

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale « Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement »

Thèse

Présentée en vue d'obtenir le grade de

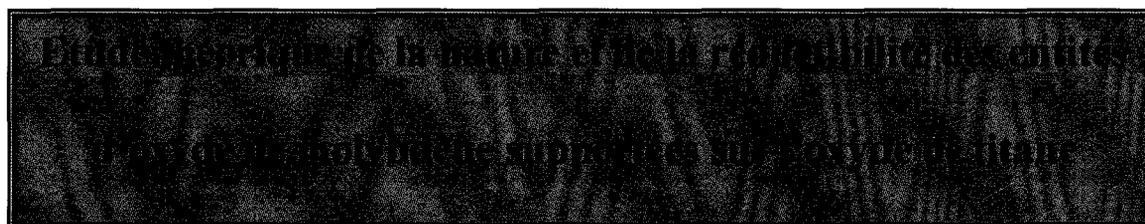


Docteur

Spécialité « Structure et dynamique des systèmes réactifs »

par

Karim HAMRAOUI



Soutenue le 3 décembre 2007

Jury :

C. Minot	Rapporteur
M.-L. Bocquet	Rapporteur
P. Légaré	Examineur
E. Payen	Examineur
J.-F. Paul	Examineur
S. Cristol	Examineur

A ma mère (Mina), à ma femme (Saadia), à mon père (Ahmed), à ma sœur (Latifa),
à mes frères (Jawad et Morad), à mon neveu (Mohamed), à ma belle mère (Malika) et
à tous les gens que j'aime.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Unité de Catalyse et Chimie de Solide (UCCS) de l'Université des Sciences et de Technologies de Lille (USTL) au sein du groupe : Catalyse hétérogène : modélisation et spectroscopies.

Mes remerciements les plus profonds vont à mes encadrants ; le Professeur Jean-François Paul et Monsieur Sylvain Cristol, Maître de conférence, pour leurs conseils avisés tout au long de ma thèse. J'estime avoir énormément appris à leur contact. Leurs vigueurs scientifiques resteront pour moi des modèles.

Toute ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur Alain D'huysser pour les longs moments qu'il a passé à corriger ma thèse (à qui je souhaite une heureuse retraite).

Je remercie Monsieur Edmon Payen, directeur d'UCCS, pour m'y avoir accueilli.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ceux qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail. Madame ; M.-L. Bocquet, Messieurs ; C. Minot, P. Légaré et E. Payen.

Je remercie les centres de calculs pour les nombreuses heures dont j'ai pu disposer :

- Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique – IDRIS- (centre national de calculs à paris).
- Centre de Ressources Informatiques à l'Université de Sciences et Technologies de Lille - CRI.

Je remercie très chaleureusement tous ceux du laboratoire qui ont fait preuve de sympathie envers moi pendant mes trois années de thèse (Naima, Noella, Sophie, Olivier, Michael, les deux Pascal, Christophe, Diana, Anne-Sophie, Oriane, Martine, Elise...). Je remercie plus particulièrement mes chères camarades de bureau (Heline, Xavier, Jean-Philippe, David, Fabien et Monsieur Pierre) pour m'avoir supporté, soutenu (surtout ces derniers mois), et pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

Sommaire

Introduction générale	15
------------------------------	-----------

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

1. Introduction	25
------------------------	-----------

2. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté	25
--	-----------

2.1. Généralités	25
-------------------------	-----------

2.2. Structure moléculaire de l'oxyde de molybdène supporté	27
--	-----------

2.2.1. Dans des conditions ambiantes	27
---	-----------

2.2.2. Dans des conditions de déshydratation	30
---	-----------

3. Les propriétés catalytiques de l'oxyde de molybdène supporté dans la réaction d'oxydation du méthanol	33
---	-----------

4. Etude du support utilisé	37
------------------------------------	-----------

4.1. La phase anatase de l'oxyde de titane	37
---	-----------

4.2. Surfaces exposées par les cristaux d'anatase	39
--	-----------

5. Conclusion	40
----------------------	-----------

Bibliographie	42
----------------------	-----------

CHAPITRE II : Méthodologie

1. Introduction	51
------------------------	-----------

2. Théorie de la fonctionnelle de la densité	53
---	-----------

2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	53
2.2. La méthode de Kohn-Sham	54
2.3. Fonctionnelle et potentiel d'échange corrélation	58
3. Cas des systèmes périodiques	59
4. Pseudopotentiels	61
5. Positions des ions	65
5.1. Optimisation de la géométrie	65
5.2. Recherche des états de transition : la <i>Nudge elastic band method (NEB)</i>	66
6. Calcul des fréquences de vibration	67
7. Construction des surfaces : la technique des supercellules	67
8. Conclusion	68
Bibliographie	69

CHAPITRE III : Adsorption d'oxyde de molybdène sur l'oxyde de titane

1. Introduction	75
2. Adsorption d'espèces monomériques d'oxyde de molybdène sur les surfaces de TiO₂	76
2.1. Adsorption sur les surfaces nues de TiO₂-anatase	76
2.1.1 Adsorption sur la surface (101)	78
2.1.2 Adsorption sur la surface (001)	80

2.2. Hydratation des surfaces de TiO₂-anatase nues	82
2.2.1 Hydratation de la surface (101)	83
2.2.2 Hydratation de la surface (001)	84
2.2.3 Prise en compte du potentiel chimique de la phase gazeuse	86
2.2.3.1 Surface (101)	87
2.2.3.2 Surface (001)	89
2.3. Hydratation des surfaces d'anatase en présence de MoO₃ monomérique	90
2.3.1. Hydratation de la surface (101) en présence des entités MoO ₃	90
2.3.2 Hydratation de la surface (001) en présence des entités MoO ₃	94
2.3.3 Prise en compte du potentiel chimique de la phase gazeuse	98
2.3.3.1 Surface (101)	99
2.3.3.2 Surface (001)	100
2.4 Discussion et comparaison avec les données expérimentales	101
3. Adsorption d'espèces dimériques d'oxyde de molybdène sur les surfaces de TiO₂	103
3.1. Adsorption sur les surfaces nues de TiO ₂ -anatase	103
3.1.1 Adsorption sur la surface (101)	104
3.1.2 Adsorption sur la surface (001)	107
3.2. Discussion et comparaison avec les données expérimentales	108
4. Conclusion	109
Bibliographie	111

CHAPITRE IV : Réduction des oxydes de molybdène adsorbés

1. Introduction	117
2. Contexte expérimental et théorique	117
3. Adsorption d'hydrogène sur la surface (101) de TiO₂-anatase	119
4. Adsorption d'hydrogène sur MoO₃ supporté sur TiO₂ (101)-anatase	121
4.1. Adsorption de ½ H ₂	122
4.2. Adsorption de H ₂	126
5. Adsorption d'hydrogène sur Mo₂O₆ supporté sur TiO₂ (101)-anatase	128
5.1. Adsorption de ½ H ₂	129
5.2. Adsorption de H ₂	133
6. Discussion et conclusion	137
Bibliographie	139

CHAPITRE V : Réactivité du méthanol sur les oxydes de molybdène adsorbés

1. Introduction	145
2. Réactivité du méthanol sur les espèces monomériques supportées sur l'anatase	146

2.1.	Adsorption de la molécule du méthanol	146
2.1.1.	Géométrie du CH ₃ OH et CH ₂ O en phase gaz	146
2.1.2.	Adsorption moléculaire	152
2.1.3.	Détermination des intermédiaires réactionnels	153
2.1.4.	Profil énergétique	160
2.2.	Aspect cinétique de l'oxydation de CH₃OH sur MoO₃/TiO₂(101)-anatase	162
2.2.1.	Rupture de la liaison oxygène-hydrogène	163
2.2.2.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support	164
2.2.3.	Rupture de la liaison carbone-hydrogène	165
2.2.4.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support	166
3.	Réactivité du méthanol sur les espèces dimériques supportées sur l'anatase	168
3.1.	Adsorption de la molécule du méthanol	168
3.1.1.	Adsorption moléculaire	168
3.1.2.	Détermination des intermédiaires réactionnels	170
3.1.3.	Profil énergétique	177
3.2.	Aspect cinétique de l'adsorption de CH₃OH sur Mo₂O₆/TiO₂(101)-anatase	179
3.2.1.	Rupture de la première liaison oxygène-hydrogène	179
3.2.2.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support	180
3.2.3.	Rupture de la liaison carbone-hydrogène	181
3.2.4.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support d'anatase	182
4.	Discussion et conclusion	184
	Bibliographie	188
	Conclusion générale et perspective	189

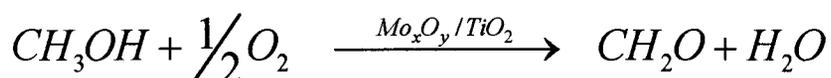
Introduction générale

Les oxydes métalliques supportés jouent un rôle important en tant que catalyseurs hétérogènes dans plusieurs applications catalytiques. Le rôle du catalyseur est d'induire deux effets sur le processus chimique réactionnel : une accélération de la vitesse de réaction et une modification de la sélectivité. En effet, l'interaction des réactifs avec le catalyseur réduit les énergies d'activation d'une ou plusieurs étapes élémentaires du processus chimique et favorise la formation de certains intermédiaires réactionnels. L'amélioration de la connaissance des modes de fonctionnement des catalyseurs est donc très importante à la fois d'un point de vue fondamental mais aussi sur un plan industriel puisque près de 80% des procédés que l'industrie chimique met en œuvre font appel à la catalyse hétérogène.

Les oxydes de métaux de transition supportés forment une grande famille de ces solides catalytiques. Ceux-ci sont classiquement constitués du composé catalytique actif (oxyde de rhénium, oxyde de chrome, oxyde de molybdène, oxyde de tungstène, oxyde de vanadium, etc.) déposé sur un support oxyde de grande surface spécifique (alumine, oxyde de titane, zircone, silice etc.). La connaissance de la structure locale de la surface des catalyseurs et des facteurs qui influencent cette structure va donc jouer un rôle déterminant dans le développement et l'optimisation des systèmes catalytiques hétérogènes. Une part importante du travail consiste donc à définir les nombre de coordination, état d'oxydation et degré de polymérisation du centre métallique de transition à la surface du support

Dans ce contexte, l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles par des méthodes théoriques ab-initio (DFT) peut être utile pour obtenir des informations sur la structure de catalyseurs à l'échelle moléculaire, les calculs ab-initio jouant un rôle important dans la catalyse hétérogène. La chimie théorique permettra, au travers de la modélisation des phases actives et des chemins réactionnels (incluant le calcul des énergies d'activation), de mieux décrire la nature exacte des sites actifs potentiels et une identification des intermédiaires de réaction.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressé plus particulièrement à l'étude d'oxyde de molybdène MoO_3 supporté sur de l'oxyde de titane (anatase). La réaction que nous avons choisie pour étudier les propriétés catalytiques de catalyseurs est l'oxydation du méthanol en formaldéhyde:



Cette réaction est très utilisée, avec d'autres catalyseurs, par l'industrie chimique pour la production de formaldéhyde. Elle est de plus très souvent utilisée comme réaction test de nouvelles formulations catalytiques pour des catalyseurs d'oxydation. La nature exacte des espèces Mo_xO_y déposées sur le support aussi bien que leur évolution pendant la réaction n'est pas encore clairement déterminée.

Expérimentalement, les agrégats d'oxyde de molybdène supporté sur l'oxyde de titane sont isolés à faible teneur en molybdène et polymérisés à forte teneur, et cela à la fois dans les conditions ambiantes ou à de plus hautes températures (conditions de déshydratation). L'objectif de ce travail sera donc d'étudier la structure des entités d'oxyde de molybdène à teneurs en molybdène faible et forte sous différents environnements réactionnels (conditions ambiantes, de déshydratation et lors des réductions par l'hydrogène et par le méthanol). Nous avons représenté les espèces polymériques obtenues à forte teneur par des espèces dimériques (Mo_2O_6). Dans la littérature, plusieurs modèles monomériques (Figure 1) et dimériques (Figure 2) ont été décrits mais, à notre connaissance, aucune étude théorique sur la détermination de la structure des oxydes de molybdène supportés sur l'oxyde de titane (anatase) et sur les mécanismes de la réaction d'oxydation de méthanol en formaldéhyde sur ce catalyseur n'est parue dans la littérature.

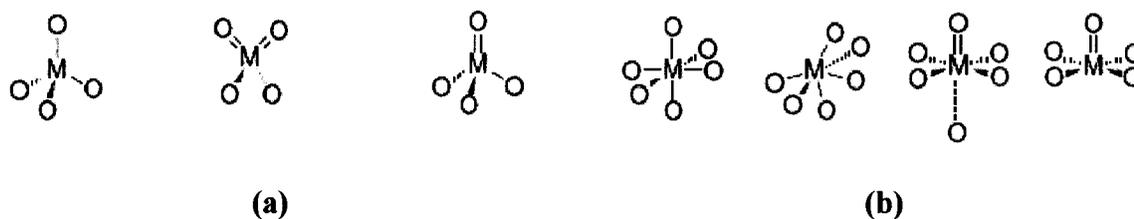


Figure 1 : Espèces isolées, tétraédriques (a) et octaédriques (b) d'oxyde de molybdène de la surface. D'après [1].

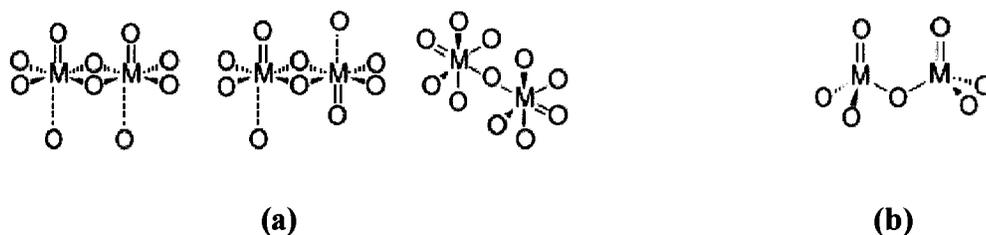


Figure 2 : Espèces dimériques octaédriques (a) et tétraédriques (b) d'oxyde de molybdène de la surface. D'après [1].

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté, de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde et du support utilisé (TiO_2 anatase). Un rappel méthodologique centré sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fourni au chapitre suivant. Le chapitre III décrit les résultats d'adsorption des oxydes de molybdène sous forme d'agrégats monomériques (MoO_3) et dimériques (Mo_2O_6) sur les surfaces du support dans différents environnements réactionnels (conditions ambiantes et de déshydratation) en prenant explicitement en compte les conditions opératoires : T , $P_{\text{H}_2\text{O}}$. En fonction de la température et des pressions partielles d'eau, nous pourrons en déduire les structures les plus stables. Le calcul des nombres d'onde des groupements $\text{Mo}=\text{O}$ pour les structures stables sera systématiquement comparé aux données

obtenues en spectroscopie Raman in situ. Le chapitre IV décrit les résultats de la réduction par l'hydrogène des modèles proposés à faible teneur (monomère) puis à plus forte teneur (dimère) en molybdène. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'étude du mécanisme de la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur les monomères et les dimères adsorbés afin de déterminer la nature des sites et des intermédiaires de réaction, de proposer un mécanisme réactionnel et d'expliquer les différences de réactivité obtenues expérimentalement entre les différents systèmes (forte et faible teneur en molybdène).

[1] Busca, G. *J. Raman. Spectrosc.* **2002**, 33, 348.

Chapitre I

Étude Bibliographique

CHAPITRE I : Étude Bibliographie

1. Introduction	25
2. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté	25
2.1. Généralités	25
2.2. Structure moléculaire de l'oxyde de molybdène supporté	27
2.2.1. Dans des conditions ambiantes	27
2.2.2. Dans des conditions de déshydratation	30
3. Les propriétés catalytiques de l'oxyde de molybdène supporté dans la réaction d'oxydation du méthanol	33
4. Etude du support utilisé	37
4.1. La phase anatase de l'oxyde de titane	37
4.2. Surfaces exposées par les cristaux d'anatase	39
5. Conclusion	40
Bibliographie	42

1. Introduction

Cette étude bibliographique a pour but de résumer les connaissances qui nous seront utiles dans la modélisation des catalyseurs d'oxydation du méthanol, par une meilleure compréhension de la structure de la phase active (oxyde de molybdène) et du support (TiO_2 -anatase). La première partie sera consacrée à une description générale des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté. Ensuite, nous présenterons les données concernant les propriétés catalytiques de l'oxyde de molybdène supporté dans la réaction d'oxydation partielle du méthanol. Enfin, nous ferons le point sur les propriétés de l'anatase qui sera le support utilisé dans ce travail.

2. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté

2.1. Généralités

Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène déposé sur un support oxyde de grande aire spécifique (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , etc.), ont été largement étudiés dans plusieurs grandes familles de réactions comme l'oxydation d'alcane et d'alcools^{1,2,3,4,5,6} ou la métathèse d'oléfines⁷. Ils sont également utilisés comme précurseurs des catalyseurs d'hydrodésulfuration.^{8,9,10} Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la réaction d'oxydation partielle du méthanol catalysée par l'oxyde de molybdène supporté sur l'oxyde de titane. Cette réaction présente un grand intérêt de part ses applications industrielles et peut également être utilisée comme réaction test pour évaluer les propriétés de nouvelles formulations catalytiques.¹¹ En effet, de nombreuses études ont montré que l'oxydation du

méthanol est très sensible à la nature des sites actifs et peut être utilisée pour étudier les propriétés oxydantes et acido-basiques des surfaces catalytiques.^{3,11,12}

L'oxyde de molybdène supporté est en général préparé par imprégnation d'un support avec une solution d'heptamolybdate d'ammonium (HMA), et ses propriétés dépendent principalement de la dispersion de la phase active qui va elle-même être influencée par la nature du support et la teneur en molybdène du catalyseur.¹³ La structure moléculaire de l'oxyde de molybdène déposé sur différents oxydes supports a été étudiée par différentes techniques spectroscopiques : spectroscopies Raman (LRS : Laser Raman Spectroscopy^{14,15,16,17}) et d'absorption du rayon X (EXAFS^{14,18} : Extended X-ray Absorption Fine Structure, et XANES¹⁵ : X-ray Absorption Near Edge Structure), qui confirment cette hypothèse et montrent que la structure de la phase supportée varie en fonction du support, du taux de couverture de la surface en oxyde de molybdène, de la quantité et de la nature des impuretés de surface, et des températures de calcination.¹⁹

Toutes ces études montrent également sans ambiguïté que la structure de l'oxyde de molybdène déposé sur des supports oxydes doit être étudiée sous deux environnements différents : conditions ambiantes et déshydratantes. Sous des conditions ambiantes, l'oxyde de molybdène de surface est considérablement hydraté par l'eau atmosphérique. Dans ces conditions, différents auteurs^{20,21,15} proposent que la structure de la phase supportée est contrôlée par le pH de la « solution » présente à la surface du catalyseur. Ce pH dépend lui-même du pH au point isoélectrique du support et diminue avec l'augmentation de la teneur en oxyde de molybdène. A température élevée (> 500 K) sous flux d'oxygène, l'eau présente à la surface du catalyseur est désorbée, induisant une déshydratation de l'oxyde de molybdène de surface qui subit des changements structuraux considérables.¹⁹

L'influence de la méthode de préparation sur la structure de l'oxyde de molybdène supporté a également été étudiée. La nature des espèces de surface s'est avérée être indépendante de la méthode de préparation utilisée. Ainsi, Machej & al.^{22,23} ont montré qu'à

forte teneur en Mo, la structure de Mo/TiO₂ est la même quelle que soit la méthode de préparation. Williams & al.^{24,25} ont trouvé que la structure des catalyseurs de MoO₃/Al₂O₃ et MoO₃/SiO₂ est indépendante des précurseurs et du pH de la solution d'imprégnation. Knozinger & al.²⁶ ont également démontré en utilisant différentes formes cristallines d'alumine que la structure du support ne change pas la structure de surface de l'oxyde de molybdène. Des conclusions similaires ont été trouvées par Hu & al.¹⁵ pour des catalyseurs d'oxyde de molybdène supportés sur TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ et Nb₂O₅.

2.2. Structure moléculaire de l'oxyde de molybdène supporté

2.2.1. Dans des conditions ambiantes

Selon Deo et Wachs.²⁰ le catalyseur d'oxyde de molybdène supporté dans les conditions ambiantes contient des molécules d'eau qui hydratent les espèces de surface. La structure moléculaire est alors contrôlée par la thermodynamique des interactions à l'interface entre l'oxyde de molybdène et le support oxyde.¹⁵ Les spectroscopies vibrationnelles Infra Rouge (IR) et LRS sont parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'accéder à des informations moléculaires sur les espèces supportées. Les vibrations des groupements Mo=O et Mo-O de l'oxyde de molybdène de surface apparaissent en dessous de 1000 cm⁻¹. Dans cette gamme de nombre d'ondes, le support absorbe généralement trop en infra-rouge et la plupart des études utilisent la spectroscopie Raman.^{27,28} Ainsi, dans le cas de l'oxyde de molybdène déposé sur l'alumine dans les conditions ambiantes, il a été démontré que le déplacement vers des fréquences élevées de la raie de vibration la plus intense (attribuée à l'élongation symétrique des groupements Mo=O de la surface) avec l'augmentation de la teneur en oxyde de molybdène, est due à des changements structuraux. Stencel & al.²⁷ ont

montré que la position de cette raie de vibration varie entre 938 et 970 cm^{-1} quand la concentration de MoO_3 augmente. Sombret & al.²⁸ ont trouvé que cette fréquence de vibration augmente de 930 à 966 cm^{-1} quand la teneur en MoO_3 sur un catalyseur $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ augmente de 4 à 24 % en poids. La raie à 930 cm^{-1} a été attribuée à des espèces isolées tétraédriques, tandis que celle à 966 cm^{-1} a été attribuée à des espèces polymériques octaédriques.

