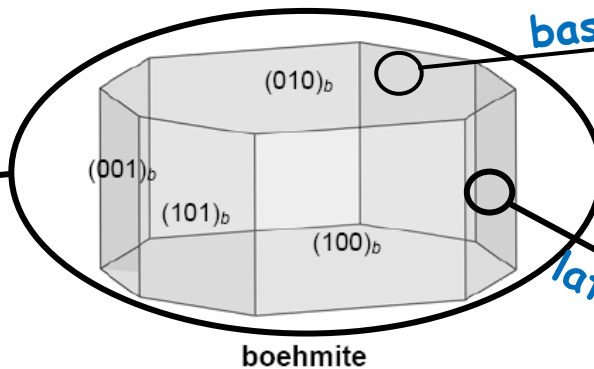
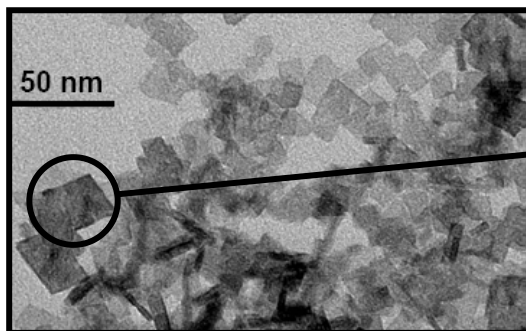
Synthèse en présence de xylitol⁽¹⁾, ⁽²⁾



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

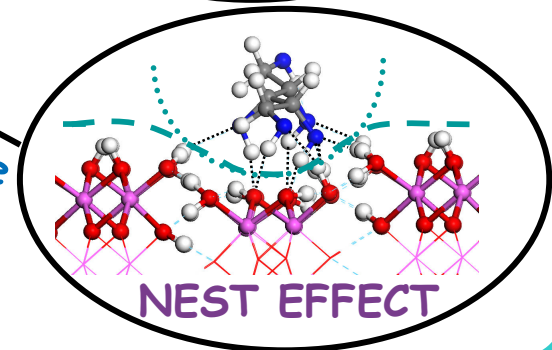
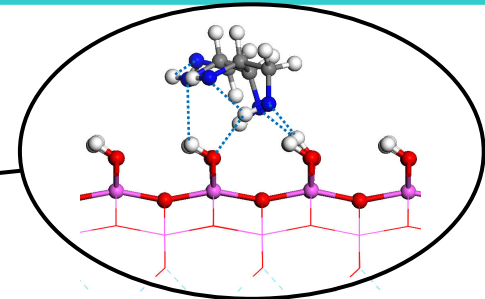


Rationalisation *ab initio*⁽²⁾



basale

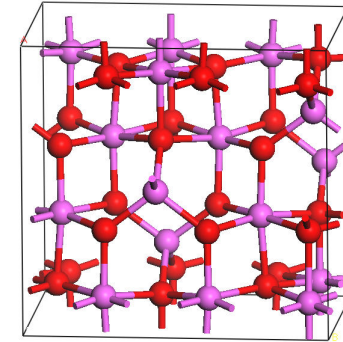
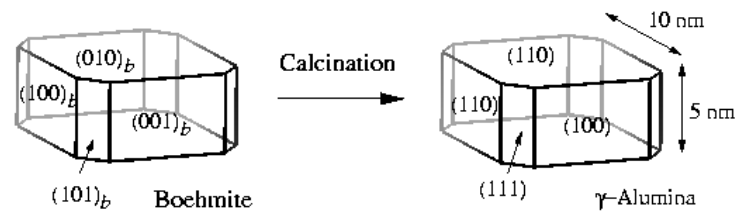
laterale



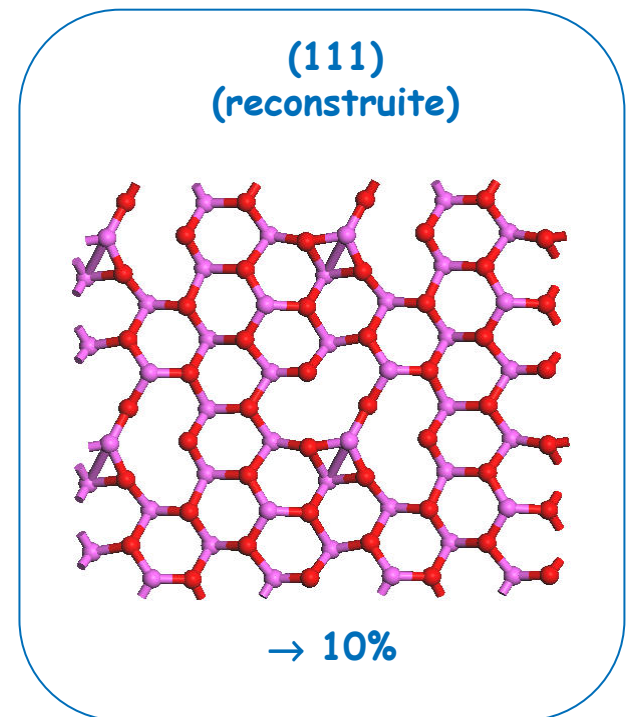
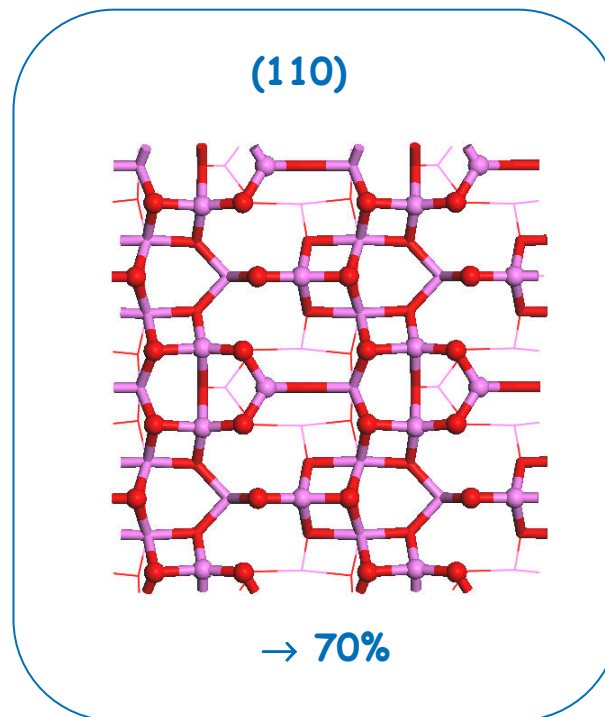
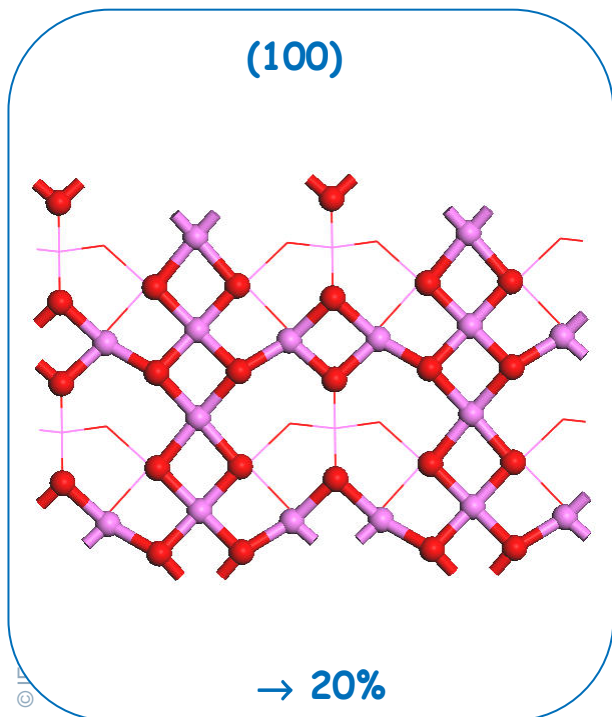
D. Chiche et al, PCCP 2009

