

Journée Catalyse et Rayonnement Synchrotron

Présents :

UCCS – Lille 1

Elise Berrier
Sylain Cristol
Edmond Payen
Andrei Kodakhov
Asma Tougerti
Jean-Sébastien Girardon
Jean-François Paul

LRS – Paris 6

Xavier Carrier
Anne Davidson
Stanislaw Dzwigaj
Pascale Massiani
Catherine Louis
Juliette Blanchard

RHODIA

Stéphane Pariente

IRCELYON

Pavel Afanassiev
Christophe Geantet
Yvette Jugnet
Eric Ehret
Francisco Cadete

TOTAL

Francis Luck

IFP-Energies Nouvelles

Virginie Moizan
Fabrice Diehl

SOLEIL

Stéphanie Belin
Valérie Briois
Amélie Rochet (et IFP)
Jean-Pascal Rueff
Jean-Pierre Samama
Fausto Sirotti

LCPMR – Paris 6

François Rochet

LCOMS - CPE

Aimery de Mallman

LACCO - Poitiers

Catherine Especel

LMSPC - Strasbourg

Spiridon ZAFEIRATOS
Thierry DINTZER.

Introduction

E. Payen

Contexte : Cette journée scientifique s'inscrit dans une double démarche : faire un état des lieux des outils et des moyens pour la catalyse dans le domaine du rayonnement synchrotron et renouer avec la dynamique de prospective et soutien de la communauté pour les techniques synchrotrons.

A SOLEIL, dans le comité de sélection PCR3 dédié à la chimie, la catalyse tient une place importante dans les demandes de temps de faisceau et croissante au fil des appels. Sur SAMBA, qui est la ligne dédiée à la spectroscopie d'absorption des rayons dans le domaine des rayons X durs, la demande en catalyse représente environ 30% des demandes de temps de faisceau. La ligne étant partagée avec d'autres communautés (physique, surface, biologie, science de la terre et chimie du solide), la demande de la communauté catalyse est loin d'être satisfaite tant la pression est forte (entre 4 et 5)

La nécessité d'une nouvelle ligne permettant une acquisition rapide des spectres EXAFS et, partant, rendant possible l'identification d'intermédiaires de réaction, est exprimée par la communauté.

L'appel à projet EQUIPEX – grand emprunt ouvre une perspective de financement pour cette nouvelle ligne de lumière d'ores et déjà inscrite dans le cadre de la phase 3 de construction à SOLEIL.

La journée s'inscrit également dans une volonté de renouer la dynamique d'échange entre la communauté catalyse et les scientifiques du synchrotron, qui avait conduit dans le passé à l'organisation de journées dédiées à la Chimie ou plus spécifiquement à la Catalyse (2001, 2003) dans lesquelles les besoins de la communauté catalyse s'étaient exprimés au travers du réseau CARAYSS (Catalyse et Rayonnement Synchrotron à Soleil). Dans le domaine de la spectroscopie d'absorption X, le projet SAXO (Spectroscopie d'Absorption X Operando) (partenaires UCCS, LRS, Institut Louis Néel et SOLEIL) financé par l'ANR a permis à la communauté de se doter d'outils de caractérisation Operando des catalyseurs (fours, bâti de distribution de gaz, spectromètre de masse...).

Présentation de la ligne SAMBA et du dispositif Qu-EXAFS **Valérie Briois.**

SAMBA est une ligne généraliste de spectroscopie d'absorption X qui se caractérise par deux modes de fonctionnement : un mode « haut flux » et un mode « Quick-EXAFS », obtenus au moyen d'optiques monochromatiques dédiées. Le mode « haut flux » est utilisé pour l'étude des éléments très dilués dans les catalyseurs. Le mode « Quick-EXAFS » permet d'acquérir sur l'ensemble du domaine en énergie 4-33 keV des spectres EXAFS (1000 eV) en mode transmission de qualité comparable aux spectres d'absorption en acquisition pas à pas avec une résolution temporelle comprise entre 62.5 ms et 10s. La résolution temporelle typique utilisée par les projets de catalyse est de 500ms. Des développements en détection en fluorescence sont en cours et devraient ouvrir des perspectives d'études d'éléments dilués avec une résolution temporelle de l'ordre de 10s par spectre. En conclusion, le montage actuel Quick-EXAFS donne déjà des résultats très satisfaisants.