Les spectroscopies vibrationnelles ne peuvent pas fournir seules une description complète de la géométrie des entités adsorbées, mais seulement des informations sur la nature (simple ou doubles) des liaisons. Par conséquent, l'analyse par spectroscopie XANES est complémentaire et fournit des informations importantes sur la coordination du molybdène. Les tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats obtenus par Hu & al.¹⁵ sur la structure de l'oxyde de molybdène déposé sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 et SiO_2) dans des conditions ambiantes, en utilisant les spectroscopies Raman et XANES au seuil L_{III} du molybdène. Les auteurs corrélient les évolutions de structure avec le point isoélectrique (ou point de charge nulle : PCN) des différents supports utilisés. A faible teneur en molybdène, les espèces de surface sur le support Al_2O_3 (pH à PCN = 8,9) ont été trouvées monomériques type MoO_4^{2-} avec une fréquence de vibration de la raie $\text{Mo}=\text{O}$ mesurée en Raman à 912 cm^{-1} , tandis que les espèces de surface sur SiO_2 (pH à PCN = 3,7-4,3) et sur Nb_2O_5 (pH à PCN = 4,0) donnent respectivement des fréquences de groupement $\text{Mo}=\text{O}$ à 947 et à 948 cm^{-1} . Ces raies ont été attribuées à un mélange d'espèces polymériques $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ de coordination octaédrique de l'atome de molybdène sur le support SiO_2 . Ces évolutions sont en accord avec la structure des molybdates en solution.^{29,30} Le cas des supports ayant un pH au point isoélectrique intermédiaire est plus complexe : les espèces de surface sur TiO_2 (pH à PCN = 6,0-6,4) et sur ZrO_2 (pH à PCN = 5,9-6,1) donnent respectivement des fréquences de vibrations d'élongation $\text{Mo}=\text{O}$ à 934 et à 924 cm^{-1} . Ces fréquences ont été attribuées à un mélange d'espèces isolées tétraédriques MoO_4^{2-} et d'espèces polymériques $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. A forte

teneur en Mo, les espèces dominantes de surface ont été trouvées polymériques de type $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ou $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ et caractérisées par une vibration de la double liaison $\text{Mo}=\text{O}$ dans la région de 949 à 954 cm^{-1} (voir Tableau 2). Kohler & al.²¹ ont trouvé que le pH du catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminue de ~ 9 à $\sim 3,7$ avec l'augmentation de la teneur en molybdène, ce qui est en accord avec le caractère acide de l'oxyde de molybdène. Ces résultats confirment la dépendance des structures de surface avec le changement du pH des catalyseurs : en milieu basique, on obtient principalement des espèces monomériques tandis qu'une diminution de pH induit une polymérisation des entités oxomolybdéniques. Ainsi Shimada & al.¹⁸ ont caractérisé la structure de l'oxyde de molybdène hydraté sur différents supports en EXAFS, et ont trouvé que la structure tétraédrique est dominante sur MgO (pH à PCN = 11), et octaédrique sur SiO_2 et sur TiO_2 à forte teneur en Mo. Sur Al_2O_3 , la structure de l'oxyde de molybdène est tétraédrique à faible teneur, et octaédrique à forte teneur. Ng et al.⁹ ont également étudié la structure de l'oxyde de molybdène déposé sur l'oxyde de titane. Ces auteurs ont montré que les espèces de molybdène MoO_4^{2-} sont monomériques et tétraédriques à faible teneur en Mo, et polymériques et octaédriques ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) à forte teneur. Les conclusions obtenues par Shimada et al.¹⁸ et Ng et al.⁹ sont en parfait accord avec les résultats trouvés par Hu & al.¹⁵

Support oxyde	pH au PCN du support	Mo/nm ²	XANES	RAMAN $\nu_{(\text{Mo}=\text{O})}$, cm^{-1}	Attribution
Al_2O_3	8,9	0,23	Td	912	MoO_4^{2-}
TiO_2	6,0-6,4	0,77	nd	934	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-}
ZrO_2	5,9-6,1	1,07	nd	924	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-}
Nb_2O_5	4,0	0,77	nd	948	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
SiO_2	3,7-4,3	0,8	Oh	947	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) ^a

Tableau 1 : Structure de l'oxyde de molybdène déposé sur différents supports à faible teneur en molybdène, obtenues par les spectroscopies Raman et XANES dans des conditions ambiantes d'après [15]. (a présente les espèces minoritaires, nd : présente les structures non déterminées par la spectroscopie XANES).

Support oxyde	PCN du support	Mo/nm ²	XANES	RAMAN $\nu_{(\text{Mo}=\text{O})}$, cm ⁻¹	Attribution
Al ₂ O ₃	8,9	4,60	Oh	949	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , (Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻) ^a
TiO ₂	6,0-6,4	4,60	Oh	954	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , (Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻) ^a
ZrO ₂	5,9-6,1	4,30	nd	952	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , (Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻) ^a
Nb ₂ O ₅	4,0	4,60	nd	952	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , (Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻) ^a

Tableau 2 : Structure de l'oxyde de molybdène déposé sur différents supports à forte teneur en molybdène, obtenues par les spectroscopies Raman et XANES dans des conditions ambiantes d'après [15]. (a présentent les espèces minoritaires, nd : présente les structures non déterminées par la spectroscopie XANES). N.B. Il est impossible d'obtenir une forte teneur en molybdène sur de la silice sans former du MoO₃ massique.

Les attributions rappelées dans les tableaux 1 et 2 doivent être prises comme des indications plus que comme des attributions définitives et les espèces proposées seraient, dans tous les cas fortement influencées par la présence du support. En effet, les fréquences Raman obtenues ne correspondent pas aux fréquences expérimentales des espèces en solution. Par exemple, la raie principale de MoO₄²⁻ en solution aqueuse est de 896 cm⁻¹ contre 912 cm⁻¹ pour le molybdène sur alumine à faible teneur. De même, les ions Mo₇O₂₄⁶⁻ et Mo₈O₂₆⁴⁻ présentent des raies principales à 940 et 958 cm⁻¹ respectivement. De plus, dans le cas de mélange d'espèces, on devrait théoriquement obtenir deux raies séparées et non une raie à la fréquence moyenne mais la largeur de raies obtenue dans les spectres Raman d'espèces supportées ne permet pas cette différenciation.

2.2.2. Dans des conditions de déshydratation

Les structures moléculaires de l'oxyde de molybdène hydraté et déshydraté ne sont pas identiques comme le montrent de nombreuses études spectroscopiques.^{15,31,32,33,34,35} A

température élevée (> 500 K), on observe une désorption des molécules d'eau adsorbées de la surface du catalyseur, et la surface devient déshydratée.

Le Tableau 3 montre les résultats obtenus par Hu & al.¹⁵ sur la caractérisation de l'oxyde de molybdène sur différents supports en fonction de la teneur en oxyde de molybdène dans des conditions de déshydratation, en utilisant les spectroscopies Raman et XANES. Ces résultats ont montré qu'à faible teneur en oxyde de molybdène, les molybdènes de surface ont une coordination tétraédrique sur Al_2O_3 et TiO_2 . A forte teneur, des espèces polymériques de coordination octaédrique aussi bien que des espèces isolées tétraédriques sont présente sur le support Al_2O_3 , tandis que sur le support TiO_2 , les agrégats polymériques de coordination octaédrique sont dominants. Enfin, les structures obtenues sur les catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ et $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$, non étudiés en XANES, sont considérés comme des entités polymériques sur la base de la similarité des spectres Raman.

Support oxyde	(Mo/nm ²)	Structure à faible teneur		(Mo/nm ²)	Structure à forte teneur	
		XANES structure	RAMAN $\nu_{(\text{Mo}=\text{O})}$, cm ⁻¹		XANES structure	RAMAN $\nu_{(\text{Mo}=\text{O})}$, cm ⁻¹
Al_2O_3	0,23	Td	isolée, 990	4,60	Td+Oh	polymérique, 1006
TiO_2	0,77	Td+Oh ^a	993	4,60	Oh	polymérique, 998
ZrO_2	1,07	nd	980	4,30	nd	polymérique, 997
Nb_2O_5	0,77	nd	992	4,60	nd	polymérique, 996

Tableau 3 : La structure de l'oxyde de molybdène sur différents supports, obtenue par les spectroscopies Raman et XANES sous des conditions déshydratées d'après [15].

(^a représente les espèces minoritaires, nd : structures non déterminées par la spectroscopie XANES).

Shimada et al.²³ ont obtenu la même structure à forte teneur pour un catalyseur déposé sur TiO₂, que celle obtenue par Hu & al.¹⁵ (structure octaédrique du molybdène). Tandis que, Vuurman & al.³⁵ proposent une structure différente sur Al₂O₃ (octaédrique quelle que soit la teneur en oxyde de molybdène) en utilisant la spectroscopie Raman. Les spectres Raman obtenus par Hu & al.¹⁵ montrent également l'augmentation des fréquences de vibration de la liaison terminale Mo=O lors de la déshydratation du catalyseur d'oxyde de molybdène supporté (voir tableau 3).

Plusieurs auteurs^{36,37,38} se sont intéressés également à la nature exacte de la structure moléculaire de l'oxyde de molybdène à forte teneur en Mo supporté dans des conditions de déshydratation, et plus particulièrement, au nombre de liaisons terminales Mo=O présentes dans les entités moléculaires de surface. En effet, les espèces supportées peuvent être présentes comme espèces monooxo, dioxo ou trioxo (voir Figure 1). A la suite d'un échange isotopique de l'oxygène, la structure monooxo devrait présenter deux élongations symétriques visibles en Raman, la structure dioxo trois élongations et la structure trioxo devrait en présenter quatre. Il a ainsi été montré que la structure moléculaire du molybdène de la surface possède deux vibrations : Elle est donc compatible avec une structure monooxo.

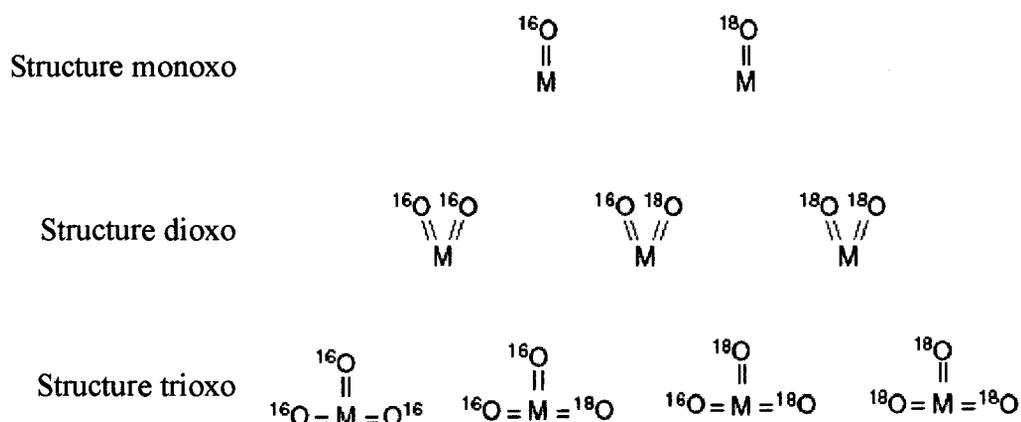


Figure 1 : Représentation schématique des structures possibles pour des espèces oxomolybdéniques supportées (M : représente l'atome du molybdène)

3. Les propriétés catalytiques de l'oxyde de molybdène supporté dans la réaction d'oxydation du méthanol

La réaction d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde a été récemment beaucoup étudiée. Elle est industriellement utilisée pour la production de formaldéhyde qui est un des composants de la résine phénolique.¹¹ Le formaldéhyde est actuellement produit industriellement à partir du méthanol selon deux procédés. Le premier, utilisant un catalyseur à base d'argent à une température comprise entre 800 et 1000 K, est une combinaison des réactions d'oxydation partielle à l'air et de déshydrogénation. Environ 55% des unités européennes de production mettent en œuvre cette technologie.³⁹ Le second, utilisant un catalyseur à base de molybdate de fer à une température comprise entre 600 et 700 K, est une réaction d'oxydation. Les rendements en formaldéhyde sont de l'ordre de 90%.⁴⁰ La réaction d'oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde est une réaction exothermique dans les conditions standard de température et de pression. Les chemins réactionnels possibles pour la réaction du méthanol sur le catalyseur d'oxyde de molybdène massif ou supporté sont donnés dans la Figure 2.

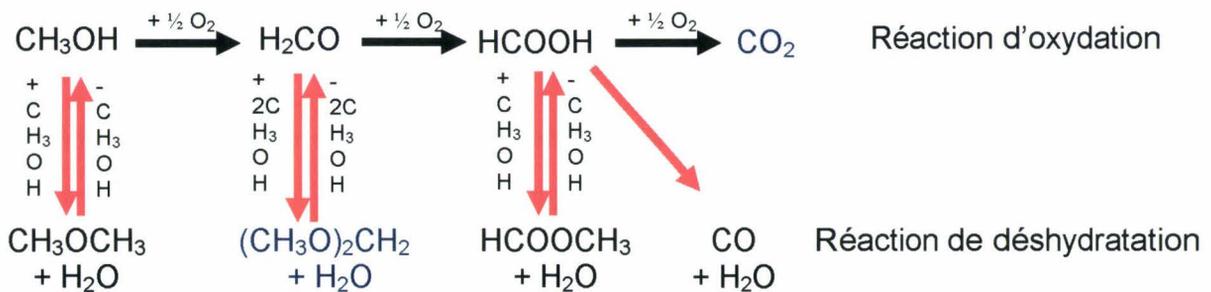


Figure 2 : Les chemins réactionnels de la réaction du méthanol sur le catalyseur MoO₃ massif ou supporté [11].

L'adsorption du méthanol sur l'oxyde de molybdène supporté donne la formation du méthanol physisorbé et des espèces de type méthoxy chimisorbées (CH_3O).^{12,41,42,43,44} L'adsorption moléculaire du méthanol est observé seulement à faible température (< 400 K). A température élevée (> 400 K), la chimisorption du méthanol forme des espèces méthoxy et des groupements hydroxyles. De nombreuses études^{45,49,46} ont montré que les groupements méthoxy sont localisés sur l'oxyde métallique actif. Ces groupements réagissent suivant différents chemins pour former du formaldéhyde (FA, H_2CO), formiate de méthyle (FM, HCOOCH_3), diméthoxyméthane (DMM, $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$), diméthyl éther (DME, CH_3OCH_3) et les oxydes de carbone (CO et CO_2). La nature des sites actifs des surfaces détermine la distribution des produits. Les sites acides de surface donnent le produit de déshydratation (DME), les sites redox produisent du FA et du FM via des réactions d'oxydation. Enfin, une bonne combinaison de sites acides et redox va donner du DMM.^{47,48,49} Les espèces méthoxy de surface sont des espèces intermédiaires pendant l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde, la rupture de la liaison C-H est l'étape cinétiquement limitante.^{12,46,50}

L'évaluation de la réactivité des catalyseurs d'oxydation par la réaction d'oxydation du méthanol permet donc d'étudier les fonctions redox de l'oxyde de molybdène de surface. Selon Hu & al.⁵¹ les sites acides de Lewis des supports d'alumine et d'oxyde de niobium produisent du DME, les sites redox de la surface sur zirconium forment du FM, et les sites de surface d'oxyde de titane sont relativement inactifs. Ces auteurs ont montré que la structure moléculaire de l'oxyde de molybdène (isolée, tétraédrique à faible teneur, et polymérique, octaédrique et/ou tétraédrique à forte teneur) supporté sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 et SiO_2), n'a pas d'effet sur la sélectivité d'oxydation du méthanol en formaldéhyde. Cependant, l'activité par site actif (turn-over frequency : TOF) redox du catalyseur d'oxyde de molybdène sur les supports de TiO_2 , ZrO_2 , et Nb_2O_5 , est multipliée par un facteur allant de 2 à 4 avec l'augmentation de la teneur en oxyde de molybdène, cette augmentation de la réactivité a été expliquée par la différence structurale des espèces de

surface (voir tableau 4 dans le cas du catalyseur MoO₃/TiO₂). Ces résultats suggèrent que les espèces polymérisées de la surface sont plus actives que les espèces isolées. L'étude menée par Briand & al.¹² montre cependant que le nombre de molécule de méthanol adsorbé par atome de molybdène est plus importante dans le cas d'espèces monomériques que dans le cas d'espèces polymériques. Cette étude a démontré qu'il est possible de couvrir une surface d'oxyde de molybdène avec une monocouche stable d'espèces méthoxy quand un catalyseur d'oxyde de molybdène supporté à 400 K est en contact avec 1 Torr de méthanol. L'adsorption du méthanol montre qu'il se forme d'une seule espèce méthoxy pour trois atomes de molybdène sur les espèces polymériques d'oxyde de molybdène de la surface, et d'une espèce méthoxy par atome de molybdène sur les espèces isolées.

Les échantillons	Activité (mmol/(gh))	TOF (redox) (10 ⁻¹ s ⁻¹)	Sélectivité (%)				
			FA	MF	DMM	DME	CO _x
MoO ₃	10	0,2	76	tr	6	16	2
TiO ₂	2	-	-	-	-	91	9
0,5% MoO ₃ /TiO ₂	20	1,3	77	tr	6	13	4
1% MoO ₃ /TiO ₂	61	2,2	85	1	5	5	4
2% MoO ₃ /TiO ₂	159	3,0	87	1	7	2	3
3% MoO ₃ /TiO ₂	370	4,7	91	tr	5	3	1
5% MoO ₃ /TiO ₂	786	5,8	85	3	4	6	2
6% MoO ₃ /TiO ₂	942	5,7	85	tr	5	6	2
7% MoO ₃ /TiO ₂	1062	5,7	90	tr	2	6	2

Tableau 4 : La réactivité de catalyseurs MoO₃/TiO₂ en fonction de la teneur en MoO₃ pendant la réaction d'oxydation du méthanol à 503 K d'après [51].

(TOF : nombre des molécules oxydées par atome de molybdène par seconde).

Plusieurs auteurs ont focalisé leurs investigations sur la détermination de l'origine « d'effet de support » observé dans les systèmes d'oxyde de molybdène supporté pendant l'oxydation du méthanol. Ces auteurs ont trouvé un ordre de grandeur de différence d'activité par atome de molybdène. A forte teneur en molybdène, les supports les plus électropositifs fournissent une activité plus importante en formaldéhyde : $ZrO_2 \sim TiO_2 \gg Nb_2O_5 > Al_2O_3 > SiO_2$,⁵¹ $SnO_2 > FeO_3 \sim ZrO_2 > TiO_2 > Al_2O_3$; ⁵² $ZrO_2 > MnO > TiO_2 > Nb_2O_5 > Cr_2O_3 > Al_2O_3 \sim NiO > Al_2O_3$ ¹² et $ZrO_2 > TiO_2 > Al_2O_3$.³ Les auteurs en concluent généralement que la liaison Mo-O-support contrôle l'activité des catalyseurs d'oxyde de molybdène supporté pendant l'oxydation partielle du méthanol.

Des études en spectroscopie Raman⁵¹ pendant la réaction d'oxydation du méthanol sur le catalyseur d'oxyde de molybdène supporté, ont démontré que les raies Raman de Mo=O diminue en intensité, s'élargissent et leurs fréquences diminuent pendant la réaction d'oxydation (voir tableau 5). Ces changements ont été expliqués par l'adsorption d'espèces méthoxy sur la surface des catalyseurs et/ou par la réduction partielle des espèces d'oxyde de molybdène de la surface.

Catalyseurs	fréquences des raies Mo=O (cm ⁻¹) en Raman	
	Avant la réaction (He/O ₂)	Pendant la réaction (CH ₃ OH/He/O ₂)
1 et 6% MoO ₃ /TiO ₂	992 et 997	964 et 985
20% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	1004	998
1, 3 et 4% MoO ₃ /ZrO ₂	978, 994 et 995	957, 984 et 983
1 et 5% MoO ₃ /Nb ₂ O ₅	991 et 998	967 et 972

Tableau 5 : Les fréquences vibrationnelles Raman de la raie Mo=O, avant et pendant la réaction d'oxydation du méthanol dans différents catalyseurs d'après [51].

4. Etude du support utilisé

4.1. La phase anatase de l'oxyde de titane

L'oxyde de titane est un matériau très utilisé à la fois dans le milieu industriel, comme composant des réactions photocatalytiques,^{53,54} et dans celui de la recherche comme solide méthodologique (maille cristallographique simple, facilité d'obtention du matériau). Il possède de nombreuses caractéristiques intéressantes comme son inertie chimique, sa faible conductivité thermique et ses propriétés de semi-conducteur. L'oxyde de titane, se retrouve sous plusieurs phases cristallines, dépendant de la température de sa synthèse. La brookite est la phase majoritaire pour une température inférieure à 720 K, la phase anatase est majoritairement obtenue pour des températures supérieures et enfin entre 880 et 1130 K, la phase rutile devient majoritaire. Cependant, il est à noter que les températures mentionnées ci-dessus peuvent être fortement influencées par certains facteurs tels que la taille et la morphologie des cristallites. Les poudres de catalyseurs de TiO₂ les plus commercialisées sont l'anatase et le rutile, par exemple Degussa P25 qui est souvent utilisé, contient approximativement 80 à 90 % d'anatase (Figure 4) et 10 à 20 % de rutile (Figure 3). Nous avons choisi d'étudier dans ce travail la phase anatase, puisque les espèces d'oxyde de molybdène se dispersent mieux sur cette phase,⁵⁵ et sont plus actives pendant la réaction d'oxydation du méthanol.

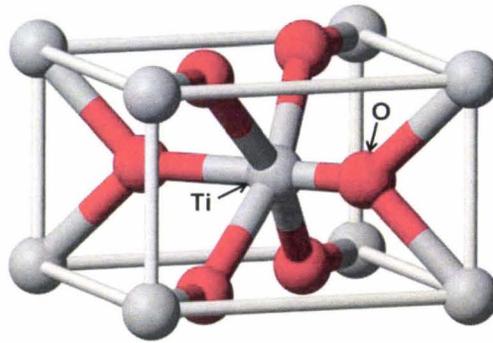


Figure 3 : la maille cristalline de rutile.

L'anatase cristallise dans le groupe d'espace tétragonal, $I4_1/amd$. La maille unitaire est caractérisée par deux paramètres de maille a et c , et contient quatre unités TiO_2 . Weirich & al.⁵⁶ donnent comme paramètres de maille : $a = 3,872 \text{ \AA}$, $c = 9,616 \text{ \AA}$ ce qui conduit aux distances interatomiques suivantes : $Ti-O = 1,968 \text{ \AA}$ et $2,050 \text{ \AA}$ et $Ti-Ti = 3,088 \text{ \AA}$. La structure peut être décrite comme un enchaînement d'octaèdres déformés qui partagent leurs cotés.

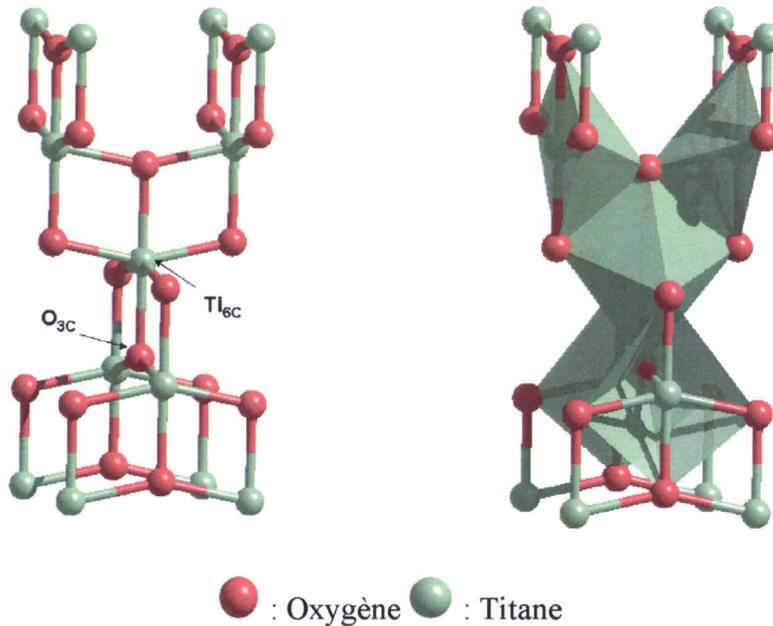


Figure 4 : la maille cristalline de l'anatase.