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

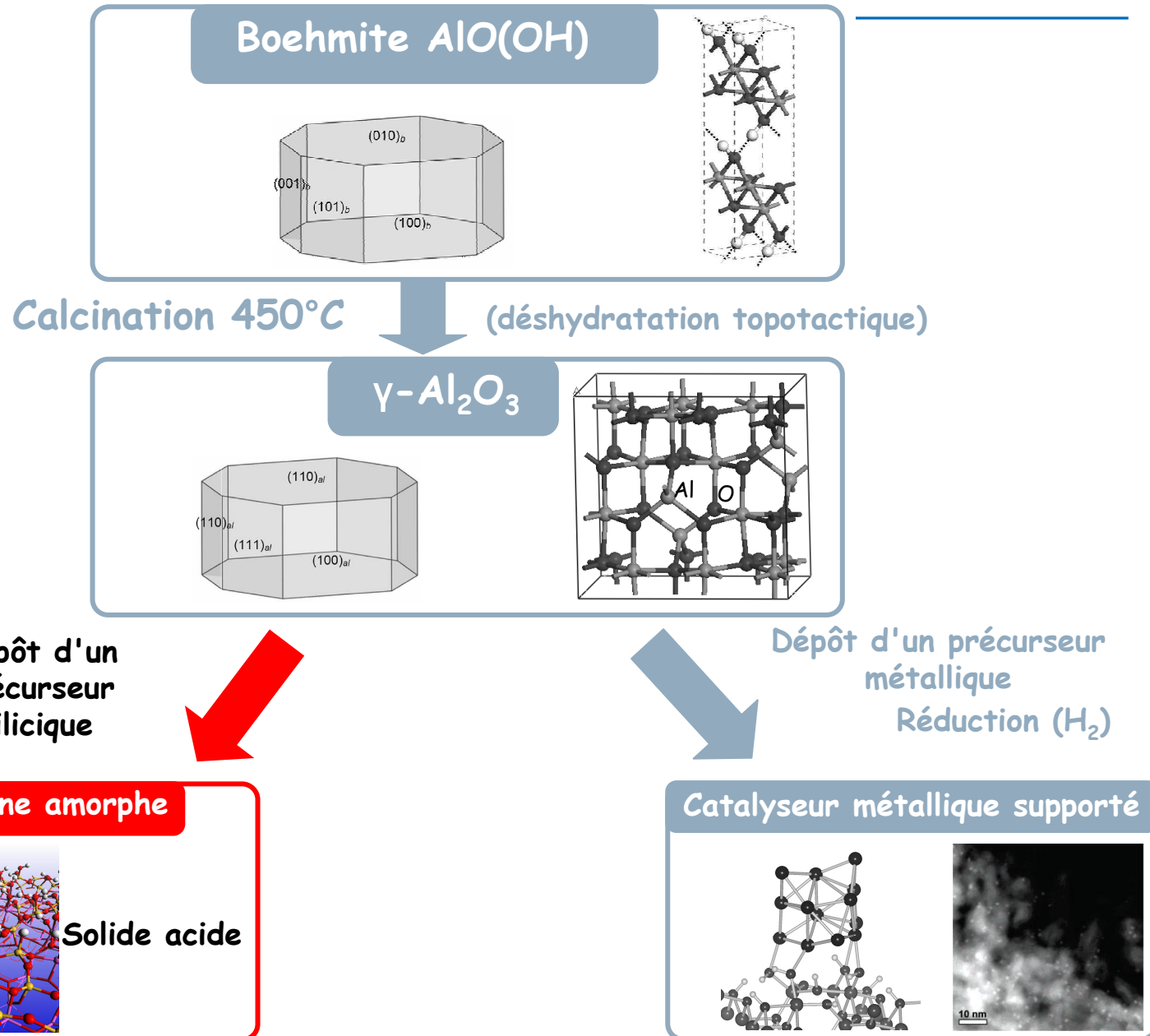
Morphologie des particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



3 faces cristallographiques majoritaires:

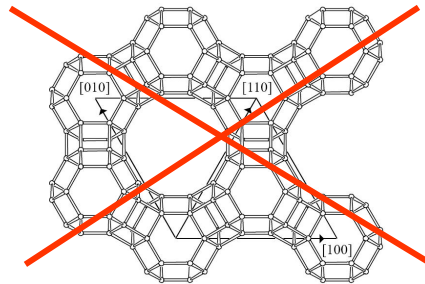


Catalyseurs à base d'alumine gamma



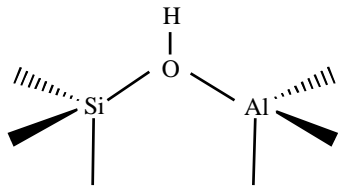
Silice-alumine amorphe (ASA)

Acidité de Lewis et Brønsted

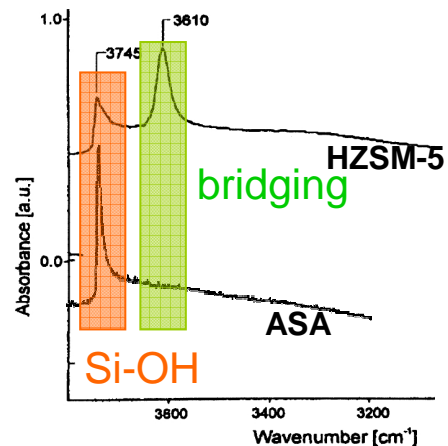
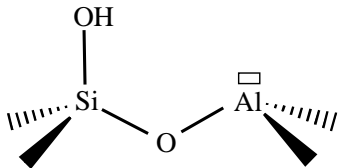


~~DRX~~

OH ponté ?



Silanol au voisinage d'atomes d'Al ?

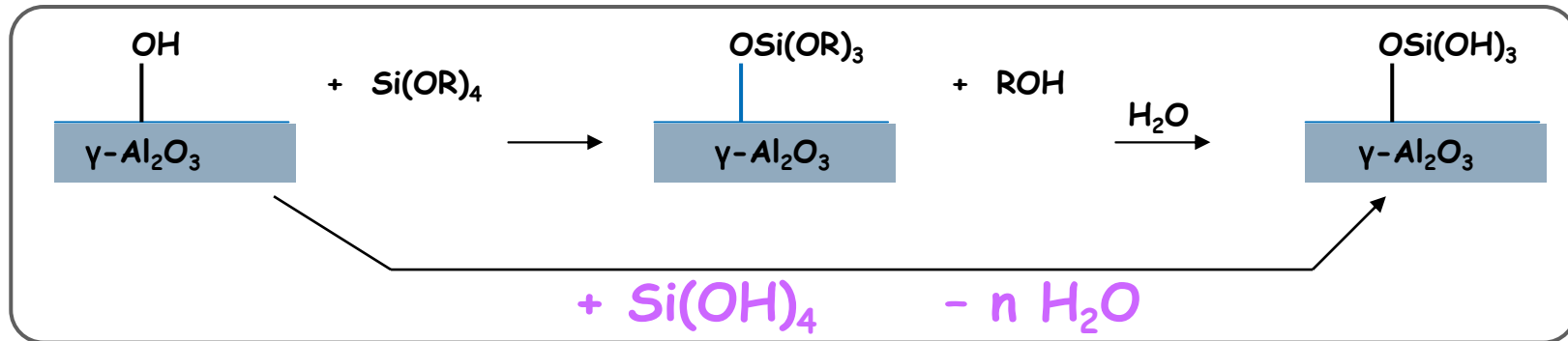


Nature et mode de fonctionnement des sites acides sur ASA ?

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

Lercher et al. *Catal. Today* 1996

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

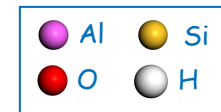
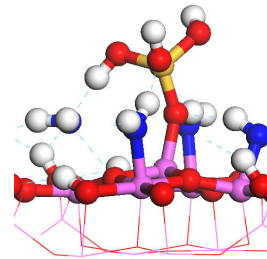
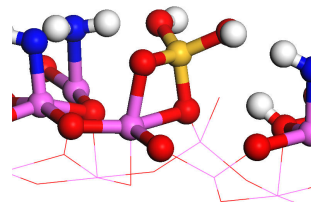


Bidentate

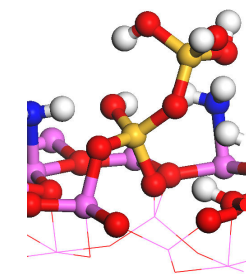
Monodentate

(100)
hydratée

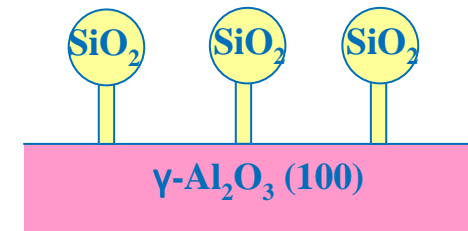
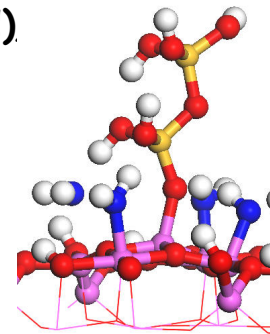
0.5 Si / nm²



1 Si / nm²



+ Si(OH)₄



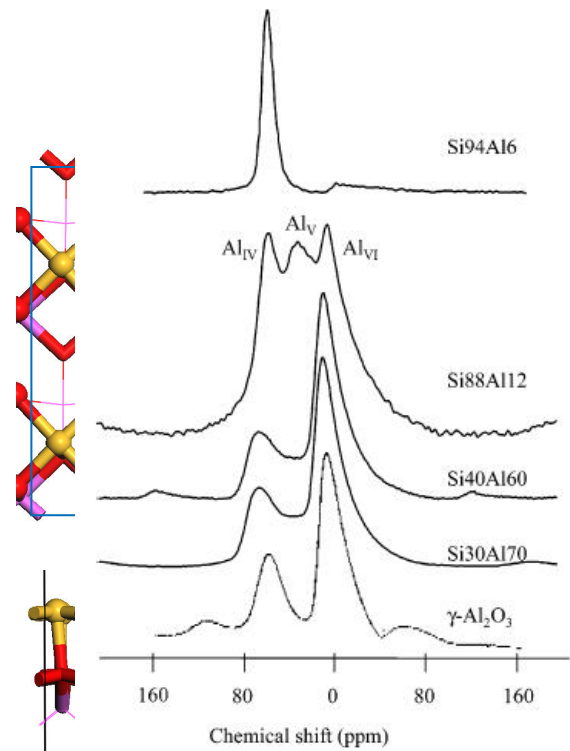
Chizallet, C.; Raybaud, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 2891