Présentation des résultats et réalisations dans le cadre de l'ANR SAXO. **Sylvain Cristol, Elise Berrier**

L'ANR SAXO a permis le financement d'un montage complet dédié aux analyses in situ et operando des catalyseurs par spectroscopie d'absorption X, éventuellement couplée à la spectroscopie Raman. L'implémentation du Quick-EXAFS ajoute encore aux potentialités d'un tel équipement. Dans le cadre de l'ANR, les résultats des équipes impliquées font état de la pertinence du montage et soulèvent les problématiques émergentes dans le domaine du traitement des nombreux spectres générés et de la modélisation des spectres XANES. L'outil qui est en train de se mettre en place permet une acquisition de données operando mais aussi ouvre la voie à une interprétation fine des résultats pour en faire un véritable outil de compréhension des mécanismes impliqués dans l'acte catalytique à l'échelle moléculaire. Le montage operando est aujourd'hui à demeure sur la ligne SAMBA de SOLEIL et est disponible pour l'ensemble de la communauté. Il se caractérise par sa fiabilité, sa versatilité et son adaptabilité.

Christophe Geantet présente les résultats obtenus à l'ESRF en Quick-EXAFS sur des sulfures de métaux de transition supportés sur alumine et des nanoparticules de platine. Il insiste sur les difficultés expérimentales mais aussi sur l'intérêt de la méthode.

Pavel Afanassiev présente les cellules utilisées pour les études in-situ dans le domaine des sulfures. Le travail effectué en absorption X au seuil K du soufre a permis d'avancer dans la compréhension du mécanisme d'activation de l'hydrogène sur les sulfures, point clef en

catalyse d'hydrotraitement. Il insiste en fin de présentation sur le fait que toutes ces études ont été effectuées au Japon ou aux Etats-Unis puisque ses demandes de temps d'expérience en France (ESRF, SOLEIL) ont été refusées.

Conception et validation d'une nouvelle cellule –réacteur à haute pression à SOLEIL

Amélie Rochet, actuellement en thèse IFP-SOLEIL, présente la nouvelle cellule réacteur permettant de travailler à des pressions allant jusque 20 bars conçue et réalisée dans le cadre de son projet. A l'issue de sa thèse, cette cellule-réacteur sera mise à disposition des utilisateurs de la ligne.

EXAFS en incidence rasante sur un modèle de surface

Xavier Carrier présente des résultats obtenus par EXAFS en incidence rasante sur des catalyseurs modèles à base de Molybdène déposé sur monocristaux d'alumine. Il montre que l'approche analyse de surface couplée à une analyse mettant en œuvre la polarisation du faisceau synchrotron permet de décrire la phase supportée de manière très précise. Il résulte de son approche la mise en évidence d'une reconnaissance chimique de surface dans l'adsorption de l'heptamolybdate (HMA) à la surface d'une alumine.

Caractérisation par DRX in situ de catalyseurs de Fisher-Tropsch

Andreï Khodakov décrit des résultats obtenus à l'ESRF sur la ligne SNBL sur des catalyseurs Fischer-Tropsch. La cellule réacteur utilisée est un réacteur capillaire à lit fixe chauffé par un « hot gun ». Les activités catalytiques obtenues avec cette cellule sont très proches de celles mesurées lors d'un test en réacteur à lit fixe classique. Il a étudié par DRX la genèse des cristallites de Co lors de différents traitements sous atmosphère CO/H₂ à 20 bars.