Des mesures d'impédance montrent que TiO_2 est un isolant présentant une bande interdite de 3,2 eV.⁵⁷ Le solide est iono-covalent et présente formellement des ions Ti^{4+} et O^{2-} . La couleur du cristal dépend de sa pureté et varie entre le bleu, le vert et le brun. La présence de Ti^{3+} , liée à la présence de lacunes d'oxygène, va donner au cristal une couleur plutôt foncée. Les conditions expérimentales régissent l'état des surfaces, voire du solide lui-même. Lorsqu'un cristal d'anatase de couleur bleue est chauffé à 873 K sous pression d'oxygène, sa couleur passe du bleu au vert foncé.⁵⁸ Ceci serait dû au fait que des cations Ti^{3+} , provenant de lacunes existantes, s'oxydent en Ti^{4+} . L'anatase « oxydée » peut être réduite à 923 K en présence d' H_2 et devient alors bleue clair. Cette réduction induit un désordre important à la surface.

4.2. Surfaces exposées par les cristaux d'anatase

Chemseddine et Moritz⁵⁹ ont préparé différentes nano-particules d'anatase de morphologie variable suivant les conditions de synthèse. La longueur des cristaux est de l'ordre de 20 nm. Des images de microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) de l'oxyde de titane donnent la forme des nanocristaux dont on peut déduire les surfaces exposées. Les images montrent également avec précision les contours des cristallites révélant des surfaces (101) et (001) ainsi que la présence de marches.

Plusieurs études théoriques ont montré que les surfaces les plus stables de l'anatase sont les surfaces (101), (001) et (100). Calatayud & al.⁶⁰ ont trouvé par un calcul utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) que la surface (001) est thermodynamiquement plus stable que la (100). Beltran & al.⁶¹ via des calculs DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP (c.a.d. prenant en compte une partie de l'échange Hartree-Fock) ont trouvé que la surface (001) est plus stable, suivie par la (101) et la (100). Finalement, Lazzeri & al.⁶² et Arrouvel & al.⁶³ ont calculé en DFT GGA

que la surface la plus stable est la (101), suivie par la (100), la (001) étant la moins stable. De plus Arrouvel & al.⁶³ ont étudié l'évolution de la morphologie en fonction des conditions expérimentales et ont montré que la morphologie globalement octaédrique de TiO₂ peut être légèrement tronquée et exposer de façon minoritaire la surface (001) (~10 %). En se basant sur les travaux expérimentaux cités plus haut et sur ces derniers résultats théoriques, nous avons choisi d'étudier, dans ce travail, la surface majoritaire (101) et la surface minoritaire (001).

Afin d'avoir une meilleure compréhension des réactions surfaciques et la description des propriétés acide et basique de la surface, il s'avère nécessaire de connaître la structure des surfaces exposées. Les spectroscopies IR et Raman sont parmi les techniques de caractérisation adaptés pour étudier le support d'oxyde de titane et caractériser les groupements hydroxyles des surfaces. La formation des groupements OH est issue de l'adsorption et de la dissociation de molécules d'eau. Des sites acides de Bronsted sont ainsi créés en surface. Les mécanismes d'adsorption dépendent de plusieurs facteurs : la température, la nature des faces exposées par TiO₂, la nature des défauts tels que les lacunes en oxygène et en sites de Ti³⁺. Le type et le nombre de groupements OH dépendent des échantillons (morphologie) et des conditions de préparation (température, pression partielle en eau).

5. Conclusion

Cette étude de bibliographique montre clairement que la structure de l'oxyde de molybdène supporté dépend du taux de couverture de la surface en oxyde de molybdène, du support et de l'environnement étudié (conditions ambiantes et déshydratées et milieu réactionnel), mais ne dépend pas de la méthode de préparation. De nombreux résultats expérimentaux ont montré qu'aussi bien à faible et qu'à forte teneur en oxyde de molybdène

la structure moléculaire des agrégats supportés ne contient qu'une seule double liaison Mo=O. L'évolution des spectres Raman en fonction de la teneur en oxyde de molybdène du catalyseur montre que le nombre d'onde associé aux vibrations d'élongation de la double liaison Mo=O est fortement influencé par la présence des molécules d'eau dans la phase gazeuse et augmente avec l'augmentation de la teneur en molybdène, mais l'interprétation de ces déplacements de bande est toujours un sujet de débat. La coordination du molybdène sur le support a été également beaucoup discutée. De nombreux auteurs ont trouvé que la coordination du molybdène supporté sur l'oxyde de titane, dans des conditions ambiantes ou déshydratantes, est octaédrique distordue à forte teneur, et tétraédrique distordu à faible teneur. La réaction d'oxydation du méthanol en présence de ce catalyseur a également été beaucoup étudiée. Briand & al.⁴⁶ ont essayé d'expliquer le mécanisme de la réaction et la nature des espèces intermédiaires et ont montré que les espèces méthoxy de la surface sont des espèces intermédiaires pendant l'oxydation sélective du méthanol, et la rupture de la liaison C-H est l'étape cinétiquement limitante. La teneur en molybdène ne semble pas avoir d'effet significatif sur la sélectivité d'oxydation du méthanol, les espèces polymériques obtenues à forte teneur sont par contre nettement plus actives que les espèces isolées obtenues à faible teneur.

Bibliographie

-
- [1] Louis, C.; Tatibouët, J. M.; Che, M. *J. Catal.* **1988**, 109, 354.
- [2] Liu, Y. C.; Griffin, G. L.; Chan, S. S.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1985**, 94, 108.
- [3] Matsuoka, Y.; Niwa, M.; Murakami, Y. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1477.
- [4] Zhang, W.; Desikan, A.; Oyama, S. T. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14468.
- [5] Chary, K. V. R.; Vijayakumar, V.; Rao, K. P. *Langmuir* **1990**, 6, 1549.
- [6] Desikan, A. N.; Zhang, W. M.; Oyama, S. T. *J. Catal.* **1995**, 157, 740.
- [7] Handzlik, J.; Ogonowski, J. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, 184, 371.
- [8] Reddy, B. M.; Chary, K. V. R.; Subrahmanyam, V. S.; Nag, N. K. *J. Chem. Soc., Farad Trans. 1* **1985**, 81, 1655.
- [9] Ng, K. Y. S.; Gulari, E. *J. Catal.* **1985**, 95, 33.
- [10] Edwards, J. C.; Adams, R. D.; Ellis, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8349.
- [11] Tatibouët, J. M. *Appl. Catal. A: G.* **97**, 148, 213.
- [12] Briand, L. E.; Farneth, W.E.; Wachs, I. E. *Catal Today.* **2000**, 62, 219.
- [13] Komandur, V.R.; Chary, K. R. *Catal. Com.* **2001**, 2, 277
- [14] Radhakrishnan, R.; Reed, C.; Oyama, S.T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8519.
- [15] Hu, H.; Wachs, I. E.; Bare, S. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10897.
- [16] Kim, D. S.; Kurusu, Y.; Wachs, I. E.; Hardcastle, F. D.; Segawa, K. *J. Catal.* **1989**, 120, 325.
- [17] Stampfl, S. R.; Chen, Y.; Dumesic, J. A.; Chunming, Niu.; Hill, C. G. *J. Catal* **1987**, 105, 445.
- [18] Shimada, H.; Matsubayashi, N.; Sato, T.; Yoshimura, Y.; Nishijama, A.; Kosugi, N.; Kuroda, H. *J. Catal.* **1992**, 138, 746.

- [19] Han, O. H.; Lin, C. Y.; Sustache, N.; McMillan, M.; Carruthers, J. D.; Zilm, K. W.; Haller, G. L. *Appl. Catal. A: G.* **1993**, 98, 195.
- [20] Deo, G.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 5889.
- [21] Kohler, S. D. ; Ekerdt, J. G.; Kim, D. S.; Wachs, I. E. *Catal. Letter.* **1992**, 16,231.
- [22] Machej, T.; Doumain, B.; Yasse, B.; Delmon, B. *J. Chem. Soc. Farad T. 1* **1988**, 84, 3905.
- [23] Machej, T.; Haber, J.; Turek, A M.; Wachs, I. E. *Appl. Catal.* **1991**, 70, 115.
- [24] Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8791.
- [25] Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Turek, A. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8781.
- [26] Knozinger, H.; Jeziorowski, H. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 2002.
- [27] Stencel, J. M.; Makovsky, L. E.; Sarkus, T. A.; DeVries, J.; Thomas, R.; Moulijn, J. A. *J. Catal.* **1984**, 90, 314.
- [28] Sombret, B.; Dhamelincourt, P.; Wallert, F.; Muller, A. C.; Bouquet, M.; Grosmanin, J. *J. Ram. Spect.* **1980**, 9, 291.
- [29] Jeziorowski, H. ; Knozinger, H. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1166.
- [30] Kim, D. S. ; Segawa, K. ; Soeya, T.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1992**, 136, 539.
- [31] Eckert , H.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6796.
- [32] Das, N.; Eckert, H.; Hu, H.; Wachs, I. E.; Walzer, J. F.; Feher, F. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 8240.
- [33] De Boer, M.; van Dillen, A. J.; Koningsberger, D. C.; Geus, J. W.; Vuurman, M. A.; Wachs, I. E. *Catal. Lett.* **1991**, 11, 227.
- [34] Weckhuysen, B. M.; De Ridder, L. M.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4756.

-
- [35] Vuurman, M. A.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5008.
- [36] Banares, M. A.; Wachs, I. E. *J. Ram. Spect.* **2002**, 33, 359.
- [37] Payen, E.; Grimblot, J.; Kasztelan, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6642.
- [38] Weckhuysen, B. M.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7382.
- [39] Lefferts, L.; Van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H. *Appl Catal.* **1986**, 385, 23.
- [40] Brown, M. J.; parkyns, N. D. *Catal Today.* **1991**, 8, 305.
- [41] Burcham, L. J.; Badlani, M.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **2001**, 203, 104.
- [42] Natal-Santiago, M. A.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1998**, 175, 252.
- [43] Mavrikakis, M.; Barteau, M. A. *J. Mol. Catal. A.* **1998**, 131, 135.
- [44] Sambeth, J. E.; Centeno, M. A.; Paul, A.; Braind, L. E.; Thomas, H. J.; Odriozola, J. A. *J. Mol. Catal. A.* **2000**, 161, 89.
- [45] Niwa, M.; Igarashi, J. Y. *Catal. Today* **1999**, 52, 71.
- [46] Briand, L. E.; Hirt, A. M.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **2001**, 202, 268.
- [47] Deo, G.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1994**, 146, 323.
- [48] Tatibouët, J. M.; Germain, J. E. *J. Catal.* **1981**, 72, 375.
- [49] Tatibouët, J. M.; Germain, J. E.; Volta, J. C. *J. Catal.* **1983**, 82, 240.
- [50] Yang, T. J.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1987**, 103, 55.
- [51] Hu, H.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10911.
- [52] Niwa, M.; Sano, M.; Yamada, H.; Murakami, Y. *J. Catal.* **1995**, 151, 285.
- [53] Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [54] Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53.
- [55] Chary, K. V. R.; Bhaskar, T.; Seela, K. K. S.; Lakshmi, K. S.; Reddy, Y. K. R. *Appl. Catal. A: G.* **2001**, 208, 291.
- [56] Weirich, T. E.; Winterer, M.; Seifried, S.; Mayer, J. *Acta Cryst. A*, **2002**, 58, 308.

-
- [57] Kavan, L.; Gratzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6716.
- [58] Sanjinés, R.; Tang, H.; Berger, H.; Gozzo, F.; Margaitondo, G.; Lévy, F. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2945.
- [59] Chemseddine, A.; Moritz, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235.
- [60] Calatayud, M.; Minot, C. *Surf. Sci.* **2004**, 552, 169.
- [61] Beltran, A.; Sambrano, J. R.; Calatayud, M.; Sensato, F. R.; Andrés, J. *Surf. Sci.* **2001**, 490, 116.
- [62] Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. *Phys. Rev. B.* **2001**, 63, 155409.
- [63] Arrouvel, C.; Digne, M.; Breysse, M.; Toulhoat, H.; Raybaud, P. *J. Catal.* **2004**, 222, 152.

Chapitre II

Méthodologie

CHAPITRE II : Méthodologie

1. Introduction	51
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité	53
2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	53
2.2. La méthode de Kohn-Sham	54
2.3. Fonctionnelle et potentiel d'échange corrélation	58
3. Cas des systèmes périodiques	59
4. Pseudopotentiels	61
5. Positions des ions	65
5.1. Optimisation de la géométrie	65
5.2. Recherche des états de transition : la Nudge elastic band method (NEB)	66
6. Calcul des fréquences de vibration	67
7. Construction des surfaces : la technique des supercellules	67
8. Conclusion	68
Bibliographie	69

1. Introduction

Les solides sont caractérisés par des propriétés variées : mécaniques, électriques et optiques. Si ces propriétés ont été extensivement étudiées et exploitées depuis plusieurs décennies d'un point de vue phénoménologique, aucun modèle microscopique permettant de décrire ces propriétés n'a été fourni par la physique classique. Il a fallu attendre le début du siècle dernier et le développement de la mécanique quantique et son application aux solides pour pouvoir expliquer la diversité des propriétés des solides.¹ Le point de départ de toutes les méthodes quantiques visant à calculer les propriétés électroniques des solides dans leur état fondamental consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système regroupant tous les opérateurs permettant le calcul explicite de l'énergie du système et donc les interactions électrostatiques entre les particules constituant le système, Ψ est la fonction d'onde du système et E est l'énergie qui lui est associée.

Cette équation est cependant trop compliquée pour que des solutions analytiques soient trouvées même dans le cas où le nombre de particules est peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales. La première, dite approximation de Born-Oppenheimer, repose sur le fait que la masse du noyau est très supérieure à celle des électrons. Elle consiste donc à supposer que les noyaux sont immobiles et permet ainsi de séparer dans un premier temps l'étude du mouvement des noyaux à celui des électrons. Ces derniers sont alors soumis à un potentiel

externe fixe créée par les noyaux. L'opérateur Hamiltonien électronique peut alors s'écrire de la façon suivante, en unités atomiques :

$$H_{elec} = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (2)$$

Avec $T = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2$; opérateur énergie cinétique du système.

$V_{ne} = \sum_{i=1}^N V(n)$; opérateur énergie d'interaction noyaux-électrons (attractif).

$V_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}$; opérateur énergie d'interaction électrons-électrons (répulsif).

Les solutions de l'équation de Schrödinger pour H_{elec} sont les fonctions d'onde électroniques ψ qui permettent de calculer les énergies électroniques E_{elec} . L'énergie totale du système va donc être la somme de cette énergie électronique et du terme de répulsion internucléaire constant pour une géométrie donnée.

$$E_{Total} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (3)$$

Même dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue de manière analytique sauf dans le cas de systèmes à un électron tels que l'atome d'hydrogène, les ions hydrogénoïdes ou l'ion H_2^+ . Il est donc nécessaire de procéder par des méthodes approximatives.

La méthode de Hartree-Fock (HF) a été la première développée pour le calcul d'un système à plusieurs électrons. Elle présente cependant un certain nombre de lacunes. En particulier, l'énergie obtenue à « la limite de Hartree-Fock » (c'est à dire le meilleur résultat possible avec la méthode) sera toujours supérieure à l'énergie réelle du système. L'écart entre

la limite Hartree-Fock et l'énergie réelle du système est appelée énergie de corrélation.² Cette énergie peut être calculée en faisant appel aux méthodes dites post Hartree-Fock³ - Moller Plesset (MPn, méthode perturbative), Interaction de Configuration (IC, méthode variationnelle) - qui permettent une amélioration systématique des résultats. Toutefois, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et ne sont en général applicables qu'à des systèmes relativement petits. A la suite de travaux de Hohenberg et Kohn dans les années 60, une nouvelle méthode de résolution a pris de l'importance : La théorie de la fonctionnelle de la densité (ou Density Fonctionnel Theory : DFT⁴).

2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn⁵ montre que le potentiel externe $V(r)$ et le nombre total d'électrons N sont déterminés (déterminent) de manière unique par la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental du système. Comme $V(r)$ et N définissent (ou sont définis par) l'hamiltonien du système, la connaissance de $\rho(r)$ permet de calculer toutes les propriétés associées à un système physique. Ce théorème montre également qu'il existe une fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à partir de sa densité électronique. Pour un potentiel $V(r)$ donné, l'énergie de l'état fondamental du système s'écrit :

$$E[\rho(r)] = \int V(r)\rho(r)dr + F[\rho] = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4)$$

$F[\rho(r)]$ est la somme des contributions des énergies cinétique $T[\rho]$ et coulombienne électron-électron $V_{ee}[\rho]$. $E[\rho(r)]$, $F[\rho(r)]$, $T[\rho(r)]$ et $V_{ee}[\rho(r)]$ sont des fonctionnelles de la densité électronique $\rho(r)$.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn spécifie que la densité électronique optimale minimisera l'énergie en se rapprochant de l'énergie du système réel (E_0) sans jamais l'atteindre: $E_0 \leq E[\rho(r)]$. L'égalité entre E_0 et $E[\rho(r)]$ n'est obtenue que si $\rho(r)$ est la densité électronique exacte du système. La minimisation de l'énergie permet donc de déterminer la densité électronique de l'état fondamental du système et par conséquent de calculer toutes les propriétés associées au système considéré. A ce stade, il est prouvé qu'une solution existe, mais on ne sait pas comment la calculer.

2.2. La méthode de Kohn-Sham

Afin de faciliter la résolution du problème, l'idée de Kohn et Sham⁶ a été d'approximer un système de N électrons qui interagissent entre eux par un système de N électrons indépendants soumis à un potentiel effectif V_{eff} . Ce système fictif peut être décrit exactement par un seul déterminant de Slater (N électrons indépendants dans N orbitales ϕ_i).

Pour un tel système, la fonction d'onde totale s'écrit:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1 \dots \phi_N| \tag{5}$$

L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction s'écrit:

$$T_s = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \tag{6}$$

L'énergie du système dans l'état fondamental peut alors se réécrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 E[\rho(r)] &= \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\
 &= \int V(r)\rho(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \\
 &= \int V(r)\rho(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \\
 &= \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \int V(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho]
 \end{aligned} \tag{7}$$

Dans ces équations, $J[\rho]$ représente la partie classique des interactions électrons-électrons, c'est à dire la répulsion coulombienne entre deux nuages de densité électronique. $E_{xc}[\rho]$ contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interactions. L'évaluation de l'énergie de l'état fondamental s'obtient alors en appliquant le principe variationnel:

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \phi_i^*} = 0 \tag{8}$$

qui permet d'obtenir le jeu d'équations

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \tag{9}$$

On a bien N équations monoélectroniques décrivant N électrons indépendants. L'influence des autres électrons se trouve dans le potentiel effectif V_{eff} qui s'écrit :

$$V_{eff} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)}$$

$$= V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (10)$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel associé à la partie classique des interactions électrons-électrons (appelé le potentiel de Hartree) et $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Les solutions obtenues, les orbitales, forment alors un jeu de fonctions orthonormées :

$$\int dr \phi_i(r) \phi_j(r) = \delta_{ij} \quad (11)$$

et la densité électronique s'obtient par la relation :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (12)$$

Pour résoudre explicitement ces équations, il faut connaître le potentiel V_{eff} qui dépend de la densité $\rho(r)$. Or celle-ci est calculée à partir des orbitales $\phi_i(r)$ qui sont les solutions du système d'équations. Ainsi, les équations de Kohn-Sham doivent être résolues par une technique itérative (méthode du champ autocohérent ou Self Consistent Field : SCF⁷) que l'on peut résumer de la façon suivante :

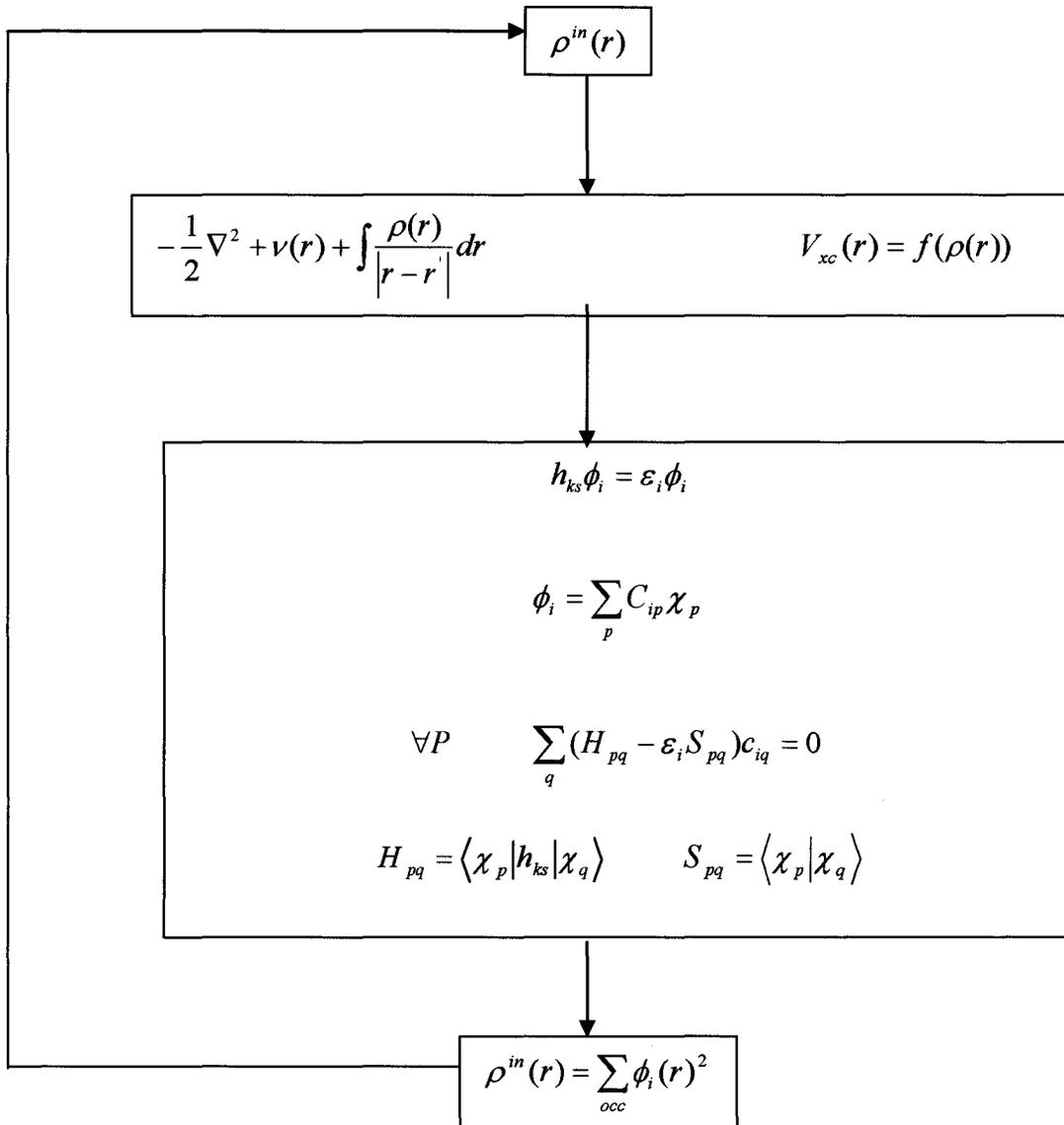


Figure 1: Processus SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Les fonctions χ_i sont les fonctions de bases à partir desquelles les orbitales vont être calculées (cf. paragraphe 3).