Formation d'une phase amorphe

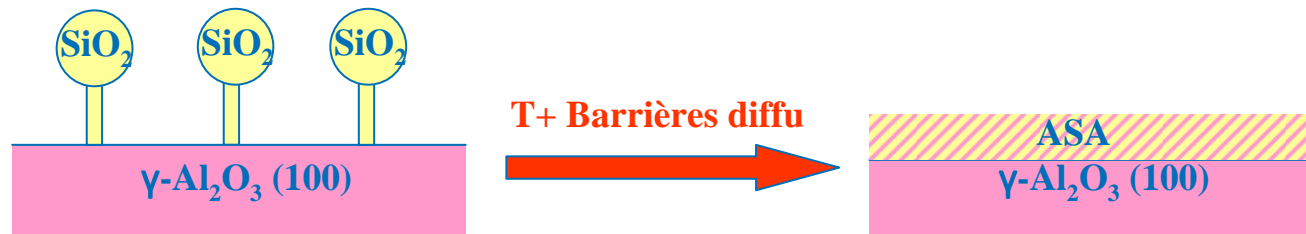
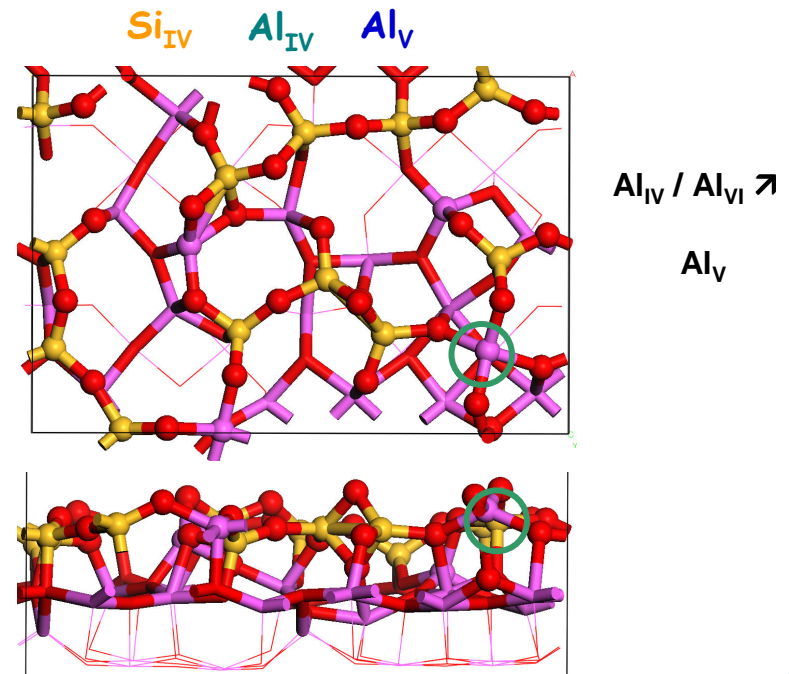


Dépôt d'un film de silice sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Crépeau et al.
J. Phys. Chem. B,
2006

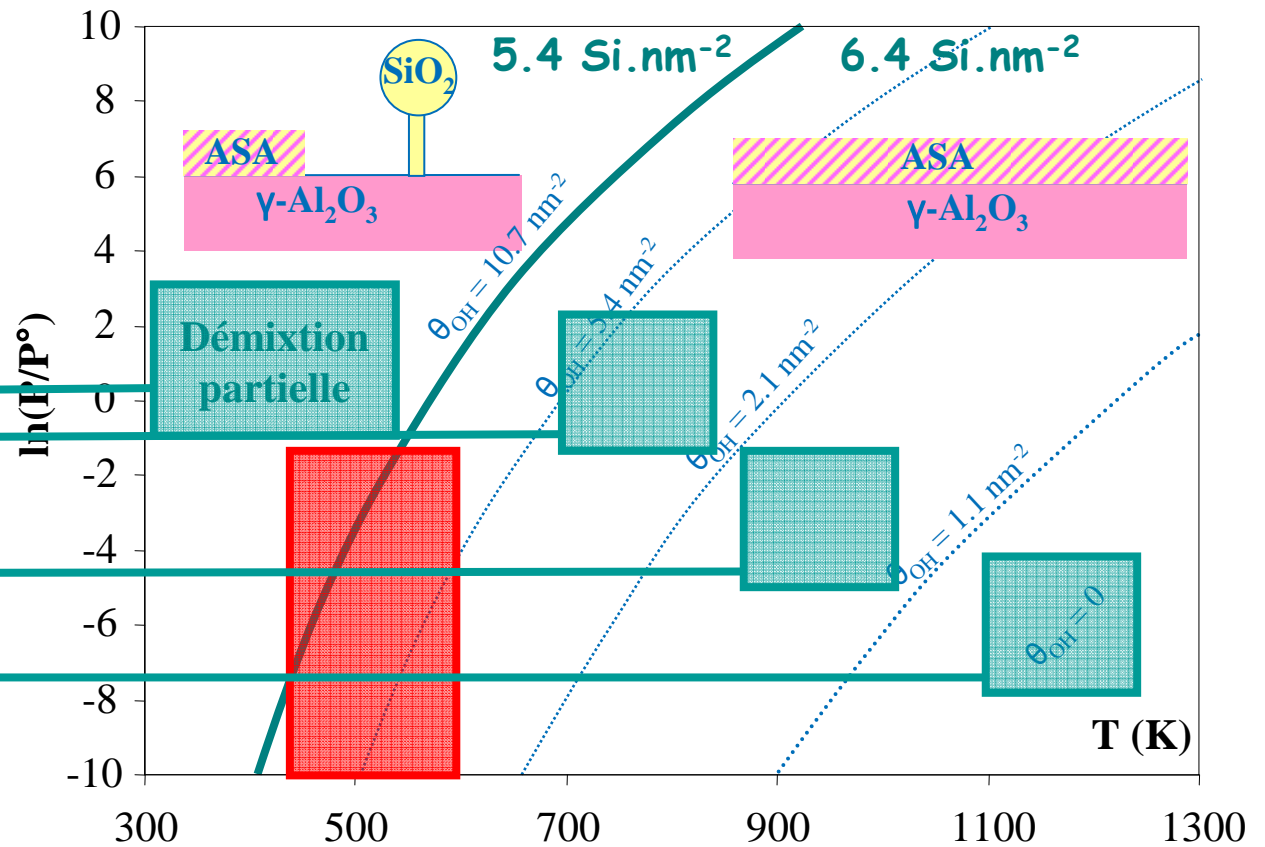
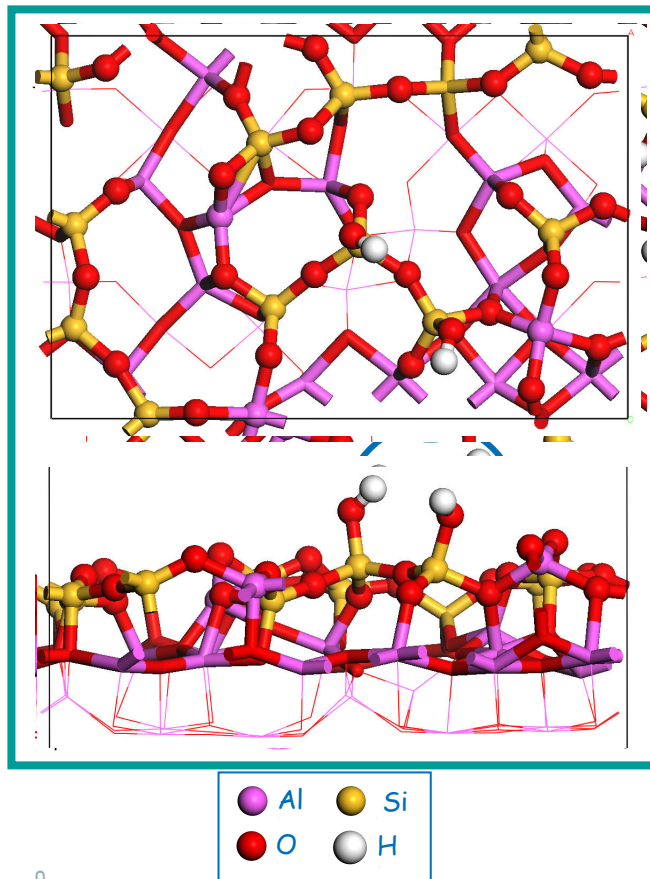


Recuit simulé 1023 K
(DFT-VASP + Champ de forces -GULP)



État de surface: impact de T et P(H₂O)