XPS à pression proche de la pression atmosphérique

François Rochet présente le projet de spectroscopie de photoémission électronique induite par rayons X sous pression (jusque 25mbar). Ce dispositif expérimental sera dédié à l'étude des surfaces sous atmosphère de gaz (quelques mbar) ou en présence d'eau. Ce projet qui implique plusieurs partenaires *se veut la continuité* de l'ANR SAPRESS et d'un consortium Ile de France, sera installée courant 2011 sur la ligne de lumière TEMPO dédiée aux analyses XPS dans le domaine 50 – 1500 eV.

Ligne de diffusion inélastique des RX

Jean-Pascal Rueff présente la ligne de lumière GALAXIES dédiée à la spectroscopie de diffusion inélastique des rayons X. Cette technique est tout à fait appropriée pour l'analyse fine des propriétés de valence et de la structure locale dans les composés métalliques. La ligne est également compatible avec les dispositifs *in situ* et *operando*.

Table ronde EQUIPEX : le projet ROCK

Valérie Briois : Présentation rapide du projet déposé le 15 septembre. Il s'appuie sur le monochromateur Quick-EXAFS en exploitation sur SAMBA. Mais dans ce projet de nouvelle ligne, les optiques et leurs positions seraient optimisées pour le monochromateur oscillant Quick-EXAFS ainsi que la partie électronique serait améliorée afin de descendre dans une gamme de résolution temporelle encore plus performante (10 à 50 ms). Il permettrait des expériences résolues temporellement uniques dans la caractérisation de matériau bimétallique: accès en simultané des modifications de l'ordre local autour de chaque métal dans certain cas ou accès sur le même matériau en alternance des modifications de l'ordre local autour de chaque métal pour les autres cas. Les optimisations prévues dans le projet

CR journée « Catalyse et Rayonnement Synchrotron », le 5 Octobre 2010 à SOLEIL
SOLEIL, ANR SAXO, DivCat

feraient de cette ligne la plus performante des lignes Quick-EXAFS construites à l'heure actuelle.

Partenaires : SAMBA (SOLEIL)
LRS (Paris), UCCS (Lille) [catalyse]
Fédération de Recherches sur les batteries réunissant entre autres laboratoires :
IMN, LRCS, ICMB, ICG [batteries]

Objet : construction de la Ligne ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics)

Jean-Pierre Samama :

SOLEIL est dans une phase d'achèvement de construction des lignes de phase 2 et de réflexion sur les lignes de phase 3.

ROCK est planifiable en phase 3 : pour cela il a fallu convaincre le Conseil Scientifique et chercher appui auprès du Conseil d'Administration. Le projet EQUIPEX ROCK est porté et soutenu par SOLEIL.

Par ailleurs, le CNRS soutient ROCK dans le cadre de la phase 3. Il interviendra officiellement après avis des experts sur la demande EQUIPEX.

A l'heure actuelle, le projet est toujours à la recherche active de soutien (labos utilisateurs, industriels...). Il a obtenu un soutien officiel de l'Institut Français du Pétrole – Energies Nouvelles et est en cours de labellisation par le pôle de compétitivité MOVEO.

La réponse à la demande de financement du projet ROCK est espérée courant 2011. Il s'agit d'un montage financier Equipex sur 10 ans: Financement de la construction (3 ans) et de son fonctionnement (7 ans).

Le design global de la ligne ROCK est déjà fait, il reste des paramètres à calculer et à affiner. Si la demande de financement est acceptée, la ligne serait opérationnelle dès 2013.

Christophe Geantet relève l'existence de 2 demandes EQUIPEX éventuellement concurrentes concernant des lignes de lumière EXAFS à l'ESRF d'une part et SOLEIL de l'autre.

Réponse : les caractéristiques visées par ces 2 projets sont très différentes. Par ailleurs, il y a un souci de ne pas multiplier les demandes, c'est pourquoi SOLEIL ne soutient que 2 projets clairement identifiés. Pas de risque de redondance excessive dans les demandes EQUIPEX.

Proposition de Valérie : soutien mutuel des 2 projets en mettant en avant le fait qu'ils visent des objectifs différents, identifiés et complémentaires.