L'intérêt des équations de Kohn-Sham vient du fait que le potentiel effectif contient formellement tous les effets polyélectroniques et pas seulement l'interaction d'échange comme dans la méthode de Hartree-Fock pour un coût en temps de calcul sensiblement équivalent. Les méthodes de type Hartree-Fock et DFT ont un « scaling » théorique de l'ordre

de $O(N^3)$ ce qui signifie que le temps nécessaire à un calcul croit comme la puissance 3 du nombre de fonctions de bases, contre un « scaling » supérieur à $O(N^5)$ pour les méthodes post-Hartree-Fock.

A ce stade, exceptée l'approximation de Born-Oppenheimer, les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes (sans approximation) mais inutilisables puisque le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ est inconnu. Le problème de N électrons en interaction complète est remplacé par un problème de N électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie grandement les calculs mais il faut formuler une expression pour $E_{xc}[\rho(r)]$ ce qui nécessite des approximations supplémentaires.

2.3. Fonctionnelle et potentiel d'échange corrélation

La forme analytique de tous les termes est connue à l'exception de l'expression exacte du terme d'échange et de corrélation V_{xc} . L'approximation la plus simple, dite de la densité locale, connue sous le sigle LDA (local density approximation en anglais), consiste à écrire que l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons homogène (densité uniforme), de densité égale à la densité locale $\rho(r)$. Il est alors possible d'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \tag{13}$$

où

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \tag{14}$$

Les quantités $\varepsilon_x[\rho(r)]$, terme d'échange, et $\varepsilon_c[\rho(r)]$, terme de corrélation peuvent être calculées par diverses méthodes,^{8,9} et sont connues avec une grande précision. Dans la réalité la densité n'est pas uniforme. Cette approximation sera donc valable localement et d'autant meilleure que la variation de la densité électronique sera faible. Ceci implique que les systèmes les mieux traités par cette approximation sont les solides métalliques. Pour les systèmes qui présentent de grandes fluctuations de la densité, la prise en compte du gradient de la densité permet de corriger l'approche de la densité locale. Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé^{10,11} (GGA). L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (15)$$

où l'on a introduit une dépendance en $|\nabla\rho(r)|$ qui est la dérivée de la densité électronique par rapport à la position. Plusieurs fonctions ont été proposées pour $f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)$ par différents auteurs. Nous utiliserons la paramétrisation de Pedrew & al.^{12,13} qui donne des résultats satisfaisants dans la plupart des cas, et corrige les défauts des fonctionnelles LDA¹⁴.

3. Cas des systèmes périodiques

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un cristal ou toute structure tridimensionnelle infinie suppose la description d'un nombre infini d'électrons, soit, dans la méthode de Kohn-Sham, la détermination d'une infinité d'orbitales monoélectroniques. Il est bien évident qu'un tel calcul est impossible. Pour résoudre ce problème, il faut s'appuyer sur le théorème de Bloch.¹⁵ Dans un cristal, les ions sont disposés de manière périodique dans un réseau tridimensionnel. Le potentiel effectif appliqué aux électrons est donc périodique lui aussi et l'hamiltonien auquel sont soumis les électrons s'écrit :

$$H = T + U(r) \tag{16}$$

Où T est l'énergie cinétique et $U(r)$ est un potentiel ayant la même périodicité que le réseau.

Bloch a montré que dans un solide, chaque fonction d'onde électronique $\phi_{i,k}(\vec{r})$ peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction périodique $u_{i,k}(\vec{r})$, de même période que le cristal et d'un terme de phase $e^{ik \cdot \vec{r}}$:

$$\phi_{i,k}(\vec{r}) = u_{i,k}(\vec{r}) \cdot e^{ik \cdot \vec{r}} \tag{17}$$

La fonction d'onde de Bloch vérifie alors

$$u_{i,k}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \tag{18}$$

La somme s'étend sur tous les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque. Chaque fonction d'onde électronique $\phi_i(\vec{r})$ peut alors s'écrire comme :

$$\phi_{i,k}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+\vec{G}} \cdot e^{i(k+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \tag{19}$$

Le problème, qui consistait à calculer un nombre infini de fonctions d'onde monoélectroniques revient par application du théorème de Bloch à calculer un nombre fini de fonctions d'onde pour un nombre infini de points k. Cependant, $\phi_{i,k}(\vec{r})$ étant continue, on peut montrer que les fonctions d'onde associées à deux points k très proches l'un de l'autre sont quasiment identiques. Le calcul se fera donc à un nombre fini de points k qui représenteront l'ensemble de la zone de Brillouin. Cet ensemble de points k doit être suffisamment dense

pour représenter correctement la première zone de Brillouin. L'erreur due au caractère discret du calcul peut être évaluée systématiquement en utilisant des grilles de points plus denses. En pratique, il faudra vérifier la convergence de l'énergie obtenue avec le nombre de points k sur lequel on évalue la fonction d'onde.

La forme générale de l'équation 17 montre clairement que la base la plus appropriée pour résoudre les équations de Kohn-Sham pour un système périodique est une base d'ondes planes.¹⁶ Il faut diagonaliser la matrice associée à l'hamiltonien de Kohn-Sham à chaque point k dans la base choisie. En principe, il faudrait utiliser une base infinie, mais les coefficients $c_{i,k+G}$ associés aux ondes planes de grande énergie cinétique sont nettement plus faibles que ceux associés aux ondes planes de faible énergie cinétique. En pratique, on travaille donc avec une base tronquée à partir d'une énergie cinétique donnée (« Energie de cut-off ») de façon à ce que la matrice à diagonaliser ne soit pas infinie.

Même en utilisant toutes ces propriétés, la taille des matrices reste trop importante pour permettre une diagonalisation simple. Des techniques alternatives de résolution ont donc été développées pour résoudre les équations aux valeurs propres associées à des systèmes de grande dimension. Des exposés très complets de ces méthodes de résolution sont disponibles dans la littérature^{17,18} et dépassent le cadre de cette introduction.

4. Pseudopotentiels

Il est bien connu que les propriétés physiques des solides, des atomes ou des molécules dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons de cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudopotentiel. L'espace est ainsi séparé en deux régions. Dans le voisinage direct des atomes, pour un rayon inférieur au rayon de cœur (r_c), les pseudo-fonctions d'onde sont seulement approximatives.

Au delà de r_c , les pseudo-fonctions d'onde ont toutes les propriétés de la fonction d'onde exacte (voir figure 2). Cette méthode permet d'une part de diminuer le nombre d'électrons pris en compte explicitement dans le calcul : les fonctions d'onde des électrons de cœur ne seront pas calculées et seule leur influence sur les fonctions des électrons de valence sera prise en compte (effet d'écran). Elle permet également d'éliminer la partie de la fonction d'onde des électrons de valence qui décrit le comportement des électrons dans le voisinage direct du noyau. Dans les calculs, les fonctions d'onde des électrons de valence doivent être orthogonales aux fonctions d'onde des électrons de cœur ; cela engendre des oscillations dans la région proche des noyaux. Une description exacte de ces oscillations impliquerait l'utilisation d'une base d'ondes planes très étendue.

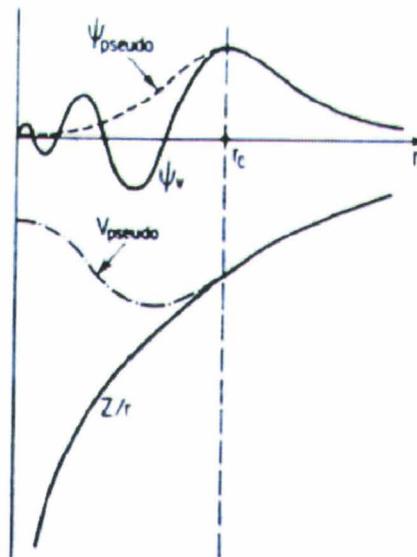


Figure 1 : Illustration schématique du potentiel « tout électron » (ligne continue) et du pseudopotentiel (pointillés) ainsi que des fonctions d'onde correspondantes. D'après [19].

Un pseudo-potential est principalement caractérisé par les trois points suivants :

- La dureté : un pseudo-potential dur nécessite à une grande base pour développer correctement la fonction d'onde.

- La précision : la pseudo-densité de charge doit reproduire la densité de manière la plus précise possible à l'extérieur du rayon de cœur.
- La transférabilité : un pseudo-potentiel correspond à une configuration électronique donnée ; la transférabilité correspond à la précision avec laquelle il reproduit les fonctions d'onde pour d'autres configurations (degré d'oxydation, coordination..).

Pour les calculs périodiques ab-initio, deux méthodes sont à disposition dans le logiciel VASP : la méthode des pseudopotentiels ultra-mous (ultra-soft pseudopotentials: US-PP) et l'approche PAW (projected augmented wave).²⁰ La méthode des pseudopotentiels ultra-mous de Vanderbilt²¹ permet de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaire à la description du système par rapport aux pseudopotentiels plus classiques (type Trouiller, Martins²²). Cela signifie que l'énergie de « cutoff » (E_{cut}) est sensiblement diminuée.

Nous avons choisi pour nos calculs la méthode des ondes planes augmentées par des projecteurs (PAW, Projector Augmented Waves) de Blöchl²³. Cette méthode relie une fonction d'onde tous électrons Ψ^{AE} à une pseudo-fonction de valence Ψ_v^{PS} par une transformation linéaire :

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi_v^{PS}\rangle + \sum_i c_i (|\psi_i^{AE}\rangle - |\psi_i^{PS}\rangle) \quad (20)$$

où les ψ_i sont des fonctions locales définies sur une région centrée sur les noyaux des atomes appelées sphères augmentées; l'indice de la somme regroupe les nombres quantiques n, l, m . En exploitant le fait que la fonction Ψ_v^{PS} peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions locales ψ_i^{PS} , on peut construire un opérateur p_i tel que :

$$\Psi_v^{PS} = \sum_i c_i \psi_i^{PS}$$

$$\langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle = c_i \tag{21}$$

L'équation précédente permet d'écrire l'équation 20 sous la forme suivante :

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi_v^{PS}\rangle - \sum_i |\Psi_i^{PS}\rangle \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle + \sum_i |\psi_i^{AE}\rangle \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle \tag{22}$$

La Figure 2 montre l'interprétation physique de l'équation 22.

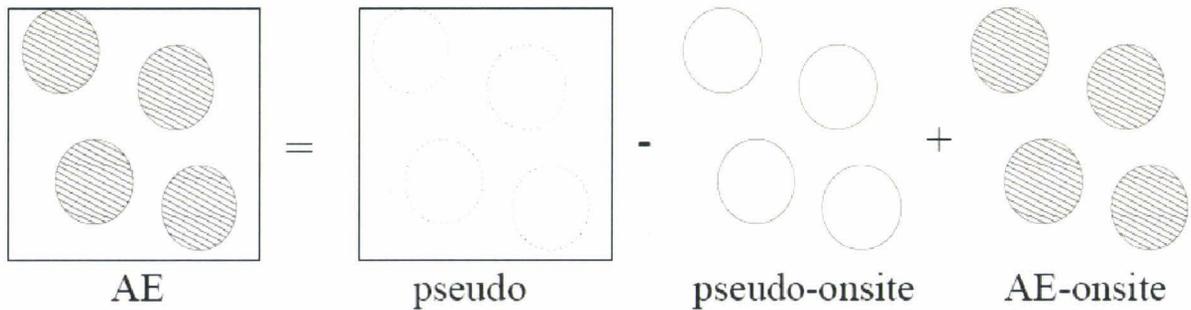


Figure 2 : Interprétation physique des pseudopotentiels PAW

<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

Les pseudopotentiels PAW présentent plusieurs avantages : ils gardent la forme de la fonction de tout électron, ils donnent de meilleurs résultats pour des cas considérés comme difficiles pour les pseudopotentiels (métaux de transition, alcalino-terreux,...) et ils sont plus faciles à construire que d'autres pseudopotentiels comme, par exemple, les pseudopotentiels ultra-mous.

5. Positions des ions

5.1. Optimisation de la géométrie

Jusqu'à ce stade de l'étude, les coordonnées des atomes ont été considérées comme des paramètres invariants dans les équations à résoudre. On calcule donc une énergie pour une position donnée des noyaux. Une fois cette énergie déterminée, les forces s'appliquant sur les différents atomes sont calculées (23). Le théorème d'Hellman-Feynman stipule que la densité électronique peut être maintenue constante quand on évalue les forces s'appliquant sur les différents noyaux. Cette propriété permet de calculer relativement simplement les forces agissant sur les ions. Une fois ces forces déterminées, les atomes sont alors déplacés dans une seconde géométrie 'test' et les équations de Kohn-Sham sont résolues à nouveau. Le programme optimise ainsi la configuration ionique par ajustement successif. A chaque étape la configuration suivante est déterminée en utilisant simultanément les forces d'Hellman-Feynman et la géométrie du système obtenue aux cycles précédents. Ce schéma est répété jusqu'à l'obtention de la géométrie minimisant l'énergie.

$$F_i = \frac{dE(R_i, \varphi_i)}{dR_i} = \frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (23)$$

Différents algorithmes permettent de déterminer la nouvelle géométrie à partir des forces s'appliquant sur les ions dans une géométrie donnée. Le plus simple est celui de la plus grande pente où le déplacement s'effectue dans la direction des forces. Cette méthode trouve toujours un minimum, mais elle peut être assez longue. Les algorithmes du type gradient conjugué permettent en général une accélération de la convergence en utilisant les forces déterminées pour les géométries précédentes. C'est cet algorithme qui sera utilisé dans la plupart du temps. Ces deux algorithmes minimisent l'énergie du système en utilisant les gradients. Ils ne sont donc utiles que pour trouver une géométrie d'équilibre du système.

5.2. Recherche des états de transition : la *Nudge elastic band method (NEB)*

La détermination des états de transition permet de rendre compte de l'aspect cinétique d'une réaction chimique par le calcul de l'énergie d'activation d'une réaction élémentaire, paramètre caractéristique de la vitesse de cette réaction. La méthode de recherche des états de transition utilisée s'appelle en anglais *Nudge Elastic Band Method* (noté *NEB* par la suite).^{24,25,26,27} Elle a été introduite par Jonsson, Mills et Jacobson dans les années 1990. Elle consiste à construire une suite d'images du système par interpolation (appelées configurations intermédiaires), permettant de passer de la configuration initiale à la configuration finale. Ce nombre d'images est généralement compris entre 4 et 20. Pour chaque image, les forces s'exerçant sur les atomes sont calculées. Cependant la relaxation de la géométrie se fera non pas avec les forces réelles mais avec leurs composantes orthogonales à la trajectoire. Des forces de rappel sont établies entre les configurations intermédiaires de façon à maintenir les images suffisamment écartées produisant ainsi une espèce de ruban élastique (*elastic band*). Cette méthode donne de bons résultats et a déjà été utilisée de nombreuses fois pour trouver des chemins d'énergie minimale joignant des réactifs à des produits. Il existe néanmoins un inconvénient à la méthode telle qu'elle vient d'être décrite. La contrainte imposée par les forces de rappel fait qu'aucune configuration intermédiaire n'a de chance de se trouver à la position du col (c'est-à-dire ayant la géométrie et l'énergie de l'état de transition recherché) et celui-ci se résume alors à une interpolation entre les deux configurations intermédiaires proches du col. Pour obtenir une image à la position d'énergie maximale sur le chemin réactionnel, l'algorithme NEB original est modifié de manière à ce que l'image d'énergie maximale suive la partie perpendiculaire et remonte la partie parallèle à la trajectoire : c'est l'algorithme Climbing Image NEB.²⁸

6. Calcul des fréquences de vibration

Dans l'approximation harmonique, les fréquences de vibration sont calculées à l'aide des constantes de force k qui sont obtenues en calculant le dérivé seconde de l'énergie par rapport aux positions atomiques. La matrice hessienne est calculée à l'aide de l'approche des différences finies : chaque atome est déplacé, dans les directions positives et négatives, dans les trois directions de l'espace autour de la position d'équilibre. Les forces obtenues pour chacune de ces géométries permettent de construire une matrice hessienne qui est diagonalisée pour obtenir les constantes de forces et les modes normaux de vibration. La qualité du calcul est fortement influencée par la taille du pas de déplacement. Un pas trop petit ne permet pas d'évaluer correctement les forces s'appliquant sur les atomes alors qu'un pas trop grand invalide l'approximation harmonique. Nous avons choisi un pas de 0,005 Å et traité explicitement tous les degrés de liberté des atomes adsorbés et de leurs voisins de surfaces.

7. Construction des surfaces : la technique des supercellules

La méthode de calcul telle qu'elle vient d'être décrite est adaptée à des solides périodiques dans les trois directions. Elle nécessite des adaptations particulières pour la modélisation des défauts ou des surfaces : c'est la technique des supercellules. Pour décrire une surface, un feuillet bidimensionnel est placé dans une cellule de suffisamment grande taille pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre le feuillet considéré et celui de la cellule voisine. La surface est représentée par une tranche ou *slab* d'une épaisseur suffisante pour que les propriétés du système soient proches de celle du solide massif. Chaque feuillet est divisé en deux zones : la première zone, modélise la partie du *slab* ne subissant pas l'influence de la création d'une surface à partir du solide massif (*bulk*), les positions

atomiques sont fixées; la deuxième zone comprend les couches d'atomes subissant cette influence engendrée par la création d'une interface solide-vide, les positions atomiques sont donc optimisées (voir figure 3). Il est donc primordial de déterminer le nombre de couches minimal par feuillet afin de réduire le temps de calcul mais permettant une description 'précise' des propriétés structurales et électroniques.

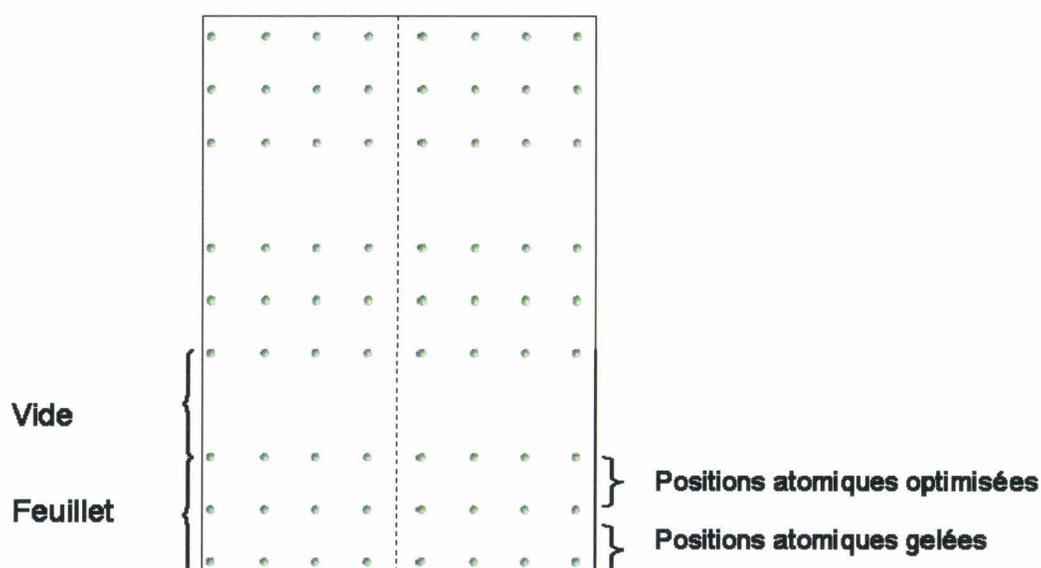


Fig. 3 : Schéma d'un système périodique 3D utilisé par VASP.

8. Conclusion

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail a été effectué en utilisant le code VASP^{29,30,31} (Vienna Ab initio Simulation Package). Ce programme est basé sur les principes qui viennent d'être présentés et permet une résolution extrêmement rapide de l'équation de Schrödinger associée à un grand nombre d'atomes. Ce code est tout à fait adapté pour modéliser convenablement les surfaces des catalyseurs hétérogènes et ainsi d'étudier l'adsorption et la réactivité des molécules. Il est de plus distribué avec une bibliothèque de pseudopotentiels (ultramoux et PAW) couvrant tout le tableau périodique.

Bibliographie

- [1] Farvacque, J.L. *Théorie électronique des solides*, USTL, **2001**
- [2] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry*, Macmillian, New York, **1982**
- [3] Raghavachari, K. ; Anderson, B. J. *J. Phys. Chem.* **1999**, 100, 12960.
- [4] Kohn, W. ; Becke, A. D. ; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12980.
- [5] Hohenberg, P. ; Khon, W. *Phs. Rev. B.* **1964**, 136, 864.
- [6] Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [7] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B.* **1990**, 41, 7892.
- [8] Perdew, J. P. ; Zunger, A. *Phys. Rev. B.* **1981**, 23, 5048.
- [9] Vosko, S. H. ; Wilk, L. ; Nussair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [10] Chermette, H. *L'Act. Chim.* **1996**, 7, 1.
- [11] Johnson, B. G. ; Gill, P. M. W. ; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5612.
- [12] Perdew, J. P. ; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1992**, 45, 13244.
- [13] Perdew, J. P. ; Chevary, J. ; Vosko, S. H. ; Jackson, K. A. ; Pederson, M. R. ; Singh, D. J. ; Fiolhais, C. *Phys, Rev B.* **1992**, 46, 6671
- [14] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9173.
- [15] Kittel, C. *Physique de l'état solide* ; Dunod **1998**.
- [16] Remler, D. K. ; Madden, P. A. *Mol. Phys.* **1990**, 70, 921.
- [17] Kresse, G. ; Furthmüller, J. *Comput. Mat. Sci.* **1996**, 6, 15.
- [18] Payne, M. C. ; Teter, M. P. ; Allan, D. C. ; Arias, T. A. ; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 1045.
- [19] Hamman, D. R. ; Schlüter, M. ; Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 1494.
- [20] Kresse. G, Joubert, D, *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 1758.
- [21] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B,* **1990**, 41, 7892.
- [22] Troullier, N. Martins, J. L. *Phys. Rev. B.* **1991**, 43, 1993.

- [23] Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B.* **1994**, 50, 17953.
- [24] Mills, G. ; Jonsson, H.; Schenter, G. K. *Surf. Sci.* **1995**, 324, 305.
- [25] Mills, G.; Jonsson, H.; *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 1124.
- [26] Jonsson, H. ; Mills, G.; Jacobsen, K. W. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, 385, World Scientific, Singapore, **1998**.
- [27] Henkelman, G.; Jonsson, H. Uberuaga, B. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9901.
- [28] Henkelman, G. ; Jonsson, H.; *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9978.
- [29] Kresse, G. ; Hafner, J. *Phys. Rev. B.* **1993**, 48, 13115.
- [30] Kresse, G. ; Hafner, J. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1994**, 6, 8245.
- [31] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B.* **1996**, 54, 11196.