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



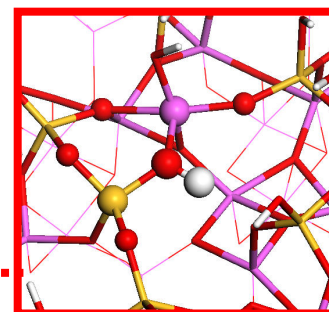
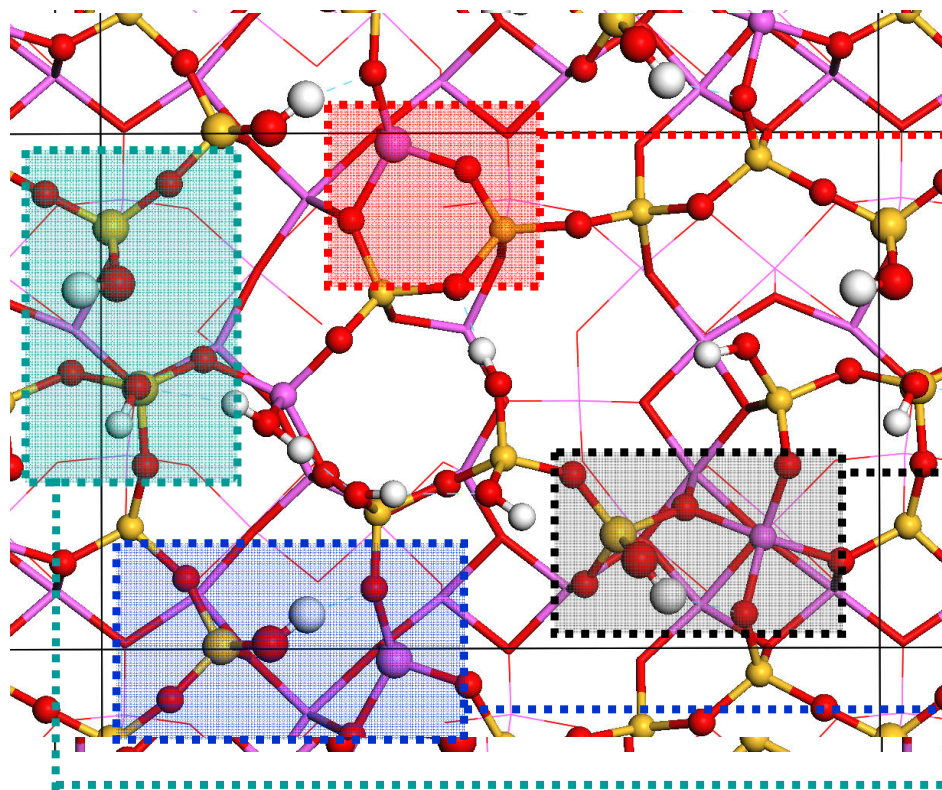
En conditions réactionnelles : $\theta_{\text{OH}} = 5\text{-}7 \text{ OH.nm}^{-2}$

Sites acides en conditions réactionnelles

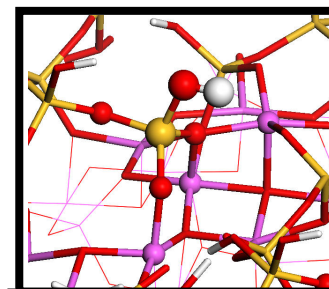
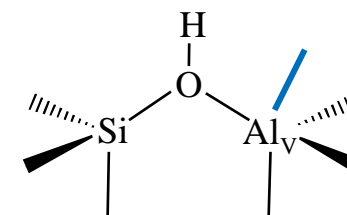


5.4 OH / nm²

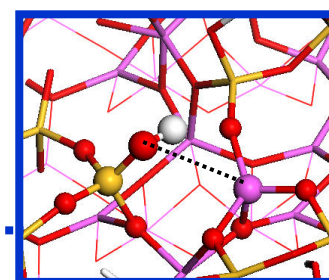
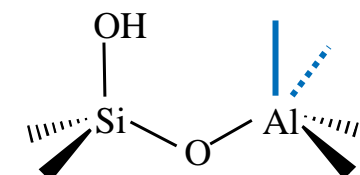
6.5 OH / nm²



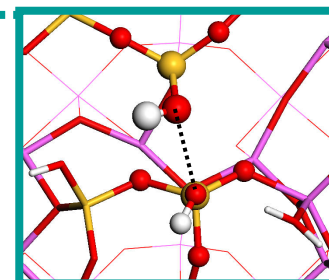
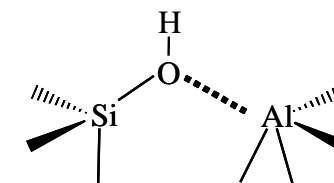
OH ponté