Jean-Pierre Samama :

La grande pression sur la ligne SAMBA ne peut pas être avancé comme critère de construction d'une seconde ligne, il faut spécifier plus les besoins et montrer surtout l'originalité de cette nouvelle ligne (qu'est ce que cette nouvelle ligne peut apporter de plus par rapport à celle existante : résolution temporelle, spatiale...). Il propose d'agréger d'autres thématiques à la catalyse- réactivité de ce projet pour démontrer que cette nouvelle ligne sera utile à tous les chimistes et non uniquement à la communauté de la catalyse. Qu'est ce qui peut être périphérique à la catalyse en termes d'échange scientifique ? Quoi agréger de plus pour de donner plus de dynamique ?

Réponse :

S. Cristol : Pourquoi pas la chimie du solide comme thématique supplémentaire ?

A. Davidson : matériaux hybrides ?

V. Briois souligne que même au sein de la catalyse, toute la communauté n'est pas présente et notamment les gens qui s'intéressent à la préparation des matériaux catalytiques sans aller jusqu'à l'étape d'activation elle-même déposent très peu de projets. Elle rappelle que même si cette ligne est soutenue par les gens de la catalyse et du stockage de l'énergie (batteries), elle reste une ligne de soleil, ouverte à tous et que la sélection des projets se fera toujours via le comité de programme de Soleil.

Table ronde : Créer une dynamique autour de la catalyse et rayonnement synchrotron ?

Bilan des présents : une trentaine de personnes, pour la plupart déjà impliquées ou sensibilisées à l'utilisation du rayonnement synchrotron (RS) pour la catalyse. 3 représentants « industriels » IFP, Adisseo, Total

Absents Caen et Montpellier : intéressés mais pas disponibles

E. Payen : il faut mettre en avant un noyau dur et s'engager dans une démarche de germination- croissance. Besoin d'une reconnaissance officielle au niveau du CNRS, le GDR reste le meilleur moyen pour qu'une communauté s'approprie le sujet.

V. Briois : Les avancées de SAXO doivent être impérativement poursuivies pour rester à la pointe de l'utilisation du RS pour la catalyse.

S. Cristol : il faut souligner la volonté d'implication d'autres partenaires dans une logique donnant- donnant

Modalité : proposition de se réunir dans le cadre d'un GDR :

Partage scientifique dans le cadre de groupes de travail

Mutualisation des retours d'expériences

Conception de nouveaux outils

Journées de travail

Groupes de travail et réunions thématiques dans le cadre du GDR (Instrumentation, traitement des données, ...)

Question de la définition de la communauté concernée :

Proposition de se limiter à la catalyse (qui représente déjà de nombreux centres d'intérêts, préparation des catalyseurs, activation, réactivité...) et au RS avec autant de techniques pertinentes (RIXS, XAS, DRX, SAXS, photoémission ...).

Caractéristiques du GDR :

Identifier la communauté,

Reconnaissance du CNRS

Implication de partenaires non universitaires

Structure de relation et partenariat à vocation d'animation et veille scientifique

Financement majoritairement pour organiser des réunions

Mutualisation équipements

Partage retour d'expériences : ne pas oublier de parler également des expériences qui ont échoué et des difficultés rencontrées

Mise en place de projets structurants (cf. groupes de travail)

Développement de nouvelles techniques et nouvelles approches

Proposition GDR acceptée

Echéance : soumission au CNRS juillet 2011

Porteurs pressentis du GDR : Sylvain Cristol et Valérie Briois

Dès aujourd'hui :

- Disséminer le CR de la présente réunion (à DivCat, aux personnes sollicitées pour la présente réunion, GECAT...),
- Mettre en accès libre le contenu des différentes présentations de la journée.
- Élaboration et envoi d'un sondage sur perspectives « Catalyse et Rayonnement synchrotron» (Utilisation du rayonnement synchrotron pour la catalyse), préparation des groupes de travail

Courant mars : réunion de préparation de la demande de GDR