Chapitre III

Adsorption d'oxyde de molybdène sur l'oxyde de titane

CHAPITRE III : Adsorption d'oxyde de molybdène sur l'oxyde de titane

1. Introduction	75
2. Adsorption d'espèces monomériques d'oxyde de molybdène sur les surfaces de TiO₂	76
2.1. Adsorption sur les surfaces nues de TiO₂-anatase	76
2.1.1 Adsorption sur la surface (101)	78
2.1.2 Adsorption sur la surface (001)	80
2.2. Hydratation des surfaces de TiO₂-anatase nues	82
2.2.1 Hydratation de la surface (101)	83
2.2.2 Hydratation de la surface (001)	84
2.2.3 Prise en compte du potentiel chimique de la phase gazeuse	86
2.2.3.1 Surface (101)	87
2.2.3.2 Surface (001)	89
2.3. Hydratation des surfaces d'anatase en présence de MoO₃ monomérique	90
2.3.1. Hydratation de la surface (101) en présence des entités MoO ₃	90
2.3.2. Hydratation de la surface (001) en présence des entités MoO ₃	94
2.3.3. Prise en compte du potentiel chimique de la phase gazeuse	98
2.3.3.1 Surface (101)	99
2.3.3.2 Surface (001)	100
2.4 Discussion et comparaison avec les données expérimentales	101
3. Adsorption d'espèces dimériques d'oxyde de molybdène sur les surfaces de TiO₂	103
3.1. Adsorption sur les surfaces nues de TiO₂-anatase	103
3.1.1 Adsorption sur la surface (101)	104
3.1.2 Adsorption sur la surface (001)	107
3.2. Discussion et comparaison avec les données expérimentales	108
4. Conclusion	109
Bibliographie	111

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la nature exacte des agrégats monomériques isolés et dimériques, de formule générale Mo_xO_{3x} , déposés sur l'oxyde de titane dans des conditions ambiantes et/ou dans des conditions déshydratantes. Dans ce travail, la phase de TiO_2 utilisée est l'anatase, représentée par les surfaces (101) et (001). Du point de vue théorique, cette phase a été moins étudiée que le rutile bien qu'elle présente des propriétés catalytiques intéressantes. Les surfaces peuvent être hydratées par l'eau atmosphérique, et nous devons prendre en compte cette hydratation en fonction de la température afin de déterminer l'état de surface des particules d'anatase et des espèces supportées.

Dans une première partie, nous étudierons l'adsorption d'entités d'oxyde de molybdène monomériques isolées sur les surfaces (101) et (001) nues. La deuxième partie est consacrée à la présentation de l'approche envisagée pour l'étude de l'hydratation des surfaces, ainsi que les résultats obtenus. Nous étudierons la stabilité des surfaces en fonction de la température en tenant compte du potentiel chimique de l'eau dans la phase gazeuse. La troisième partie présente les effets de l'hydratation des surfaces (101) et (001) sur l'oxyde de molybdène monomérique isolé. Enfin dans la quatrième partie, nous nous déterminerons les géométries d'adsorption d'espèces dimériques sur les surfaces (101) et (001) les plus stables. Pour confirmer nos résultats, nous allons comparer les fréquences de vibration calculées pour les structures stables aux données obtenues en spectroscopie Raman in situ.

2. Adsorption d'espèces monomériques d'oxyde de molybdène sur les surfaces de TiO₂

2.1. Adsorption sur les surfaces nues de TiO₂-anatase

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'interaction entre la phase active (oxyde de molybdène : Mo_xO_{3x}) et le support (oxyde de titane : TiO₂-anatase), nous essayerons de déterminer dans un premier temps les faces exposées par le support. Plusieurs études théoriques ont suggéré que les surfaces les plus stables de l'anatase sont les surfaces (101) (001) et (100). Arrouvel et al.¹ et Lazzeri et al.² ont montré que l'ordre de stabilité de ces surfaces est (001) < (100) < (101). Ces auteurs ont trouvé que la morphologie des cristallites d'anatase est pratiquement octaédrique et que la surface (101) est exposée majoritairement. L'étude de l'évolution de la morphologie en fonction des conditions expérimentales a montré que la surface (001) peut représenter en 1 et 10 % de la surface totale en fonction de la température et de la pression partielle en eau. Dans ce travail nous avons utilisé, pour l'étude de l'adsorption d'espèces monomériques (MoO₃) et/ou de molécules d'eau, une cellule de taille 2x2 pour la surface (001) (voir Figure 1) et une cellule 1x2 pour la surface (101) (voir Figure 2). Ces modèles sont constitués de six motifs TiO₂ pour la surface (101) et de cinq motifs TiO₂ pour la surface (001). Le calcul des énergies de surface après optimisation des géométries (voir Tableau 1) a montré que la stabilité des surfaces augmente selon l'ordre suivant : (001) < (101). Notre calcul est en bon accord avec les résultats obtenus par Arrouvel et al.¹ et Lazzeri et al.² Les atomes d'oxygène de ces deux surfaces peuvent être bicoordinés (O_{2c}) ou tricoordinés (O_{3c}), et les atomes de titane, pentacoordinés (Ti_{5c}) ou hexacoordinés (Ti_{6c}) (voir figures 1 et 2).

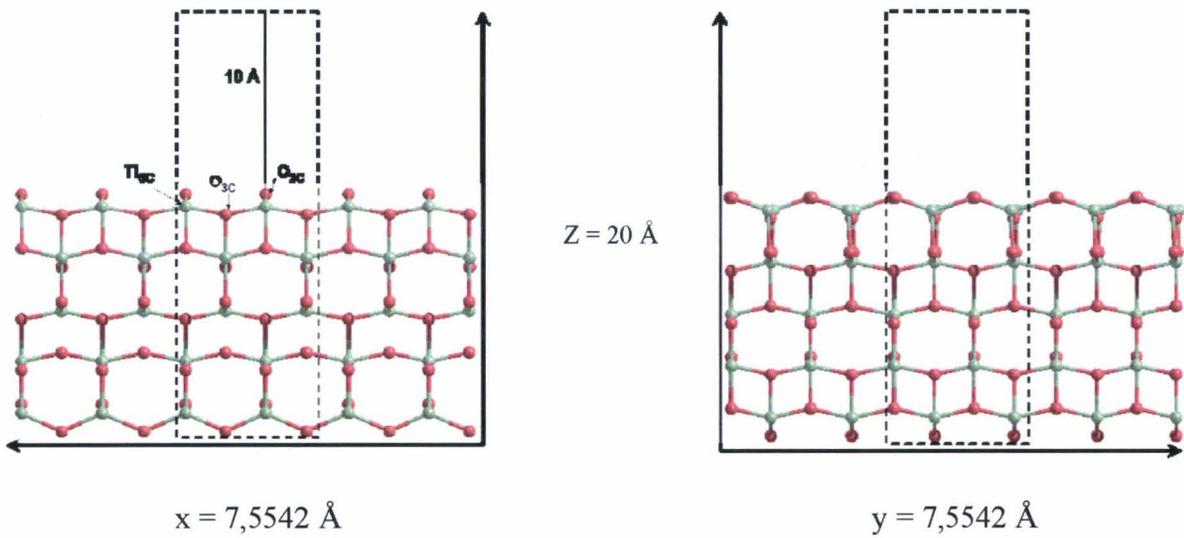


Figure 1 : Modèle à 5 motifs TiO_2 de la surface (001). La cellule de travail est représentée par les lignes pointillées. Les atomes de Ti sont en vert et les atomes d'O sont en rouge. Cette convention sera utilisée dans toutes les figures.

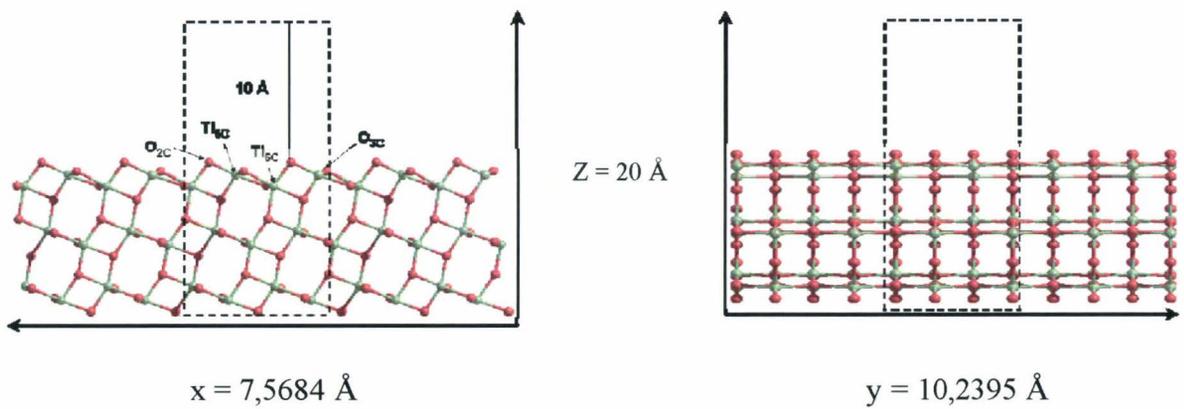


Figure 2 : Modèle à 6 motifs TiO_2 de la surface (101).

<i>Surface</i>	<i>hkl</i>	
	001	101
<i>Nombre d'atomes</i>	60	72
<i>Nombre de motifs TiO₂</i>	5	6
<i>Points k</i>	331	311
<i>Taille de la cellule</i>	$2\vec{a} \times 2\vec{b}$	$\vec{u} \times 2\vec{b}$
<i>Aire (Å²)</i>	57,03	77,49
<i>E non relaxée (J/m²)</i>	1,39	1,15
<i>E relaxée (J/m²)</i>	1,14	0,54

Tableau 1 : Paramètres et énergies des supercellules relatives aux surfaces (101) et (001).

(nb : $\vec{u} = \vec{a} + \vec{c}$).

Dans le cas d'adsorption d'espèces dimériques (Mo₂O₆) sur les surfaces nous avons utilisé une cellule de taille 3x3 pour la surface (001) et une cellule 1x3 pour la surface (101). Pour cette partie de l'étude comme pour les suivantes, nous avons utilisé le pseudopotentiel PAW comportant 10 électrons de valence pour l'atome de titane, 6 électrons de valence pour l'atome d'oxygène et 12 électrons de valence pour l'atome de molybdène comme proposé par les auteurs de VASP. Tous ces calculs sont effectués en utilisant une énergie de cut-off de 400 eV.

2.1.1 Adsorption sur la surface (101)

Deux structures stables ont été trouvées pour l'adsorption d'espèces monomériques MoO₃ isolées sur la surface (101) (Figure 3). L'énergie d'interaction entre MoO₃ et la surface d'oxyde de titane est évaluée en prenant comme référence MoO₃ massique calculée avec VASP avec les mêmes paramètres de calcul. L'énergie d'adsorption est définie par l'équation suivante :

$$E_{ads} = E(MoO_3) + E(Surface) - E(MoO_3 - Surface) \quad (1)$$

Une valeur positive correspond à une adsorption exothermique et négative à une adsorption endothermique.

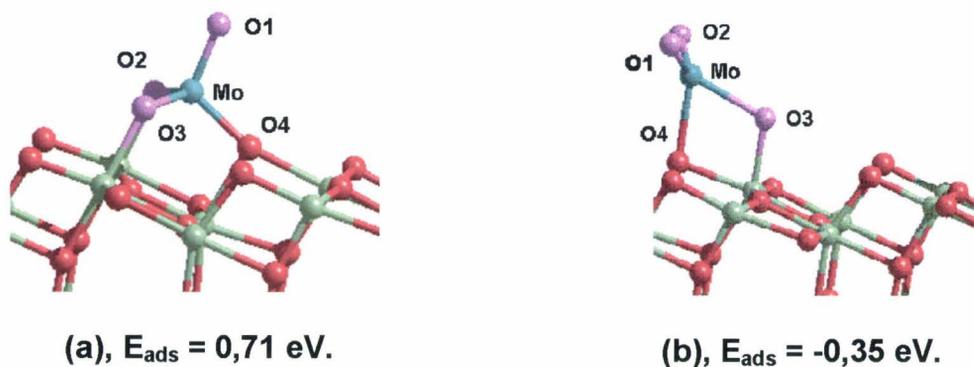


Figure 3 : Structures et énergies d'adsorption d'espèces monomériques MoO_3 isolées sur la surface (101) d'anatase. En bleu : Mo ; en violet : O (MoO_3).

Dans les deux structures le molybdène se trouve dans un environnement tétraédrique distordu. Dans la géométrie la plus stable (structure 3a), les espèces monomériques possèdent une liaison $Mo=O$ terminale et trois liaisons $Mo-O-Ti$. L'énergie d'adsorption de 0,71 eV relative à MoO_3 massique montre clairement qu'une unité de MoO_3 est stabilisée par adsorption sur TiO_2 . Nos résultats sont en bon accord avec les études expérimentales qui ont montré que les mélanges mécaniques de MoO_3 et TiO_2 chauffés à 720 K donnent des oxydes de molybdène supportés.^{3,4,5} La longueur de la double liaison $Mo=O1$ dans cette structure est 1,71 Å et le nombre d'onde de la vibration d'élongation de cette double liaison est calculé à 1004 cm^{-1} . Dans la structure 3b le molybdène est lié à la surface d'anatase par deux liaisons $Mo-O-Ti$ et possède deux doubles liaisons ($Mo=O1$ et $Mo=O2$). Les longueurs optimisées de ces deux doubles liaisons sont similaires (1,72 Å). L'énergie d'adsorption de -0,35 eV montre

que cette structure est beaucoup moins stable que la précédente. Les nombres d'ondes pour les élongations symétrique et antisymétrique sont calculés respectivement à 986 et à 974 cm^{-1} , valeurs montrant l'existence d'un couplage entre les vibrations des deux doubles liaisons. Les longueurs de liaisons optimisées des liaisons molybdène-oxygène dans les deux structures adsorbées sont données dans le Tableau 2.

Surface	Structure	$E_{\text{ads}}/\text{MoO}_3$	Longueurs de liaisons				$\nu_{\text{Mo=O}}$
			Mo-O1	Mo-O2	Mo-O3	Mo-O4	
(101)	Figure 3a	0,71	1,71	1,82	1,82	1,91	1004
	Figure 3b	-0,35	1,72	1,72	1,87	1,93	986/974

Tableau 2 : Energies d'adsorption $E_{\text{ads}}/\text{MoO}_3$ (eV), longueurs de liaisons molybdène-oxygène (Å) et nombres d'onde pour l'élongation de Mo=O (cm^{-1}) calculés pour différentes structures de MoO_3 adsorbées sur la surface (101) d'anatase.

2.1.2 Adsorption sur la surface (001)

Les géométries optimisées de l'adsorption d'entités monomériques isolées (MoO_3)

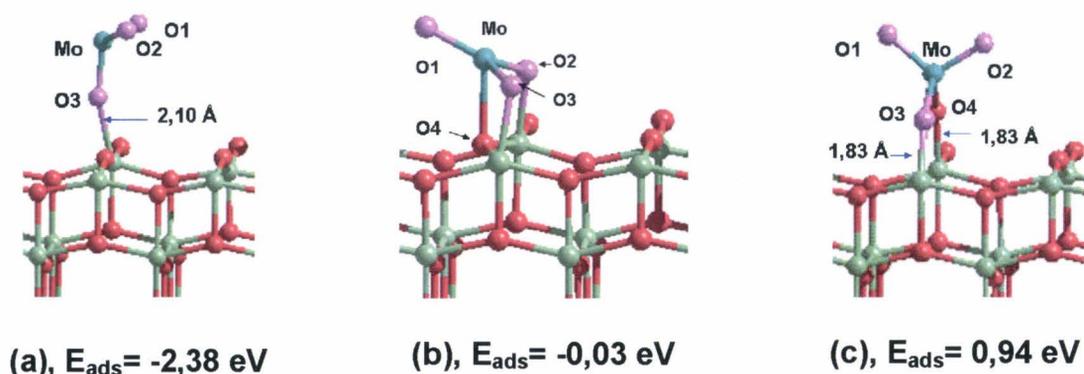


Figure 4 : Structures et énergies d'adsorption d'espèces monomériques MoO_3 sur la surface (001) d'anatase.

déposées sur la surface (001) d'anatase sont présentées sur la Figure 4.

Dans la structure la moins stable (Figure 4a), un seul atome d'oxygène de MoO₃ est lié à un atome de titane pentacoordinné de la surface d'anatase. La distance O-Ti est de 2,10 Å. L'énergie d'adsorption de ce processus endothermique est -2,38 eV, les nombres d'onde des elongations symétrique et antisymétrique de Mo=O sont calculés respectivement à 989 et à 958 cm⁻¹ (voir Tableau 3). Dans la structure 4b, deux atomes d'oxygène de MoO₃ (O2 et O3) sont liés aux deux atomes de titane pentacoordinné de la surface (2,03 Å) et une liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène (O4) de la surface est formée (d(Mo-O4) = 1,85 Å). Cette structure est beaucoup plus stable que la structure 4a (E_{ads} = -0,03 eV) même si l'adsorption reste athermique. Le nombre d'onde de l'elongation de la double liaison Mo=O1 est calculé à 984 cm⁻¹. Le système se stabilise encore de 0,97 eV (E_{ads} = 0,94 eV), quand l'atome d'oxygène (O4) de la surface est déplacé de sa position initiale formant une lacune d'oxygène sur la surface d'anatase (Figure 4c). Cette structure est la plus stable et le molybdène est tétracoordinné. Les deux doubles liaisons (Mo=O1 et Mo=O2) ont la même longueur (1,72 Å), menant à une structure dioxo avec deux vibrations d'elongations dans la région de 1002 cm⁻¹ (symétrique) et 980 cm⁻¹ (antisymétrique).

Surface	Structure	E_{ads}/MoO_3	Longueurs de liaisons				$\nu_{Mo=O}$
			Mo-O1	Mo-O2	Mo-O3	Mo-O4	
	Figure 4a	-2,38	1,72	1,77	1,72	-	989/958
(001)	Figure 4b	-0,03	1,72	1,85	1,83	1,85	984
	Figure 4c	0,94	1,72	1,72	1,89	1,89	1002/980

Tableau 3 : : Energies d'adsorption E_{ads}/MoO_3 (eV), longueurs de liaisons molybdène-oxygène (Å) et nombres d'onde (cm^{-1}) calculés pour différentes structures MoO_3 adsorbées sur la surface (001) d'anatase.

2.2. Hydratation des surfaces de TiO_2 -anatase nues

Dans les conditions ambiantes, les molécules d'eau présentes dans l'air peuvent s'adsorber sur les sites acides de Lewis et sur les sites basiques de la surface. Les modes d'adsorption de l'eau sur les surfaces peuvent être dissociatifs ou non. Les énergies moyennes d'adsorption par molécule d'eau sont calculées en utilisant la formule suivante :

$$E_{ads} = [E(surface) + nE(H_2O) - E(nH_2O - surface)] / nH_2O$$

où n représente le nombre de molécules d'eau adsorbées. Pour la première adsorption (avec une seule molécule d'eau), nous avons effectué une étude exhaustive des différents sites et modes d'adsorption. Nous avons retenu la géométrie la plus favorable énergétiquement pour adsorber une seconde molécule d'eau et ainsi de suite jusqu'à saturation de la surface par une monocouche de molécules d'eau.

Les résultats seront comparés avec les calculs théoriques de Arrouvel et al.¹ et de Vittadini et al.⁶ qui ont montré que les premières molécules d'eau se dissocient sur la surface (001) mais que sur la surface (101) l'adsorption est non-dissociative.

2.2.1 Hydratation de la surface (101)

Les énergies d'adsorption moyennes pour différentes couvertures d'eau sur la surface (101) ainsi que les configurations correspondantes sont représentées dans la Figure 5. Nos calculs montrent que les molécules d'eau sont adsorbées sans dissociation, avec une diminution très faible de l'énergie d'adsorption moyenne (de 0,85 eV à 0,74 eV) en fonction du taux de recouvrement. Dans la structure testée avec une seule molécule d'eau adsorbée sur la surface (101) (Figure 5a) ; les deux hydrogènes (H1 et H2) de la molécule d'eau forment deux liaisons hydrogène avec les oxygènes voisins de la surface d'anatase et le site de titane de la surface devient hexacoordonné. Les structures testées respectivement avec 2, 3 et 4 molécules d'eau (Figure 5b-d) conduisent à une géométrie similaire à celle trouvée pour une seule molécule d'eau. Pour quatre molécules d'eau (Figure 5d), tous les sites de Lewis Ti_{5C} sont saturés. Pour des taux de couverture plus élevés, correspondant respectivement à 5, 6, 7 et 8 molécules d'eau (Figure 5e-h), un autre mode d'adsorption apparaît sur la surface; il s'agit d'adsorption d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les sites d'oxygène de la surface. La saturation est ainsi atteinte pour 8 molécules d'eau (Figure 5h). Les résultats obtenus pour cette surface sont en bon accord avec ceux obtenus par Vittadini et al.⁶ et Arrouvel et al.¹

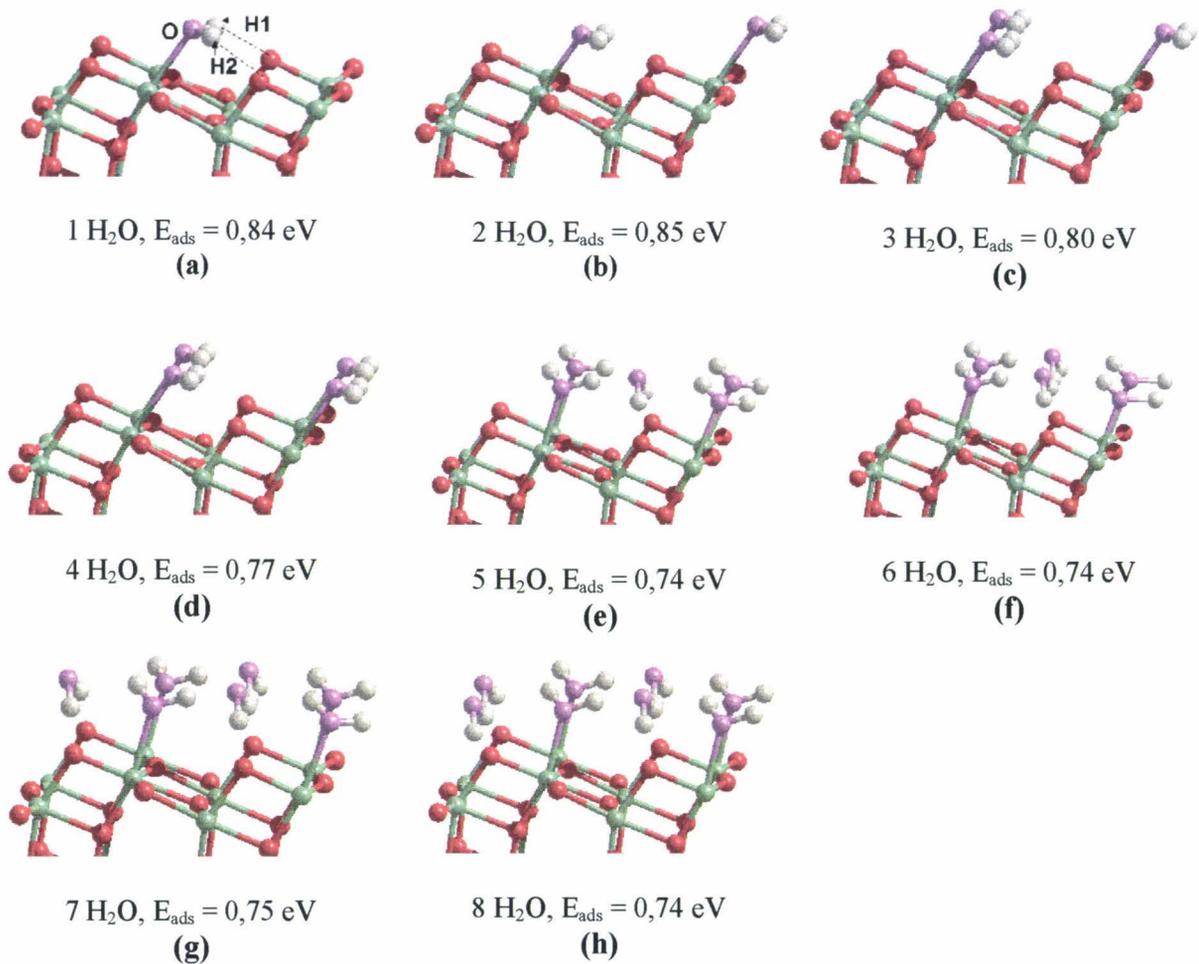


Figure 5 : Structures et énergies d'adsorption de molécules d'eau sur la surface (101) pour différents taux de couverture en eau. La molécule d'eau est représentée en couleur blanche pour l'atome H et violette pour l'atome O.