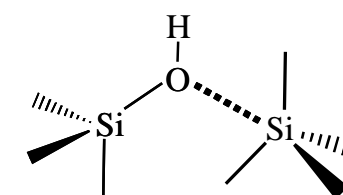
Silanol-Al



PBS-Al

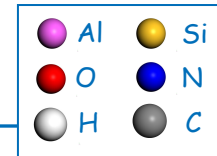


PBS-Si

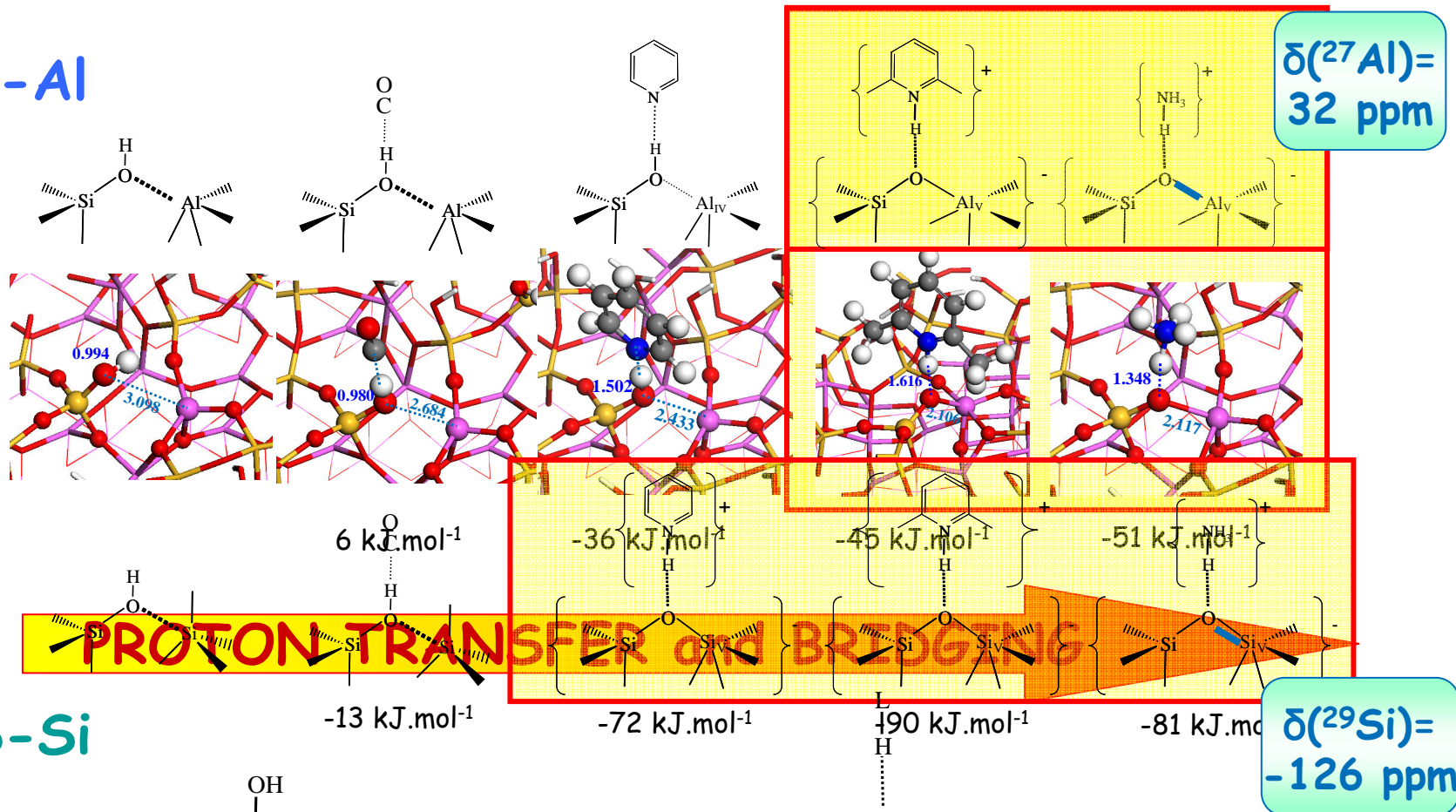


**PBS =
Pseudo-Bridging Silanols**

Acidité des PBS : adsorption de molécules sondes basiques



PBS-Al



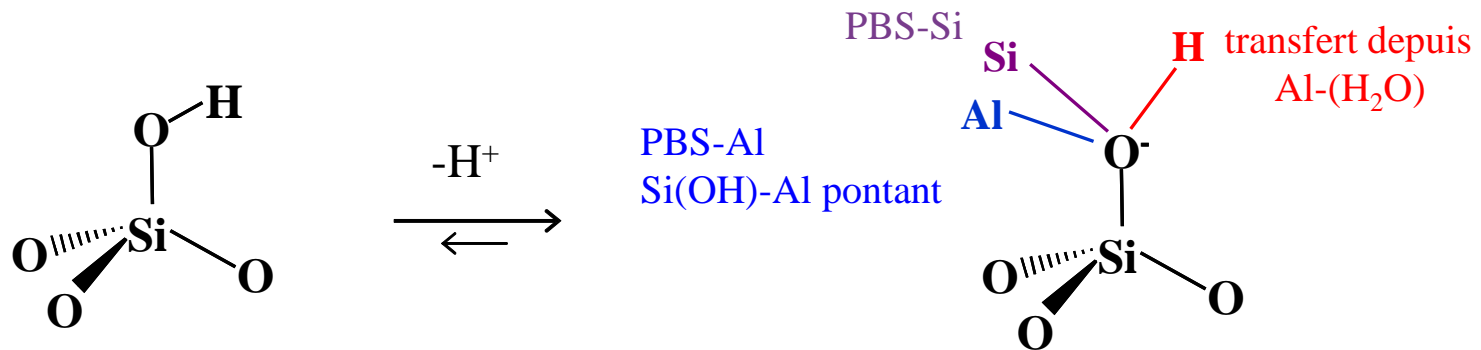
PBS-Si

Pontage: Formation d'une liaison covalente

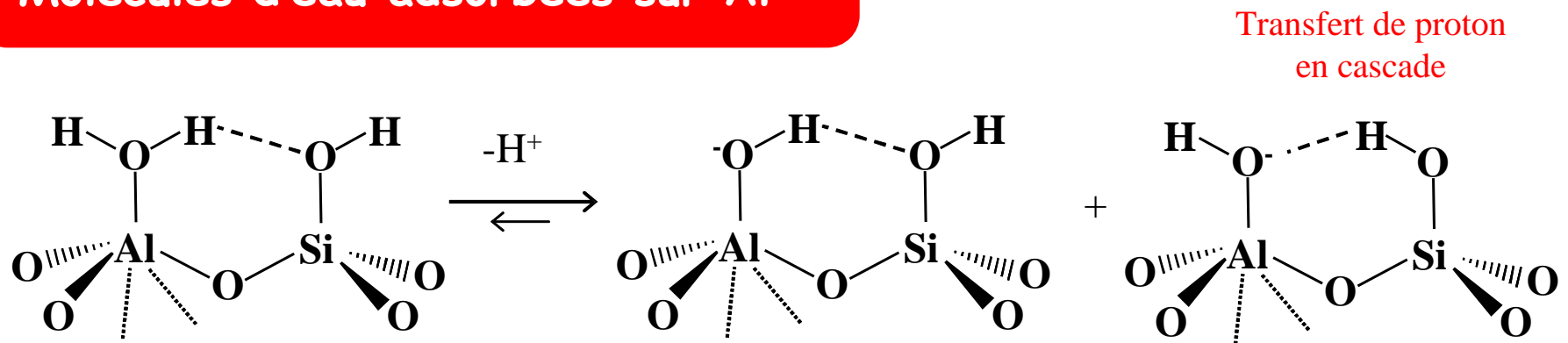
Généralisation : transfert de proton de l'ASA vers la 2,6-lutidine

2 types de sites acides :

Silanols à base conjuguée stabilisée par liaison iono-covalente

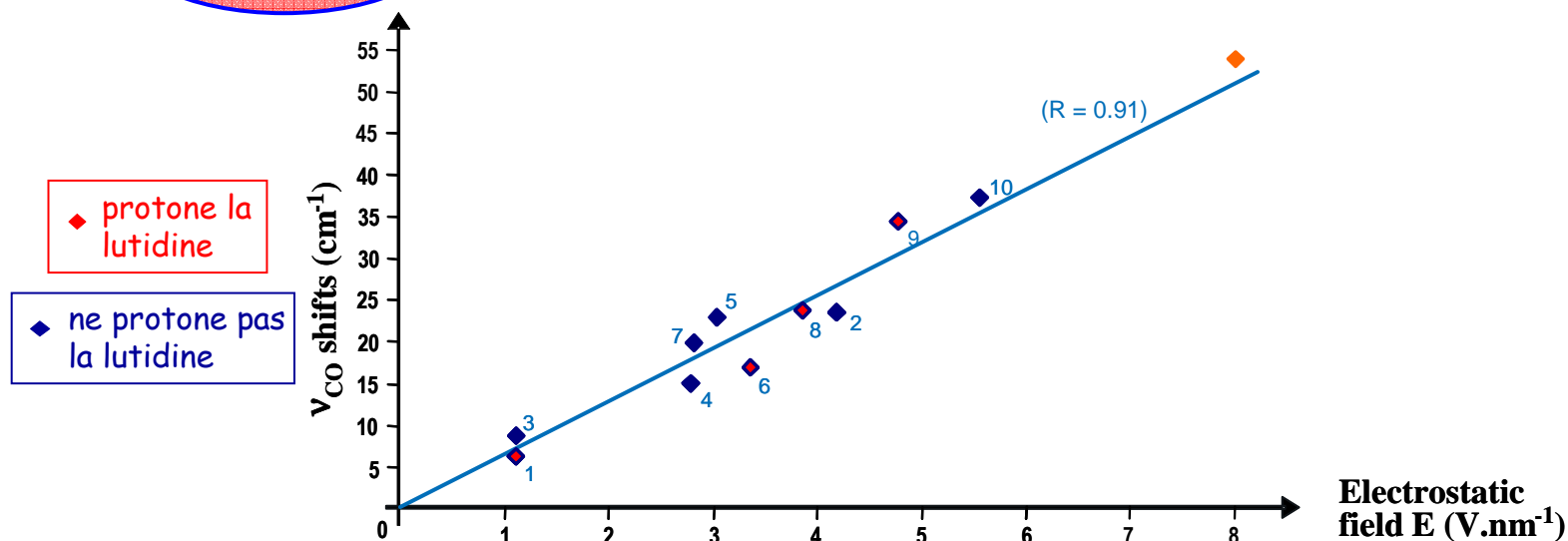
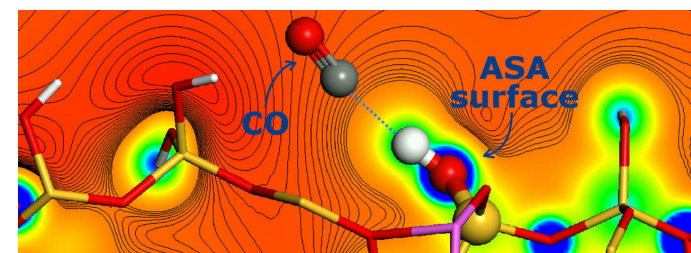
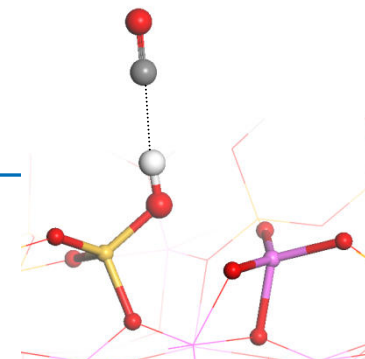
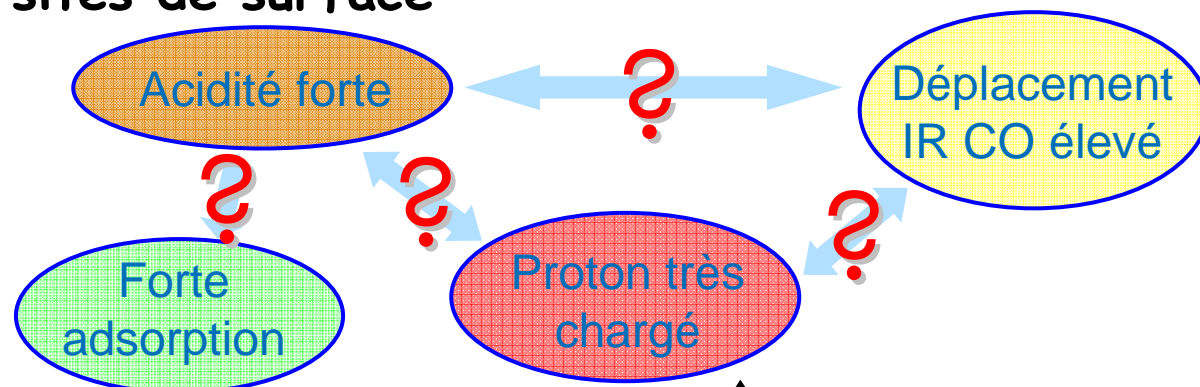