2.2.2 Hydratation de la surface (001)

Nous avons étudié cette surface pour des taux de couverture en eau s'élevant jusqu'à 4 molécules d'eau, correspondant à une saturation de la surface par une monocouche de molécules d'eau. La Figure 6 représente pour chaque taux la valeur d'énergie moyenne d'adsorption par molécule d'eau ainsi que les configurations correspondantes.

Dans le cas des plus faibles recouvrements, correspondant à une ou deux molécules d'eau, l'adsorption dissociative est la plus stable. La structure de l'état dissocié est

caractérisée par la formation de deux groupes hydroxyles (O1H1 et O2H2) et également par la rupture de la liaison Ti-O1 (Figure 6a). Avec deux molécules d'eau (Figure 6b), tous les sites pentacoordinnés de titane sont saturés et les deux molécules d'eau sont dissociées. Les calculs montrent également la rupture des deux liaisons Ti-O. Au-delà de deux molécules d'eau, les structures mixtes impliquant l'eau dissociée et non dissociée sont les plus stables (voir Figure 6c-d). Les énergies successives d'adsorption d'eau sont 1,35 eV, 1,22 eV, 1,00 eV et 0,90 eV. Ces valeurs sont beaucoup plus fortes que dans le cas de la surface (101). Ces calculs sont en bon accord avec les résultats obtenus par Arrouvel et al.¹ et Vittadini et al.⁶ qui ont trouvé les mêmes états stables.

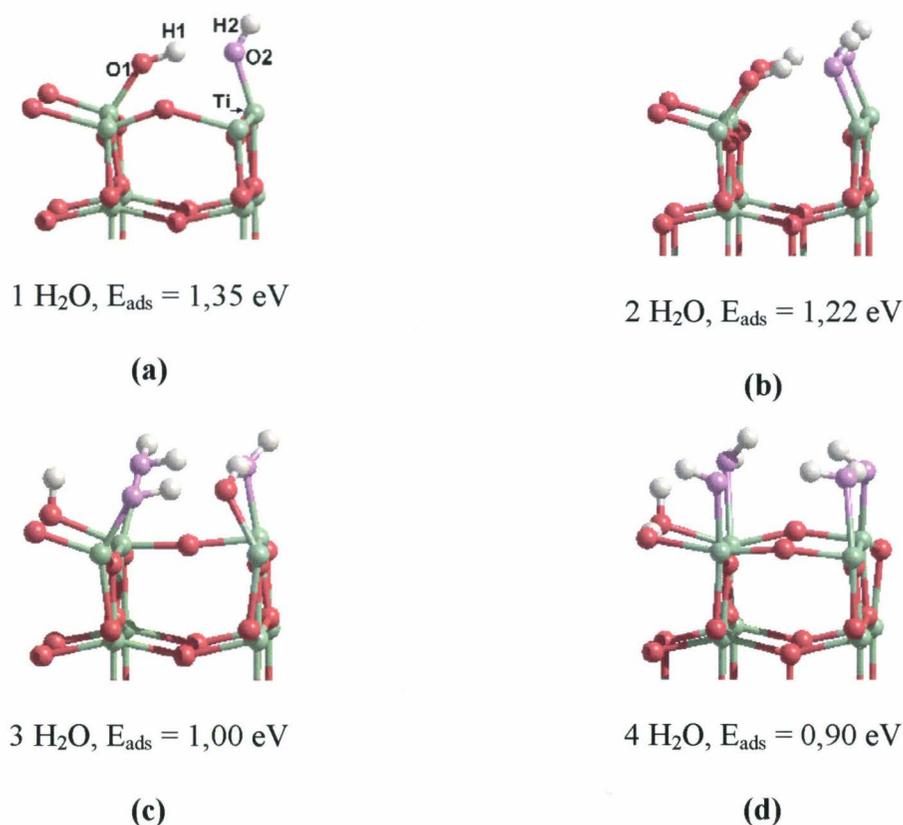


Figure 6 : Structures et énergies d'adsorption de molécules d'eau sur la surface (001) pour différents taux de couverture en eau.

2.2.3 Prise en compte du potentiel chimique de la phase gazeuse

Pour prendre en compte les conditions de la température et de la pression pour l'adsorption de l'eau sur les surfaces, nous avons défini l'énergie libre de la réaction (1) à partir de l'équation (2). Les différentes surfaces seront définies selon le nombre de molécules d'eau adsorbées. Nous avons choisi les surfaces nues comme références pour analyser l'influence du potentiel chimique de la phase gazeuse.



$$\Delta_r G = \mu(nH_2O - \text{Surface}) - \mu(\text{Surface}) - n\mu(H_2O) \quad (2)$$

Dans ce qui suit, nous avons considéré que la différence entre les potentiels chimiques des phases condensées peut être estimée par la différence entre les énergies électroniques. Cette approximation a été largement utilisée^{1,7,8,9} et donne de bons résultats. Il est maintenant possible de simplifier l'équation 2 et d'écrire :

$$\Delta_r G = \Delta E^0 - n\mu(H_2O) \quad (3)$$

où ΔE^0 est la différence entre l'énergie électronique des surfaces considérées calculée à l'aide du logiciel VASP pour chaque stoechiométrie, et $\mu(H_2O)$ est le potentiel chimique de l'eau en phase gazeuse obtenu par l'équation suivante :

$$\mu(H_2O) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P(H_2O)}{P^\circ} \quad (4)$$

μ° contient des termes dépendant de la température qui peuvent être calculés grâce aux formules standard de la thermodynamique statistique¹⁰ en utilisant les fonctions de partitions de la molécule d'eau dans la phase gazeuse.

$$\mu^\circ(T) = E^\circ + E_{ZPE} + H_{vib} + H_{rot} + H_{tr} - T(S_{vib} + S_{rot} + S_{tr}) \quad (5)$$

Dans cette équation nous n'avons pas pris en compte les contributions vibrationnelles ΔE_{ZPE} , ΔH_{vib} , et ΔS_{vib} . Le fait de prendre en compte les degrés de liberté vibrationnels dans les fonctions de partitions de la phase gazeuse et de les négliger pour les molécules adsorbées aurait comme résultat une surestimation de termes de la phase gazeuse dans l'équation 3. En effet, les contributions vibrationnelles sont peu affectées par l'adsorption des molécules. Il est maintenant possible de calculer $\Delta_r G$ pour différentes températures et pressions d'eau, et également de déterminer la stoechiométrie des surfaces stables pour chaque condition expérimentale.

2.2.3.1 Surface (101)

A partir des résultats trouvés dans le paragraphe 2.2.1 nous pouvons maintenant à l'aide de l'équation (3) construire le diagramme présentant l'énergie libre de la réaction de chaque surface en fonction de la température et de la pression. Nous avons choisi une gamme de températures entre 300 et 700 K. La Figure 7 montre l'évolution de $\Delta_r G$ en fonction de la température pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar. Chaque ligne correspond à un taux de recouvrement en eau pour laquelle l'énergie d'adsorption est donnée dans la Figure 5. La structure la plus stable est déterminée à partir de la valeur la plus basse de l'énergie libre de la réaction à une température donnée.

A température ambiante, la structure la plus stable de la surface (101) d'anatase est saturée par une monocouche de molécules d'eau ($8\text{H}_2\text{O}$). Quand la température augmente (entre 345 et 405 K), une seule molécule d'eau reste adsorbée et au dessus de 405 K la surface est complètement déshydratée. Une augmentation de la pression partielle d'eau entraîne logiquement une augmentation la température de déshydratation de la surface. Une étude expérimentale de désorption en température programmée (TPD) menée par Herman et al.¹¹ montre trois pics de désorption de l'eau (entre 160 et 250 K) sur la surface (101) de l'anatase sous vide poussé ($2,6 \cdot 10^{-13}$ bar). Nos calculs indiquent que la déshydratation de la surface (101) a lieu autour de 200 K (à 10^{-13} bar) ce qui reste en accord avec les résultats en TPD. Ces auteurs suggèrent que l'eau doit être non dissociée sur la surface (101) car celle-ci ne présente pas de lacunes en oxygène. Nos résultats sont également similaires à ceux de Arrouvel et al.¹

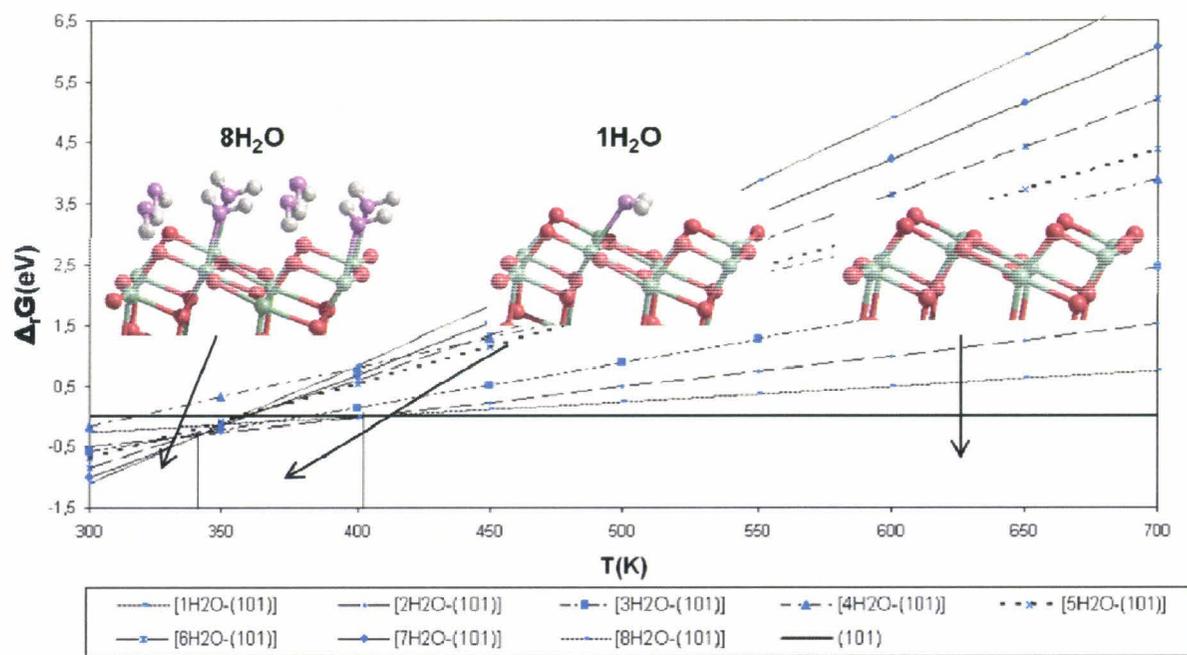


Figure 7 : Diagramme représentant les variations de l'énergie libre de la réaction de la surface (101) en fonction de T pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar. Les configurations correspondantes sont également représentées.

2.2.3.2 Surface (001)

La Figure 8 montre l'évolution de $\Delta_r G$ en fonction de la température pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar. Nous avons obtenu trois domaines de stabilité sur la surface (001). Entre 300 et 500 K la surface la plus stable présente deux molécules d'eau adsorbées. Pour T compris entre 500 et 600 K la couverture diminue à une seule molécule d'eau et au dessus de 600 K la surface (001) est complètement déshydratée.

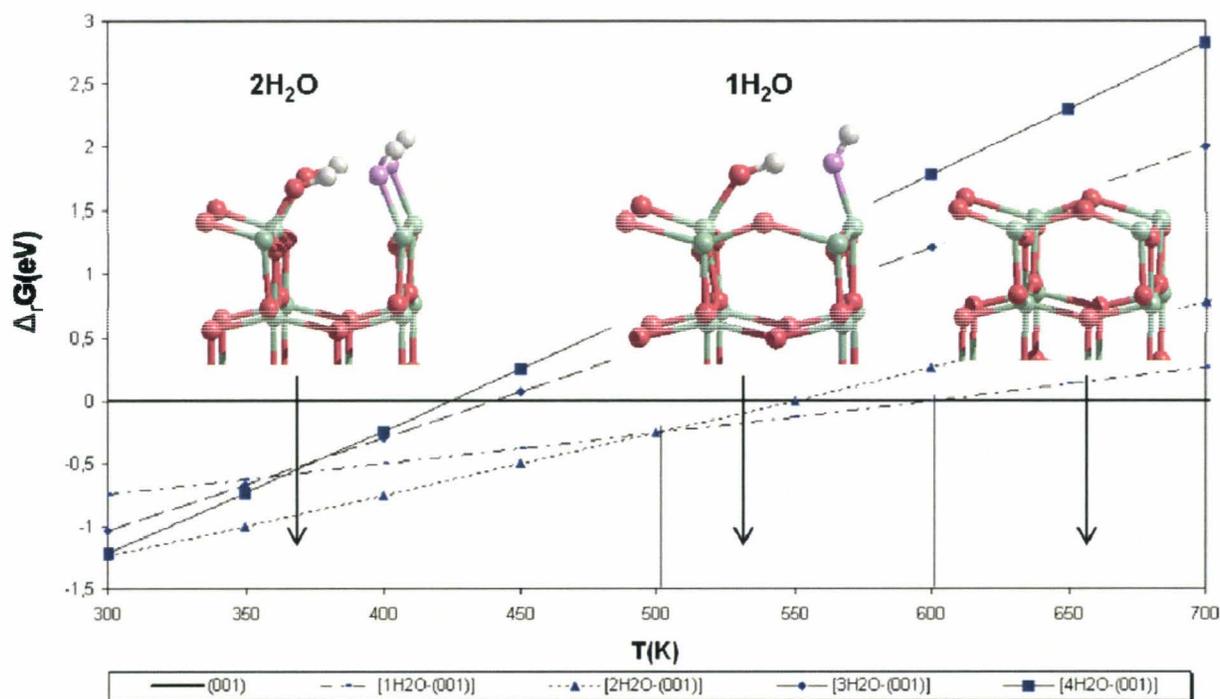


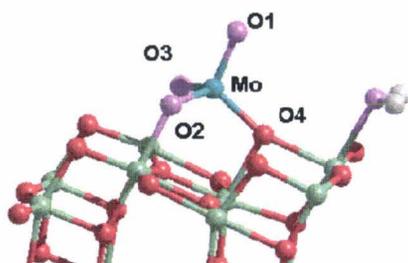
Figure 8 : Diagramme représentant les variations de l'énergie libre de la réaction de la surface (001) en fonction de T pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar. Les configurations correspondantes sont également représentées.

2.3. Hydratation des surfaces d'anatase en présence de MoO₃ monomérique

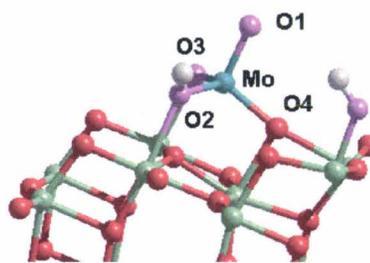
Dans des conditions ambiantes, les oxydes de molybdène de surface sont hydratés soit par des molécules d'eau adsorbées sur la surface du support, soit par l'eau atmosphérique. Il est donc intéressant d'étudier l'influence des molécules d'eau de surface sur les entités MoO₃ supportées. Sur l'espèce la plus stable décrite dans la paragraphe 2.1.1 (Figure 3a), nous avons adsorbé une molécule d'eau. Nous avons testé un grand nombre de configurations et nous avons retenu la plus favorable énergétiquement. A partir de cette surface, nous avons adsorbé une seconde molécule d'eau et ainsi de suite jusqu'à saturation de la surface.

2.3.1. Hydratation de la surface (101) en présence des entités MoO₃

Les géométries d'adsorption optimisées des molécules d'eau sur l'espèce la plus stable trouvée sur la surface (101) sont représentées dans les figures 9, 10 et 11. Toutes les configurations stables obtenues pour les différents taux de recouvrement en eau possèdent une seule double liaison Mo=O.



(a), $E_{\text{ads}} = 0,94 \text{ eV}$



(b), $E_{\text{ads}} = 0,04 \text{ eV}$

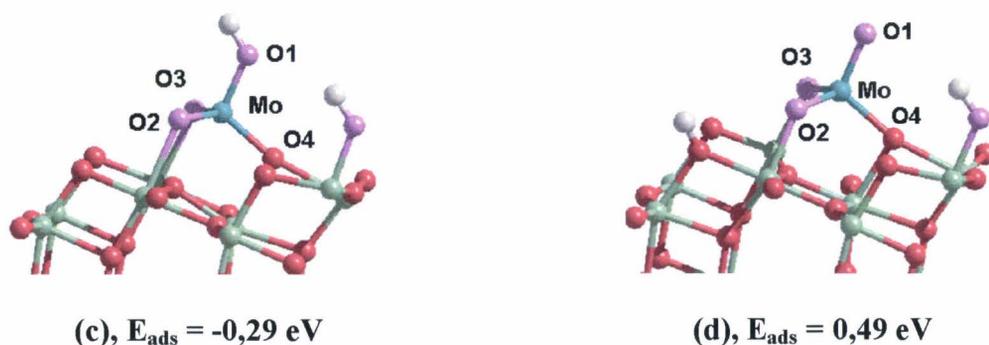


Figure 9 : Structures et énergies d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface d'anatase (101) en présence des entités MoO_3 monomériques.

A faible recouvrement, correspondant à une seule molécule d'eau, les géométries des agrégats d'oxyde de molybdène supporté sont inchangées (Figure 9). La géométrie la plus stable est la configuration sans dissociation (Figure 9a). L'énergie d'adsorption de l'eau pour cette structure est 0,94 eV. Cette valeur est proche de l'énergie d'adsorption de la première molécule sur la surface nue (0,84 eV) ce qui montre que l'effet électronique de l'adsorption de MoO_3 est bien localisé. La longueur de la double liaison $\text{Mo}=\text{O1}$ dans cette structure est 1,71 Å (voir Tableau 4) et le nombre d'onde de la vibration de $\text{Mo}=\text{O1}$ est calculé à 1007 cm^{-1} . Cette valeur est similaire à celle obtenue sur la surface déshydratée (1004 cm^{-1}).

Trois autres géométries impliquant la dissociation de l'eau ont été également testées (Figure 9b-d). L'énergie d'adsorption de l'eau est 0,04 eV quand le proton est lié à l'atome d'oxygène ($\text{Mo}-\text{O2}(\text{H})-\text{Ti}$) en position pontante entre le titane et le molybdène (Figure 9b). D'autre part, l'adsorption est endothermique de -0,29 eV quand le proton est localisé sur l'oxygène de la double liaison $\text{Mo}=\text{O1}$ (Figure 9c). Ces calculs montrent clairement que les atomes d'oxygène pontant sont plus basiques que les terminaux et que l'oxygène lié à l'atome de molybdène est moins basique que celui de la surface de TiO_2 ($E_{\text{ads}} = 0,49 \text{ eV}$, Figure 9d).

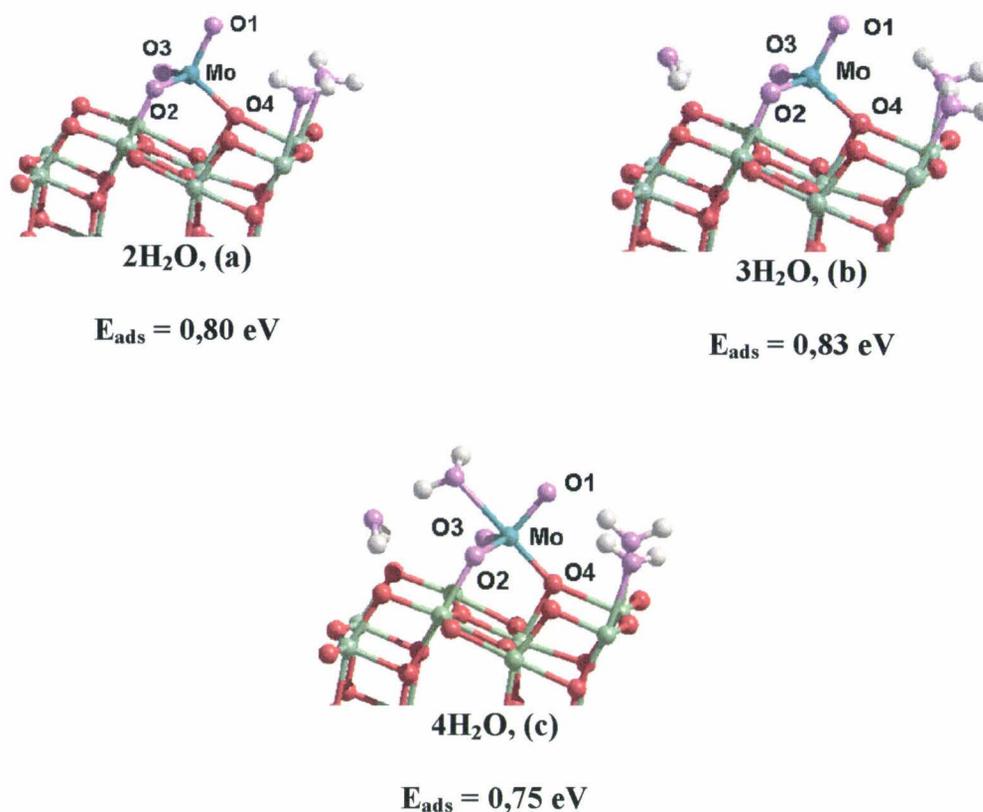


Figure 10 : Structures et énergies d'adsorption de 2 (a), 3 (b) et 4 (c) molécules d'eau sur la surface d'anatase (101) en présence des entités MoO_3 monomériques.

En présence de deux molécules d'eau sur la surface et en présence d'oxyde de molybdène adsorbé (Figure 10a) tous les titanes pentacoordinnés sont saturés. L'énergie d'adsorption de la deuxième molécule dans cette structure ($E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O} = 0,80 \text{ eV}$) est inférieure à celle de la première ($E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O} = 0,94 \text{ eV}$) et le nombre d'onde de la vibration de la double liaison $\text{Mo}=\text{O1}$ a diminué de 23 cm^{-1} ($\nu_{(\text{Mo}=\text{O1})} = 981 \text{ cm}^{-1}$) comparé à celui obtenu pour la structure déshydratée (1004 cm^{-1}). En présence de trois molécules d'eau, nous avons trouvé une structure mixte impliquant deux molécules d'eau adsorbées directement sur les centres de Lewis de titane et une molécule d'eau adsorbée par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface (voir Figure 10b). L'énergie moyenne d'adsorption par molécule d'eau dans cette structure est de $0,83 \text{ eV}$ et le nombre d'onde de la vibration de $\text{Mo}=\text{O1}$ est pratiquement inchangé ($\nu_{(\text{Mo}=\text{O1})} = 980 \text{ cm}^{-1}$). La quatrième molécule d'eau est

adsorbée sur le molybdène (Figure 10c). Ce mode d'adsorption est dû à la saturation complète de la surface : tous les atomes de Ti sont hexacoordonnés et seul un atome d'oxygène de la surface est accessible pour former une liaison hydrogène. L'énergie d'adsorption de la quatrième molécule ($E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O} = 0,75 \text{ eV}$) indiquant que le molybdène est moins acide (au sens de Lewis) que le titane. L'adsorption de l'eau sur l'atome de Mo entraîne une légère augmentation des longueurs de liaisons Mo=O1 et Mo-O2 (+0,02 Å) et diminue le nombre d'onde d'élongation Mo=O1 de 81 cm^{-1} ($\nu_{(\text{Mo}=\text{O}1)} = 923 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à la structure déshydratée (1004 cm^{-1}).



Figure 11 : Structures et énergies d'adsorption de 5 (a) et 6 (b) molécules d'eau sur la surface d'anatase (101) en présence des entités MoO₃ monomériques.

En présence de cinq molécules d'eau (Figure 11a), l'environnement autour de l'atome de molybdène a changé, seulement deux liaisons Mo-O-Ti sont présentes sur la surface, mais la géométrie du molybdène reste tétraédrique. Cette structure est caractérisée également par la présence de deux molécules d'eau adsorbées sans dissociation, deux molécules d'eau adsorbées par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les sites d'oxygène de la surface et une molécule d'eau dissociée formant une liaison Mo-O-H avec l'atome de molybdène et une liaison OH sur la surface d'anatase. L'énergie moyenne d'adsorption de l'eau est 0,70 eV et le nombre d'onde de la double liaison Mo=O1 est calculé à 943 cm^{-1} . Enfin, en présence de six molécules d'eau (Figure 11b), nous avons trouvé le même environnement autour de l'atome

CHAPITRE III Adsorption d'oxyde de molybdène sur l'oxyde de titane

de molybdène, avec une énergie moyenne d'adsorption similaire (0,71 eV) et le nombre d'onde de la double liaison Mo=O1 calculé à 934 cm⁻¹.

$n_{\text{ads H}_2\text{O}}$	Structure	$E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O}$	Longueurs de liaisons		$\nu_{\text{Mo=O1}}$
			Mo-O1	Mo-O2	
1 H ₂ O	Figure 9a	0,94	1,71	1,82	1007
	Figure 9b	0,04	1,71	1,96	-
	Figure 9c	-0,29	1,88	1,76	-
	Figure 9d	0,49	1,71	1,82	-
2 H ₂ O	Figure 10a	0,80	1,72	1,82	981
3 H ₂ O	Figure 10b	0,83	1,72	1,82	980
4 H ₂ O	Figure 10c	0,75	1,74	1,84	923
5 H ₂ O	Figure 11a	0,70	1,74	1,80	943
6 H ₂ O	Figure 11b	0,71	1,74	1,80	934

Tableau 4 : Energies d'adsorption $E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O}$ (eV), longueurs de liaisons molybdène-oxygène (Å) et nombres d'onde (cm⁻¹) calculés pour différentes structures d'hydratation la surface (101) en présence de MoO₃ monomérique.

2.3.2 Hydratation de la surface (001) en présence des entités MoO₃

Plusieurs structures ont été testées pour modéliser l'hydratation de la surface (001) en présence des entités MoO₃. Les figures 12 et 13 montrent les structures modèles après

optimisation de la géométrie. Les longueurs des liaisons, les nombres d'onde des vibrations Mo=O et les énergies d'adsorption calculées sont donnés dans le Tableau 5.

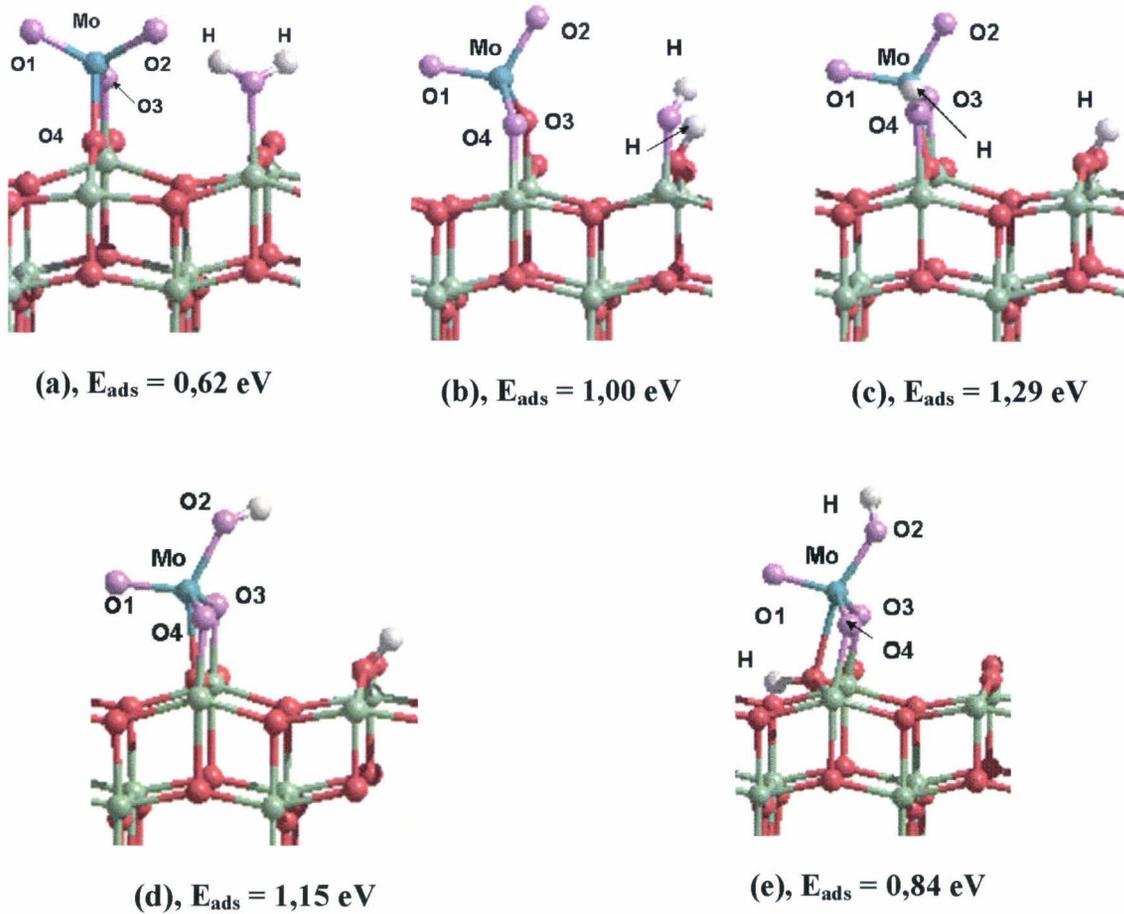


Figure 12 : Structures et énergies d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface d'anatase (001) en présence des entités MoO₃ monomériques.

Différents types de configurations ont été considérés pour l'adsorption de la première molécule d'eau. Les géométries 12a et 12b correspondent respectivement à des adsorptions non-dissociative et dissociative. Dans ces deux structures, la lacune formée par l'adsorption des entités MoO₃ est présente en dessous de l'atome de molybdène. Les énergies d'adsorption valent 0,62 et 1,00 eV respectivement. L'atome de molybdène se trouve dans un environnement tétraédrique, avec la présence de deux doubles liaisons (Mo=O1 et Mo=O2) et

de deux simples liaisons (Mo-O3-Ti et Mo-O4-Ti) sur la surface. L'adsorption dissociative est la plus favorable (Figure 12b), comme dans le cas d'adsorption de molécules d'eau sur la surface (001) nue. Les trois autres géométries d'adsorption (Figure 12c-e), pour lesquelles la lacune sur la surface a été comblée, diffèrent seulement par la position du proton sur la surface. La structure la plus stable est obtenue quand un des protons de la molécule d'eau est lié à l'oxygène de la surface d'anatase, tandis que le deuxième est localisé sur l'oxygène en position pontante entre l'atome de Ti et Mo (Figure 12c). L'énergie d'adsorption de l'eau est 1,29 eV. Pour cette structure, les nombres d'onde pour les elongations symétrique et antisymétrique sont calculés respectivement à 988 et 908 cm^{-1} . L'énergie d'adsorption de l'eau est réduite de 0,14 eV ($E_{\text{ads}} = 1,15$ eV) quand le proton est localisé sur l'oxygène terminal (Figure 12d). La longueur de la liaison Mo=O1 diminue légèrement (-0,02 Å), et le nombre d'onde de vibration associée à cette double liaison passe à 934 cm^{-1} . La dernière structure pour l'adsorption de la première molécule (Figure 12e) est obtenue par le déplacement du proton lié à l'atome d'oxygène de la surface à l'oxygène voisin. L'énergie d'adsorption est 0,84 eV. Cette faible valeur est due à la faiblesse de la liaison entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène de la surface déjà tricoordinné. Les longueurs de liaison optimisées molybdène-oxygène présentes dans ces structures, ainsi que les nombres d'onde de vibration de la liaison Mo=O et les énergies d'adsorption sont reportés dans le Tableau 5.

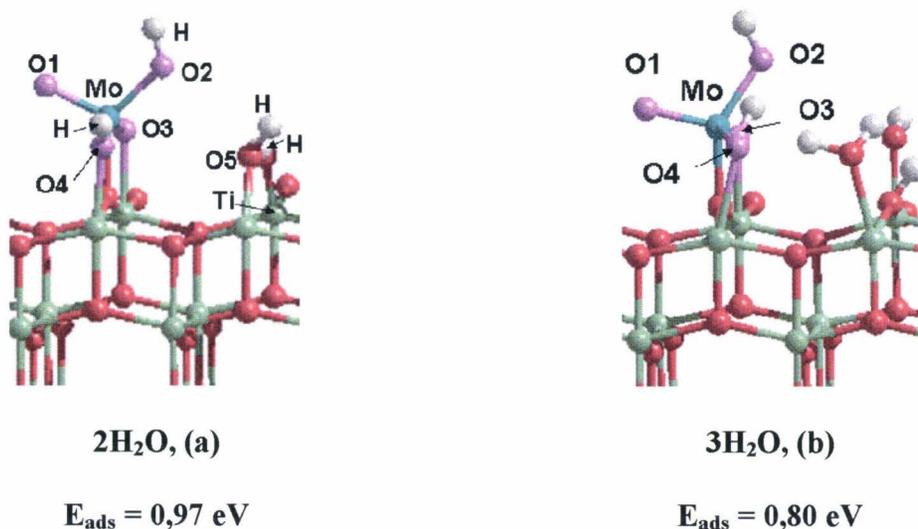


Figure 13 : Structures et énergies d'adsorption de 2 (a) et 3 (b) molécules d'eau sur la surface d'anatase (001) en présence des entités MoO₃ monomériques.

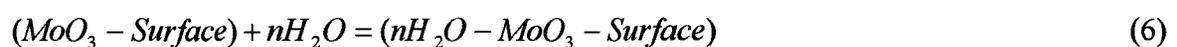
Nous avons également testé deux autres structures avec deux et trois molécules d'eau adsorbées sur la surface (001) en présence d'agrégats MoO₃ monomériques (Figure 13a-b). L'adsorption de la deuxième molécule est également dissociative et conduit à la rupture de la liaison entre l'atome de titane et l'atome d'oxygène (Ti-O5) localisé sur la surface, comme pour la surface sans les espèces MoO₃. L'énergie moyenne d'adsorption de cette deuxième molécule est 0,97 eV, alors que l'adsorption de la troisième molécule n'est seulement que ($E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O} = 0,80$ eV). Cette dernière molécule est adsorbée sans dissociation sur le dernier site de Lewis disponible. Dans ces deux structures, le molybdène est pentacoordiné et la lacune d'oxygène localisée sur la surface d'anatase est comblée.

$n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}$	$E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O}$	Structure	Longueurs de liaisons				$\nu_{\text{Mo-O}}$
			Mo-O1	Mo-O2	Mo-O3	Mo-O4	
	0,62	Figure 12a	1,75	1,75	1,85	1,85	943/916
	1,00	Figure 12b	1,72	1,76	1,86	1,85	997/950
1H ₂ O	1,29	Figure 12c	1,75	1,72	2,09	1,91	988/908
	1,15	Figure 12d	1,73	1,88	1,91	1,89	934
	0,84	Figure 12e	1,71	1,80	1,86	1,84	1001
2H ₂ O	0,97	Figure 13a	1,71	1,89	1,83	2,10	1000
3H ₂ O	0,80	Figure 13b	1,71	1,90	2,07	1,84	943

Tableau 5 : Energies d'adsorption $E_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O}$ (eV), longueurs de liaisons molybdène-oxygène (Å) optimisés et nombres d'onde (cm^{-1}) des différentes structures d'hydratation la surface (001) en présence de MoO₃ monomérique.

2.3.3 Prise en compte du potentiel chimique de la phase gazeuse

Pour comprendre la structure de la surface dans les conditions de l'expérience (à une température T et sous une pression $P(\text{H}_2\text{O})$) nous avons défini l'énergie libre de la réaction (6) à partir de l'équation (7), comme cela a été détaillé précédemment dans le cas des calculs de l'hydratation des surfaces nues.



$$\Delta_r G = \Delta E^0 - n\mu(H_2O) \quad (7)$$



ΔE^0 étant la différence d'énergie électronique entre les produits et les réactifs. Cette énergie est calculée à l'aide du logiciel VASP pour chaque stoechiométrie ; $\mu(H_2O)$ est obtenu par l'équation (5) ainsi qu'il a été mentionné dans la partie 2.2.3.

2.3.3.1 Surface (101)

Le calcul de l'énergie libre de la réaction (6) de l'hydratation de la surface (101) en présence de MoO_3 , en fonction de la température et la pression partielle d'eau (Figure 14), a démontré la présence de quatre domaines de stabilité pour une pression d'eau égale 0,01 bar. A une température inférieure à 300 K la surface présente six molécules d'eau en présence d'espèces monomériques MoO_3 . Pour une température comprise entre 300 et 375 K la surface la plus stable présente trois molécules d'eau. Entre 375 et 440 K seulement une seule molécule d'eau est présente sur la surface et au dessus de 440 K la surface est complètement déshydratée. La présence d'une entité MoO_3 sur la surface (101) augmente la température de déshydratation de 35 K comparée à la surface nue (voir Figure 7).

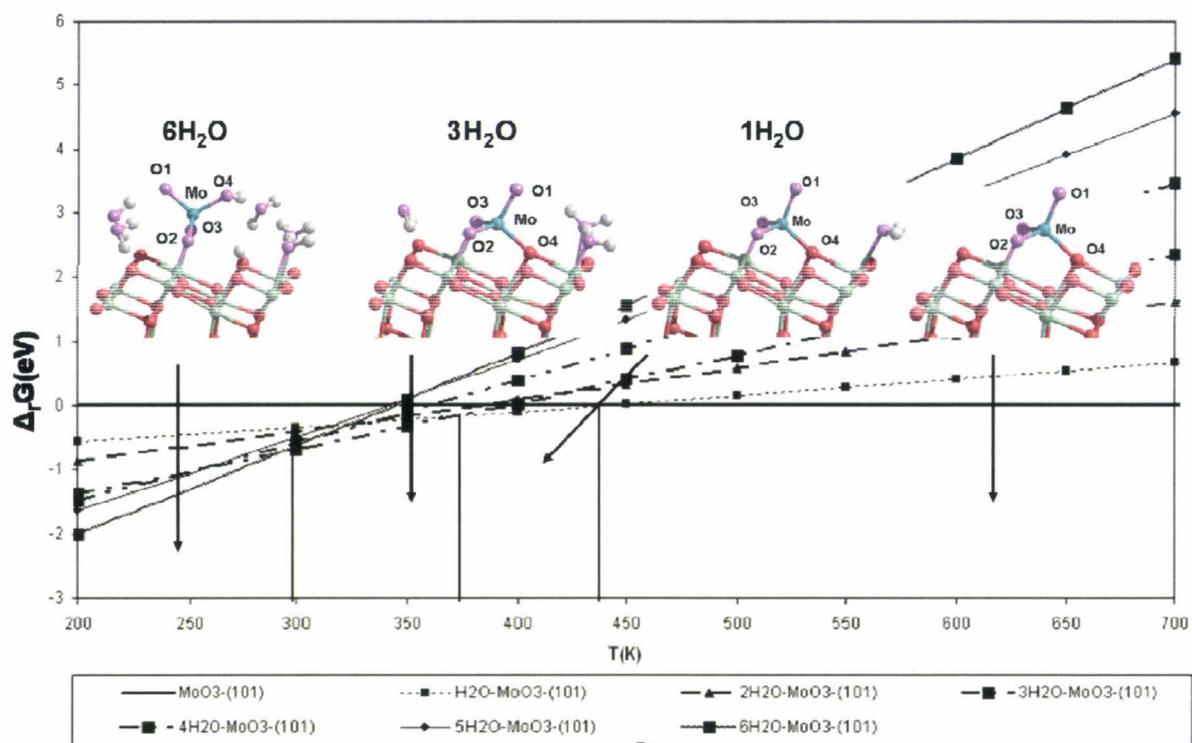


Figure 14 : Diagramme représentant les variations de l'énergie libre de réaction de l'adsorption de H_2O sur la surface (101) en fonction de T pour $P(H_2O) = 0,01$ bar. Les configurations correspondantes sont également représentées.

2.3.3.2 Surface (001)

La Figure 15 montre l'évolution de $\Delta_r G$ en fonction de la température pour une pression partielle d'eau égale 0,01 bar. Dans l'intervalle des températures que nous avons étudié (entre 250 et 650 K), nous avons trouvé trois domaines de stabilité. A basse température ($T < 370$ K) la phase stable présente deux molécules d'eau. Dans l'intervalle intermédiaire de températures ($370 < T < 580$ K), la phase stable est la surface avec seulement une seule molécule d'eau et à température élevée ($T > 580$ K) toutes les molécules d'eau sont désorbées. La présence des espèces MoO_3 sur la surface (001) diminue légèrement (20 K) la température de déshydratation (voir Figure 8).

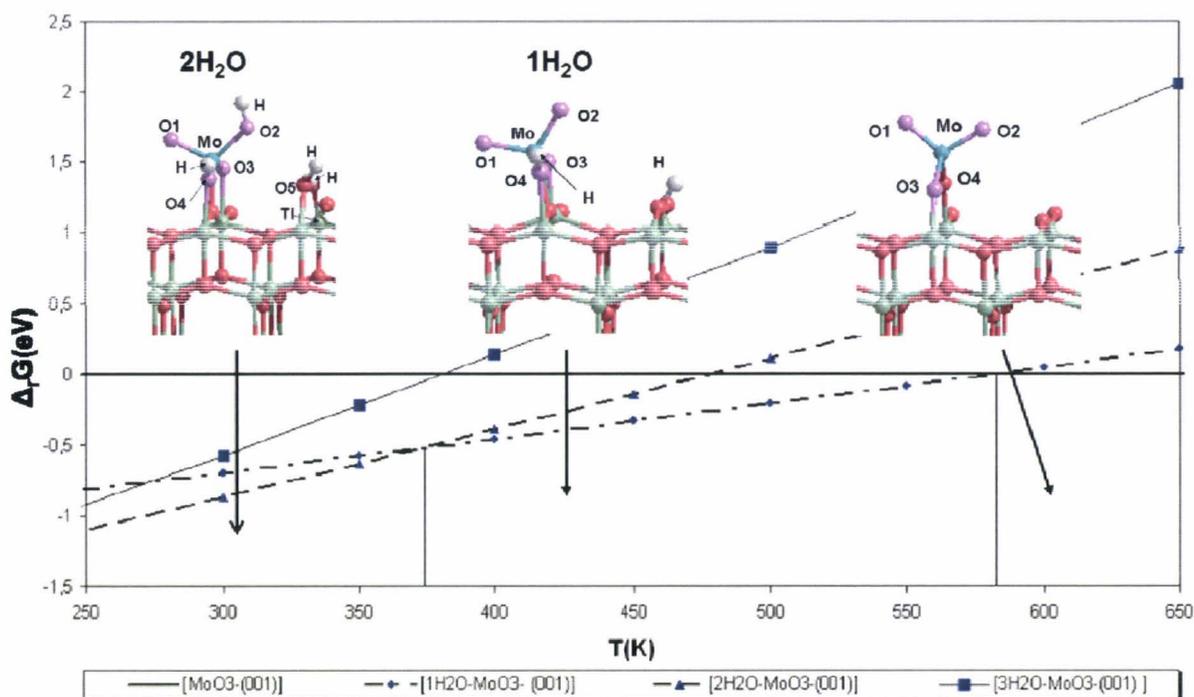


Figure 15 : Diagramme représentant les variations de l'énergie libre de réaction de l'adsorption de H₂O sur la surface (001) en fonction de T pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar. Les configurations correspondantes sont également représentées.

2.4 Discussion et comparaison avec les données expérimentales

Selon nos calculs, la surface (101) est déshydratée au dessus de 405 K à $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar. En combinant les calculs ab initio et les modèles thermodynamiques, comme cela a été fait dans ce travail, Arrouvel et al.¹ ont trouvé une température de déshydratation de 375 K à 0,01 bar. L'écart faible entre les deux études pourrait être du à la prise en compte des degrés de liberté vibrationnels dans les fonctions de partitions de la phase gazeuse (voir section 2.2.3). En présence d'oxyde de molybdène, la surface (101) est complètement déshydratée au dessus de 440 K pour la même pression partielle d'eau. Ce résultat montre que dans la limite des faibles teneurs, l'addition de molybdène sur la surface n'a pas modifié significativement l'adsorption de l'eau. Nos calculs indiquent également que le molybdène supporté sur la

surface (001) est déshydraté au dessus de 580 K à $P(\text{H}_2\text{O})= 0,01$ bar. Cette température est significativement plus élevée que celle de la surface (101).