Molécules d'eau adsorbées sur Al



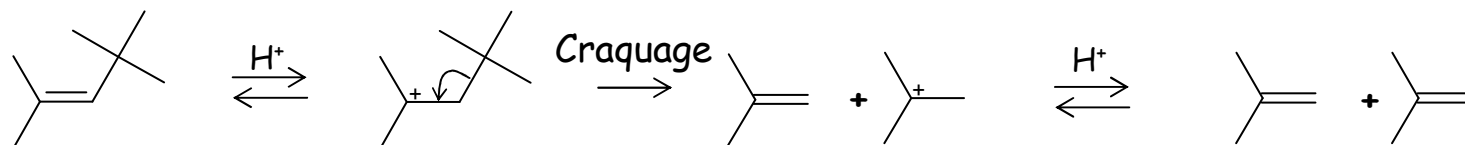
Adsorption de CO

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



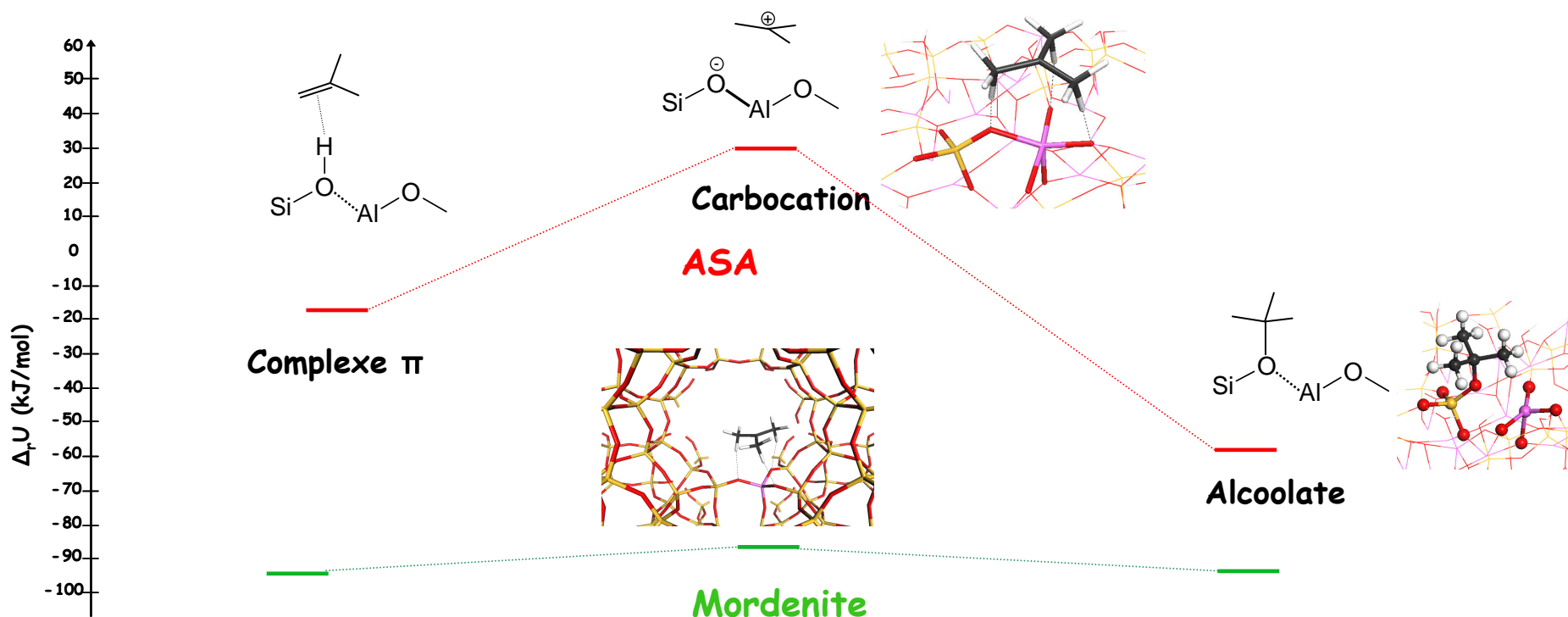
Effet Stark vibrationnel
Pas de relation avec l'aptitude à protoner la lutidine

Réaction de craquage par β -scission



Le carbocation existe-t-il en surface ?

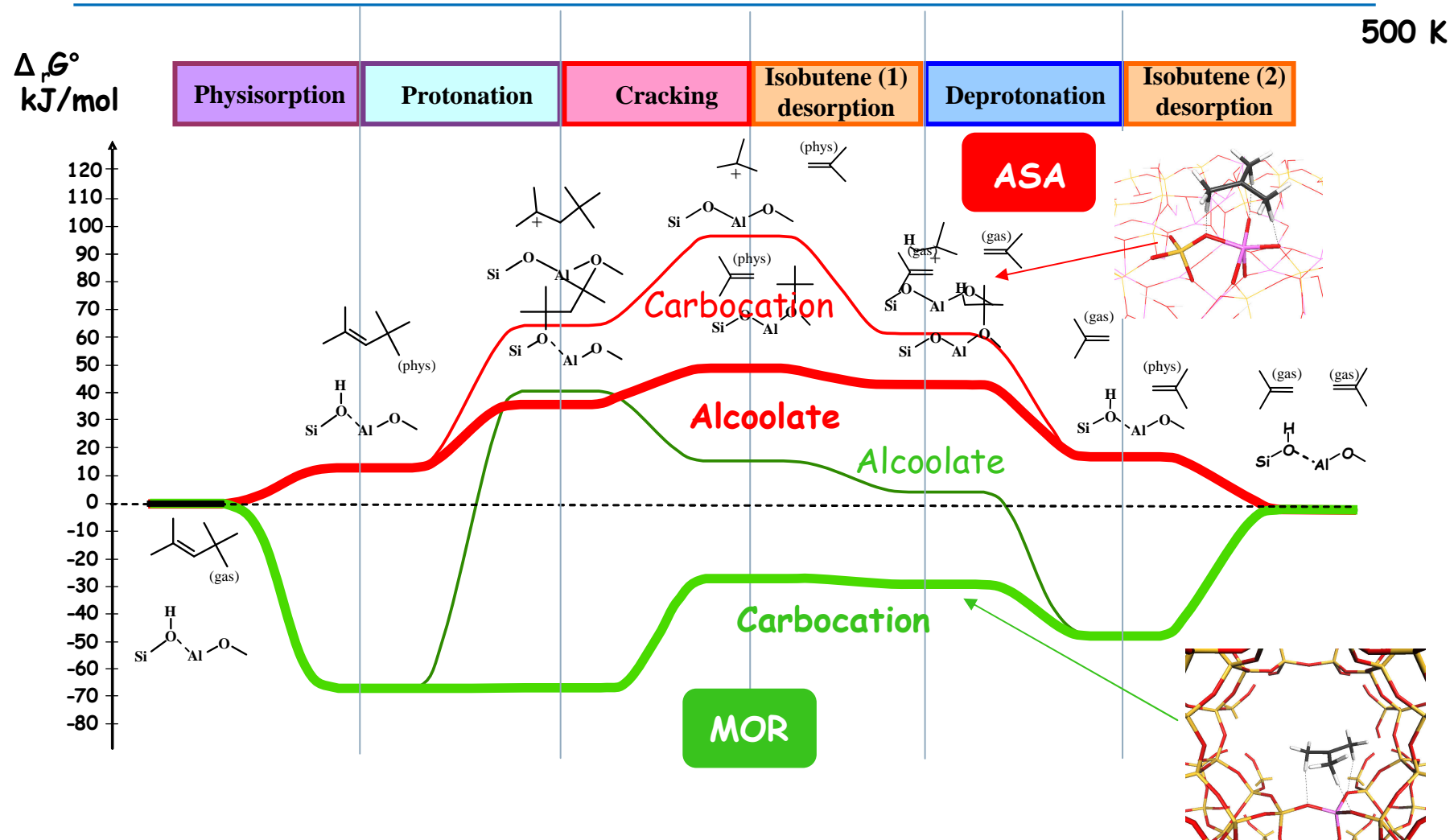
NB: Barrières d'activation non évaluées à ce jour



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

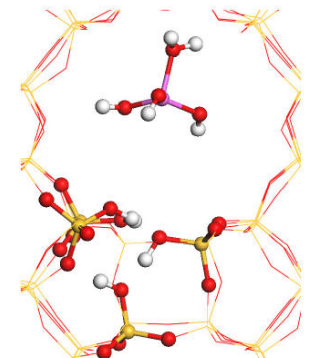
Rôle dominant de la stabilisation de la base conjuguée
Formation de nouvelles liaisons Si-O et Al-O sur la solide après transfert de H⁺
Champ électrostatique local

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

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

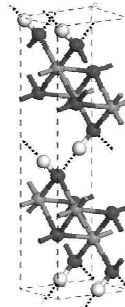
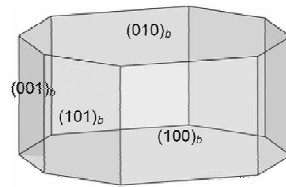
-Transposition des concepts à la transformation d'alcools

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



Catalyseurs à base d'alumine gamma

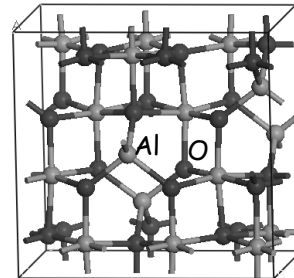
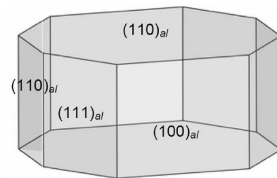
Boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$



Calcination 450°C

(déshydratation topotactique)

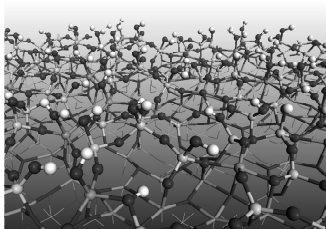
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



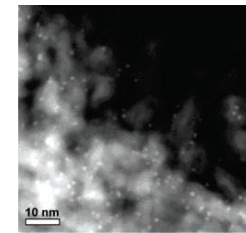
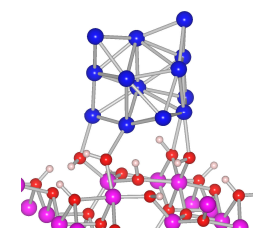
Dépôt d'un
précurseur
silicique

Dépôt d'un précurseur
métallique

Silice-alumine amorphe



Solide acide

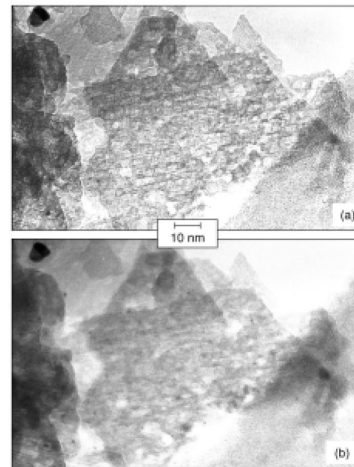


Agrégats métalliques de petite taille

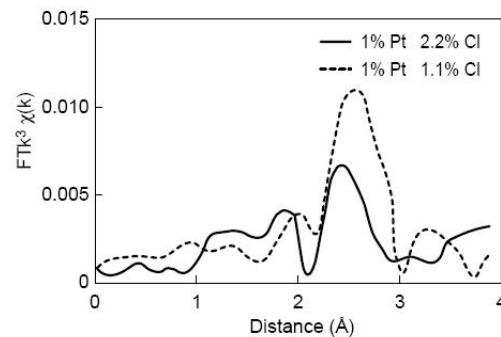
Exemple : catalyseurs à base de Pt pour reformage catalytique

Particules ~ 10-20 atomes

Insuffisance
de la MET

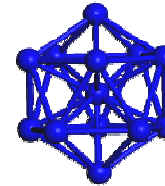


EXAFS

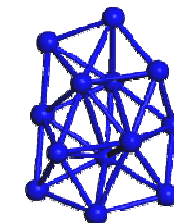
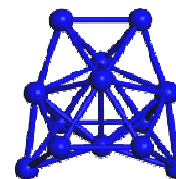
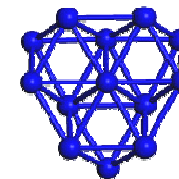
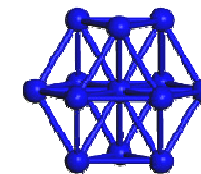


Modèle : agrégats M_{13}

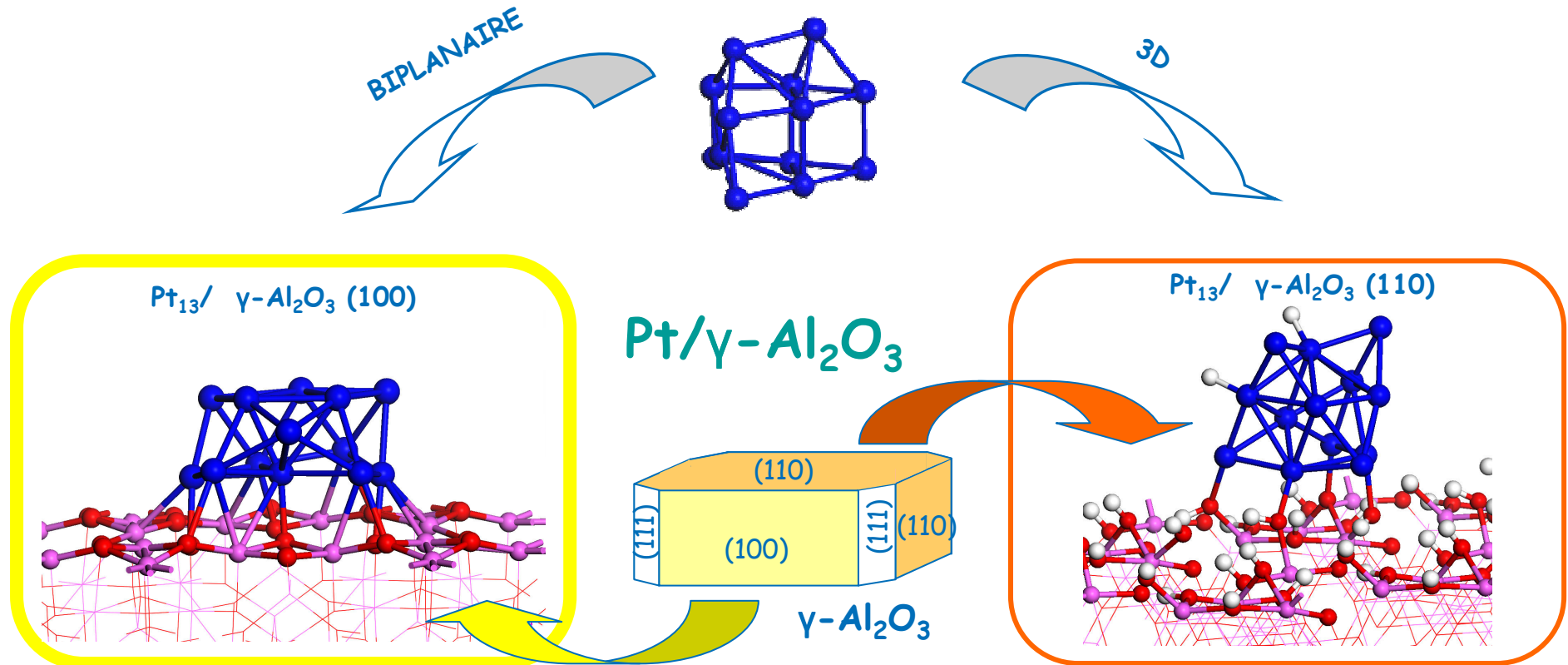
Icosaèdre



Cuboctaèdre



Pt₁₃ supporté: variations de morphologies



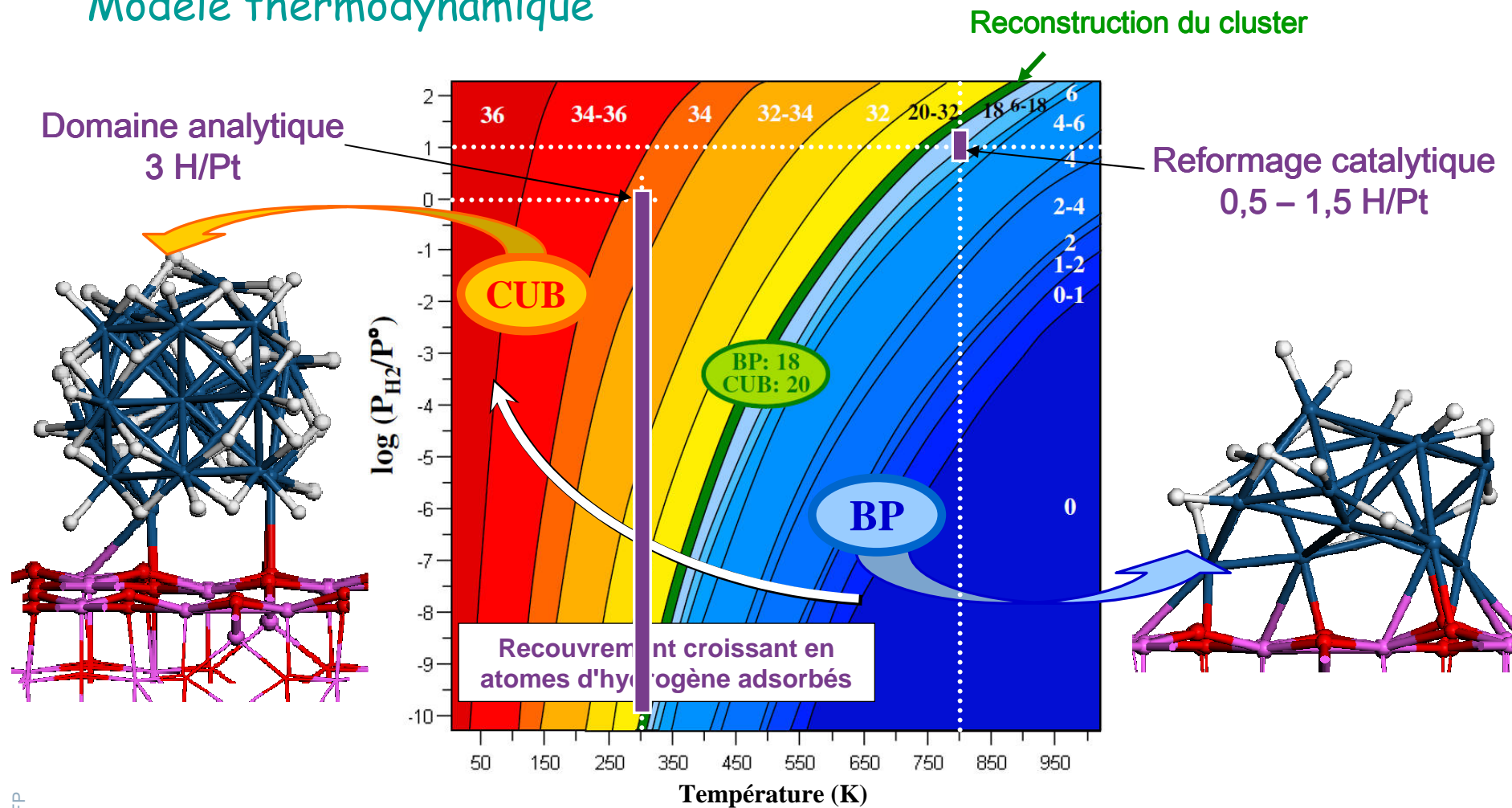
Interaction la plus forte

$P_{H_2O}=0.01$ bar, $T=400-600$ K

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

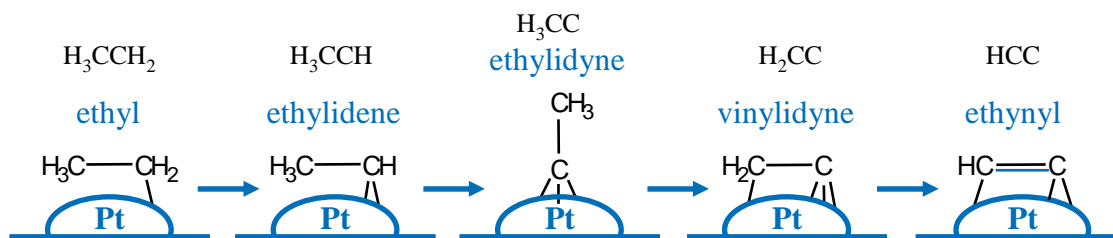
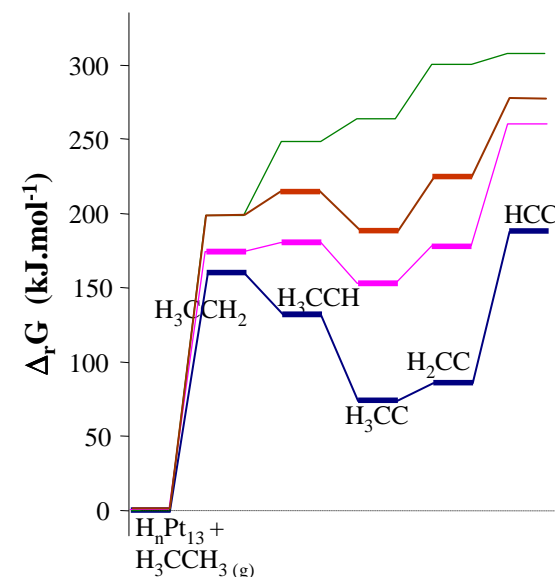
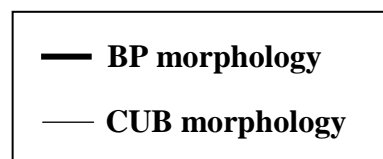
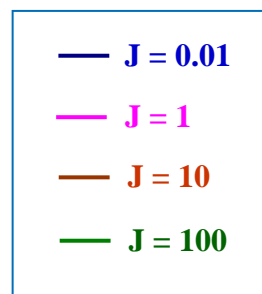
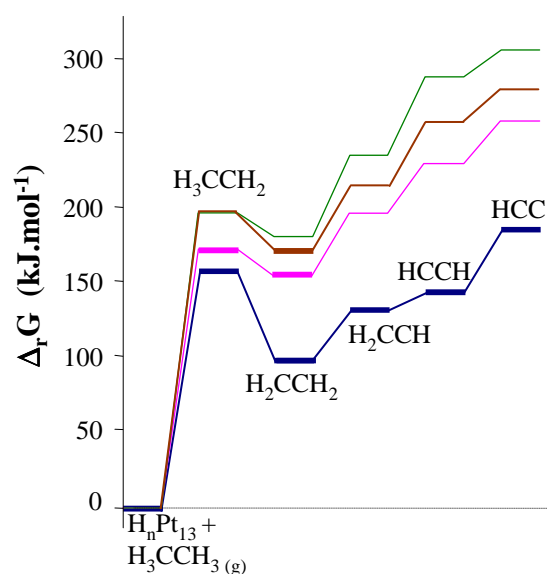
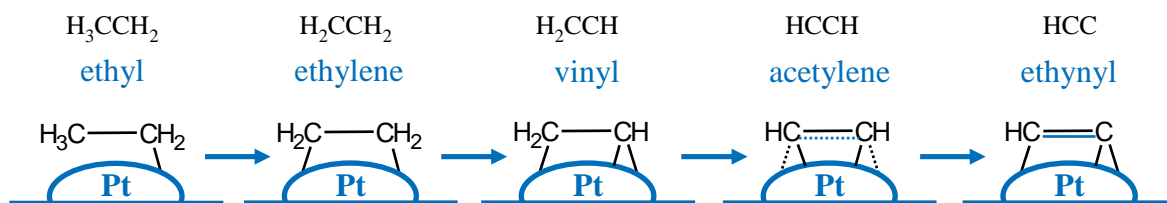
Reconstruction dépendante des conditions opératoires

Modèle thermodynamique



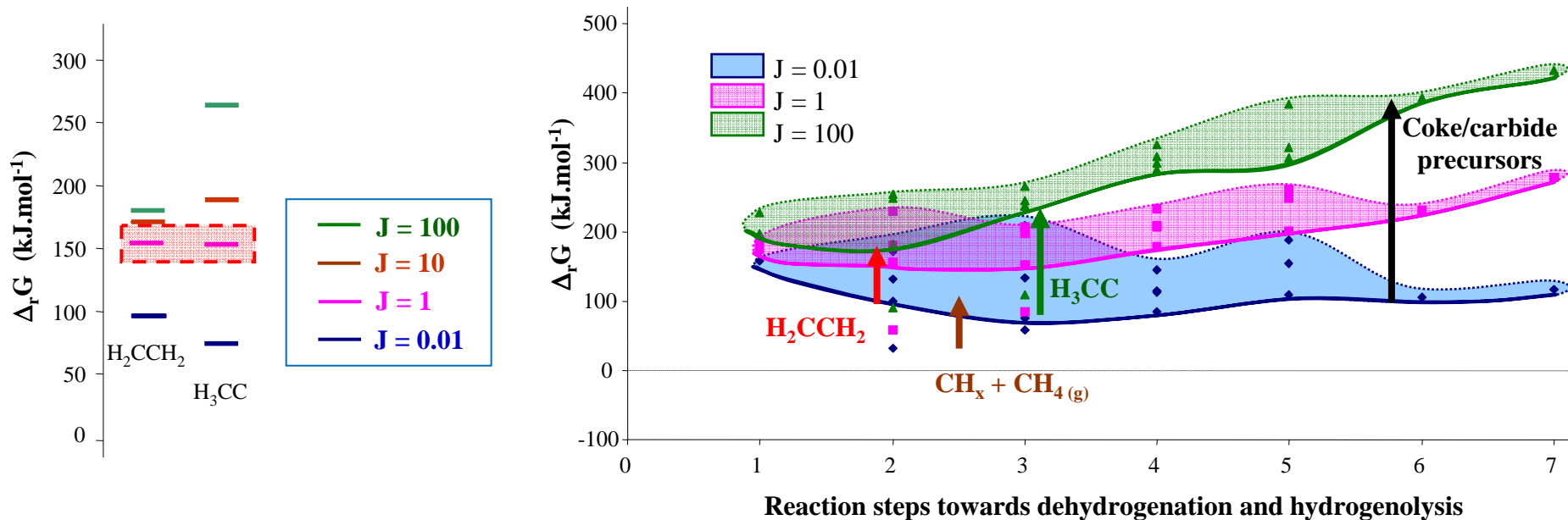
Déshydrogénation de l'éthane en présence de dihydrogène

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



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

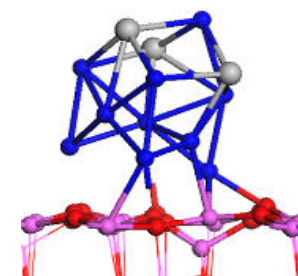
Reconstruction d'agrégats biplanaires en cuboctaèdres sous l'effet de H_2

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)