Les études expérimentales réalisées par Hu et al.¹² par spectroscopie d'absorption de rayon X au seuil L_{III} du molybdène ont reporté qu'à faible teneur en molybdène et dans des conditions déshydratantes les espèces à base d'oxyde de molybdène ont une géométrie tétraédrique. Ces conclusions sont confirmées par nos résultats. Sur la surface majoritaire (101) l'atome de molybdène est tétracoordiné, lié à la surface d'anatase par trois liaisons Mo-O-Ti, et seule une double liaison Mo=O est présente sur la surface (Figure 3a). Le nombre d'onde de la vibration de cette double liaison, calculé à 1004 cm^{-1} , est également en bon accord avec le spectre Raman observé expérimentalement.¹² La structure la plus stable obtenue sur la surface minoritaire (001) contient deux liaisons Mo-O-Ti, et deux doubles liaisons Mo=O (Figure 4c), correspondant aux deux modes d'élongations calculés à 1002 cm^{-1} pour le symétrique et à 980 cm^{-1} pour l'antisymétrique. Bien que, l'élongation symétrique puisse être responsable de la raie Raman mesurée, cette structure est probablement inexistante. En effet, l'élongation antisymétrique n'est pas visible en spectroscopie Infra Rouge alors qu'elle devrait l'être, comme cela a été signalé par Busca.¹³ En outre, les expériences de substitution isotopique par ^{18}O de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté devaient mener à trois raies différentes en spectroscopie Raman correspondant aux élongations symétriques ($^{18}\text{O}=\text{Mo}=\text{O}^{18}$, $^{18}\text{O}=\text{Mo}=\text{O}^{16}$ et $^{16}\text{O}=\text{Mo}=\text{O}^{16}$), mais cette situation n'a pas été observée.¹⁴ Par conséquent, la surface minoritaire (001) n'est pas responsable des signaux observés par les techniques spectroscopiques.

Dans des conditions ambiantes ($P(\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ bar), la structure la plus stable sur la surface (101) contient six molécules d'eau et les entités de molybdène sont tétraédriques. Ces derniers possèdent une liaison Mo=O terminale, deux liaisons Mo-O-Ti et une liaison Mo-O-H. Le nombre d'onde de l'élongation Mo=O est calculé à 934 cm^{-1} . Ces résultats sont en parfait accord avec les études expérimentales réalisées dans les conditions hydratantes pour de

faible teneur en Mo.¹² Il apparaît que l'hydratation influence largement les propriétés vibrationnelles de la double liaison Mo=O, sans changement significatif dans le nombre de coordination du molybdène. Nous avons montré qu'une hydratation simple des espèces de la surface peut expliquer la diminution des nombres d'onde de Mo=O (de 60-70 cm^{-1}), comme il est également suggéré par Busca.¹³

3. Adsorption d'espèces dimériques d'oxyde de molybdène sur les surfaces de TiO_2

3.1. Adsorption sur les surfaces nues de TiO_2 -anatase

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les agrégats MoO_3 monomériques isolés adsorbés à la surface d'anatase et nous avons montré que ces espèces sont déshydratées à 440 K. Ces espèces existent expérimentalement à faible teneur en Mo comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs dans la littérature. Quand la teneur en Mo augmente, les espèces polymériques se forment à la surface. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux entités dimériques (Mo_2O_6) qui pourraient être formées à plus forte teneur en Mo, et plus particulièrement à l'étude de l'adsorption de ces entités sur les surfaces d'anatase nues, puisque la réaction d'oxydation du méthanol se fait à des températures supérieures à 550 K, c'est-à-dire, sur les surfaces déshydratées.

Pour cela, nous avons testé deux types de géométries ; une géométrie linéaire avec une seule liaison pontante Mo-O-Mo, et une géométrie cyclique avec deux liaisons pontantes Mo-O-Mo. La taille des espèces dimériques nous impose d'utiliser une cellule de travail de plus grande taille. Nous avons donc effectué l'ensemble des calculs présentés dans cette partie

avec une cellule de travail de taille (1x3) pour l'adsorption sur la surface (101) et de taille (3x3) pour l'adsorption sur la surface (001).

3.1.1 Adsorption sur la surface (101)

Les géométries optimisées des entités dimériques adsorbées à la surface (101) sont représentées sur les figures 16 et 17, et les paramètres géométriques, ainsi que les nombres d'onde de vibration de Mo=O (cm^{-1}) et les énergies d'adsorption de Mo_2O_6 sur la surface sont rassemblées dans le Tableau 6.

L'adsorption des espèces cycliques de Mo_2O_6 sur la surface (101) est endothermique, avec une énergie d'adsorption par MoO_3 de -0,59 eV. Dans cette structure (Figure 16), deux atomes d'oxygène (O3 et O4) de Mo_2O_6 sont liés aux deux atomes de titane pentacoordinnés non saturés et une liaison entre l'atome de molybdène (Mo2) et l'atome d'oxygène bicoordinné de la surface (O7) est formée. La distance molybdène-molybdène dans cette structure est de 2,96 Å (voir Tableau 6).

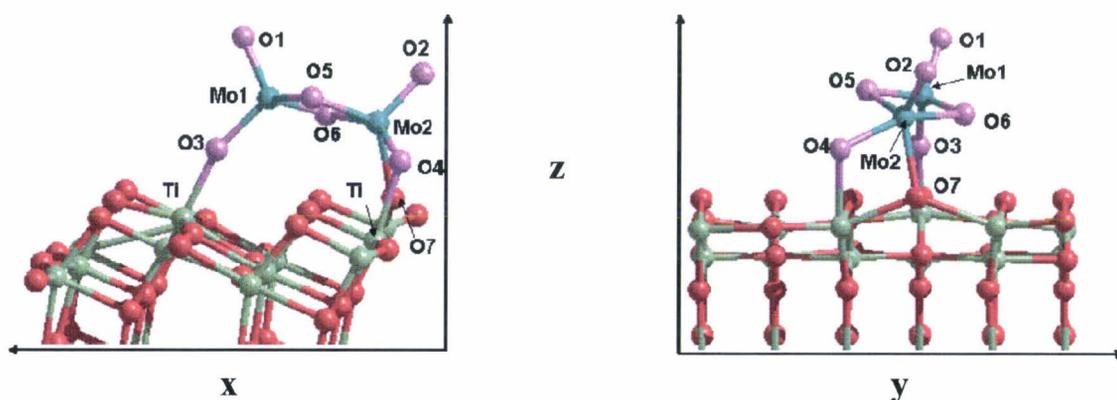


Figure 16 : Adsorption d'espèces cycliques de Mo_2O_6 sur une cellule de taille 1x3 de la surface (101) d'anatase. $E_{\text{ads}} = -0,59 \text{ eV}$.

Quand les entités Mo_2O_6 sont linéaires (Figure 17a-b), l'adsorption devient exothermique et les structures adsorbées possèdent quatre liaisons Mo-O-Ti. Dans la structure représentée dans la Figure 17a, un atome d'oxygène de la surface (O8) est déplacé de sa position initiale formant une lacune d'oxygène sur la surface et une liaison avec l'atome de molybdène (Mo2). L'énergie d'adsorption pour cette géométrie est 0,65 eV et les nombres d'onde des vibrations symétrique et antisymétrique des doubles liaisons Mo=O sont calculés respectivement à 1004 et 993 cm^{-1} . Le système se stabilise encore de 0,42 eV ($E_{\text{ads}} = 1,07$ eV, Figure 17b) quand la lacune d'oxygène sur la surface est comblée et qu'une liaison entre l'atome de molybdène (Mo1) et l'oxygène (O7) de la surface se forme. Dans cette structure, les deux atomes de molybdène sont tétracoordinés, les deux doubles liaisons Mo=O1 et Mo=O2 ont la même longueur (1,71 Å), et leurs vibrations sont faiblement couplées : 1008 et 999 cm^{-1} . Le nombre d'onde de l'élongation symétrique pour les espèces dimériques augmente de 6 cm^{-1} comparé à celui calculé pour la structure la plus stable pour un monomère (dans une cellule de même taille (1 x 3)), ce qui s'accorde bien avec les travaux expérimentaux de Hu et al.¹² qui ont montré que le nombre d'onde de la raie Raman principale augmente avec la teneur en molybdène. La distance entre les atomes de molybdène pour cette structure est 3,46 Å. L'énergie d'adsorption n'est pratiquement pas influencée par le taux de recouvrement en dimère. L'énergie d'adsorption d'espèces dimériques sur la surface (1x4) est de 1,03 eV (Figure 18a). Cette valeur est inférieure à l'énergie d'adsorption de deux espèces monomériques sur la même surface (1,34 eV, Figure 18b), cela indique que l'adsorption de MoO_3 sur la surface (101) forme essentiellement des espèces monomériques à faible teneur en molybdène. Les espèces polymériques (représentés ici par les structures dimériques) ne pourraient être formées qu'à forte teneur en molybdène.

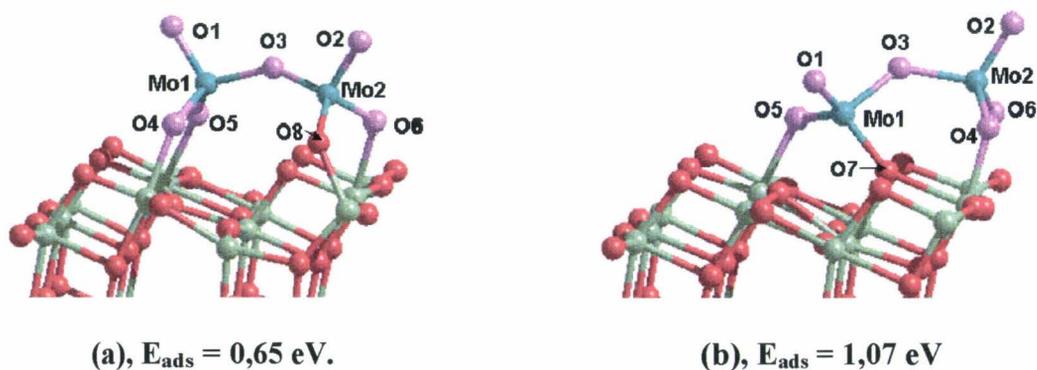
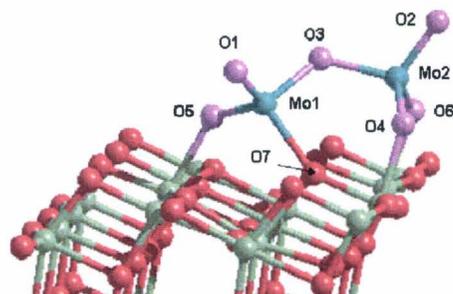


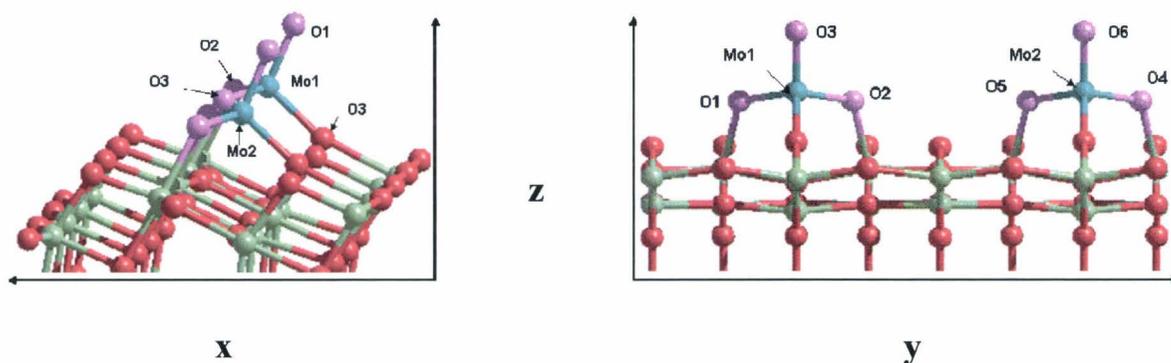
Figure 17 : Structures et énergies d'adsorption d'espèces linéaires de Mo_2O_6 sur une cellule de taille 1x3 de la surface (101) d'anatase.

Structure	Cyclique		Linéaire		
	Figure 16	Figure 17a	Figure 17b	Figure 18a	Figure 18b
Taille de la cellule	1x3	1x3	1x3	1x4	1x4
E_{ads}/MoO_3	-0,59	0,65	1,07	1,03	1,34
Mo1=O1	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
Mo2=O2	1,70	1,70	1,71	1,71	1,71
Mo1-O3	1,79	1,93	1,89	1,89	-
Mo2-O3	2,24	1,89	1,93	1,93	-
Mo2-O4	1,78	-	1,80	1,80	-
Mo1-O5	1,83	1,78	1,78	1,77	-
Mo2-O6	1,94	1,77	1,78	1,78	-
Mo1-O7	1,88	-	1,89	1,85	-
Mo1-Mo2	2,96	3,65	3,46	3,38	-
$\nu_{(Mo=O)}$	1017/983	1004/993	1008/999	-	-

Tableau 6 : Energies d'adsorption E_{ads}/MoO_3 (eV), longueurs de liaisons molybdène-oxygène et molybdène-molybdène (Å) et nombres d'onde de Mo=O (cm^{-1}) calculés pour différentes structures de Mo_2O_6 adsorbées sur la surface (101) d'anatase.



(a), $E_{\text{ads}} = 1,03 \text{ eV}$.



(b), $E_{\text{ads}} = 1,34 \text{ eV}$.

Figure 18 : Structures et énergies d'adsorption d'espèces monomériques et dimériques Mo_2O_6 linéaires sur une cellule de taille 1x4 de la surface (101) d'anatase

3.1.2 Adsorption sur la surface (001)

Les mêmes types de géométries ont été testées pour la structure des agrégats Mo_2O_6 dimériques sur la surface minoritaire (001). L'adsorption de Mo_2O_6 cyclique (Figure 19a) est endothermique de $-0,44 \text{ eV}$. Cette structure possède deux liaisons pontantes (Mo1-O3-Mo2 , Mo1-O4-Mo2), deux doubles liaisons (Mo=O1 et Mo=O2) et deux liaisons (Mo1-O5-Ti et Mo2-O6-Ti). Le système est fortement stabilisé ($E_{\text{ads}} = 4,16 \text{ eV}$) quand les espèces Mo_2O_6 dimériques ont une géométrie linéaire (Figure 19b). Dans cette structure, un atome d'oxygène de la surface (001) est déplacé de sa position initiale formant une lacune d'oxygène sur la

surface et une liaison (Mo2-O7) entre l'atome d'oxygène du support et l'atome de molybdène. Ces calculs montrent clairement que les espèces linéaires sont les plus stables.

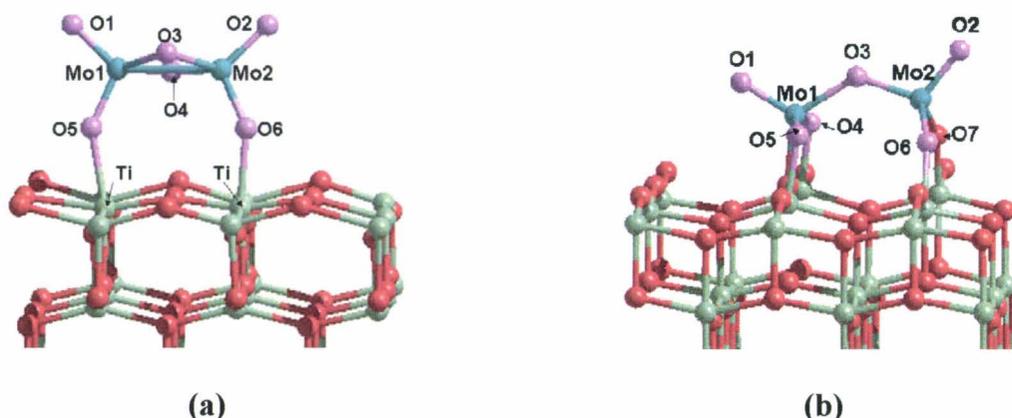


Figure 19 : Adsorption d'espèces dimériques de Mo_2O_6 sur la surface (001) d'anatase.

3.2. Discussion et comparaison avec les données expérimentales

Nos calculs montrent que la géométrie d'adsorption de Mo_2O_6 sur la surface d'anatase est linéaire. Les espèces les plus stables de Mo_2O_6 dimériques déposées sur les surfaces d'anatase possèdent deux doubles liaisons $\text{Mo}=\text{O}$, quatre liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$ et une liaison $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (Figures 17b et 19b). Les deux atomes de molybdène dans cette structure sont tétracoordinés. Expérimentalement,¹² les fréquences d'élongation des doubles liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ augmentent avec l'augmentation de la teneur en molybdène. Les calculs des nombres d'onde de la vibration de la liaison $\text{Mo}=\text{O}$ des espèces stables sur la surface majoritaire (101) reproduisent correctement cette tendance ($\nu_s = 1002 \text{ cm}^{-1}$ pour les monomères et $\nu_s = 1008 \text{ cm}^{-1}$ pour les dimères) et montrent que le déplacement du nombre d'onde de la vibration n'est pas corrélé avec une évolution de la géométrie du molybdène mais peut être simplement dû à la polymérisation des espèces de surface.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure des entités à base d'oxyde de molybdène (monomériques isolées (MoO_3) et dimériques (Mo_2O_6)) supportées sur l'oxyde de titane (anatase) dans des conditions ambiantes et déshydratantes. Pour cela, nous avons effectué une étude combinant calculs ab-initio et analyse thermodynamique. Dans ce travail nous avons représenté le support TiO_2 par les surfaces (101) et (001). Le calcul des nombres de vibration des structures stables dans des conditions ambiantes et déshydratantes nous a permis d'accéder à l'information structurale par la comparaison avec les données expérimentales obtenues dans les conditions in situ.

Nos résultats montrent que le modèle le plus stable pour des espèces monomériques isolées sur la surface (101) dans les conditions déshydratantes présente un molybdène dans un environnement tétraédrique distordu, avec une seule double liaison $\text{Mo}=\text{O}$ et trois liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$, alors que la structure dioxo avec deux doubles liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ est la plus stable sur la surface (001). Cette structure montre un couplage important des deux groupements molybdényles. Un tel couplage n'a jamais été observé dans la littérature ce qui confirme que cette structure peut être négligée et que la surface (001) est très minoritaire. En outre, il apparaît que le nombre d'onde d'élongation $\text{Mo}=\text{O}$ est fortement influencé par l'état d'hydratation de la surface, cette évolution est due en particulier à la formation de liaisons hydrogène avec les groupes OH ou H_2O présents sur la surface du support et diminue fortement le nombre d'onde de $\text{Mo}=\text{O}$ ($\sim 70 \text{ cm}^{-1}$). Ces résultats expliquent le déplacement des raies Raman observé pendant le processus hydratation-déshydratation. Par conséquent, nous avons proposé une structure tétraédrique avec six molécules d'eau qui pourraient être présente à la surface de faible teneur en molybdène dans des conditions hydratantes. Nos calculs montrent que l'évolution des nombres d'onde de l'élongation $\text{Mo}=\text{O}$ n'est pas directement corrélés à une évolution de la géométrie du molybdène.

CHAPITRE III Adsorption d'oxyde de molybdène sur l'oxyde de titane

L'adsorption des espèces dimériques sur les surfaces (101) et (001) montre que le mode d'adsorption le plus stable est linéaire. Nos résultats montrent que l'augmentation du nombre d'atomes de molybdène sur la surface d'anatase n'a que peu d'influence sur la géométrie du molybdène, par contre, elle augmente légèrement la valeur de nombre d'onde de l'élongation Mo=O ($\sim 6\text{cm}^{-1}$).

Bibliographie

-
- [1] Arrouvel, C.; Digne, M.; Breysse, M.; Toulhoat, H.; Raybaud, P. *J. Catal.* **2004**, 222, 152.
- [2] Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. *Phys. Rev. B.* **2001**, 63, 155409.
- [3] Machej, T.; Haber, J.; Turek, A.; Wachs, I. E. *Appl. Catal.* **1991**, 70, 115.
- [4] Stampfl, S. R.; Chen, Y.; Dumesic, J. A.; Niu, C.; Hill, C. G. *J. Catal.* **1987**, 105, 445.
- [5] Wachs, I. E. *Top. Catal.* **1999**, 8, 57.
- [6] Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Gratzel, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2954.
- [7] Cristol, S.; Paul, J. F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Clémendot, S.; Hutschka, F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11220.
- [8] Bollinger, M. V.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 085410.
- [9] Loffreda, D. *Surf. Sci.* **2006**, 600, 2103.
- [10] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: London, **1990**.
- [11] Herman, G. S.; Dohnalek, Z.; Ruzycski, N.; Diebold, U. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 2788.
- [12] Hu, H.; Wachs, I. E.; Bare, S. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10897.
- [13] Busca, G. *J. Raman, Spect.* **2002**, 33, 348.
- [14] Weckhuysen, B. M.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 7382.

Chapitre IV

Réduction des oxydes de molybdène adsorbés

CHAPITRE IV : Réduction des oxydes de molybdène adsorbés

1. Introduction	117
2. Contexte expérimental et théorique	117
3. Adsorption d'hydrogène sur la surface (101) de TiO₂-anatase	119
4. Adsorption d'hydrogène sur MoO₃ supporté sur TiO₂ (101)-anatase	121
4.1. Adsorption de ½ H₂	122
4.2. Adsorption de H₂	126
5. Adsorption d'hydrogène sur Mo₂O₆ supporté sur TiO₂ (101)-anatase	128
5.1. Adsorption de ½ H₂	129
5.2. Adsorption de H₂	133
6. Discussion et conclusion	137
Bibliographie	139

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement aux entités MoO_3 monomériques et Mo_2O_6 dimériques adsorbées sur la surface (101) nue de TiO_2 anatase, puisque la réaction du méthanol se fait dans des conditions de températures qui correspondent au domaine de stabilité des surfaces déshydratées. L'étude des agrégats supportés présentés au chapitre précédent, nous a permis de déterminer les géométries les plus stables de MoO_3 et de Mo_2O_6 supporté sur la face (101) de l'anatase. Nous allons étudier l'adsorption d'hydrogène sous forme H_2 et $\frac{1}{2} \text{H}_2$ sur ces deux espèces supportées. Nous présenterons dans un premier temps les principaux travaux expérimentaux et théoriques disponibles sur la réduction des espèces oxyde de molybdène supportées ainsi que sur la réduction du support. Nous détaillerons ensuite nos résultats sur l'adsorption d'hydrogène sur la surface majoritaire (101) déshydratée. Enfin, nous étudierons l'adsorption de l'hydrogène sur les oxydes de molybdène monomériques ou dimériques supportés sur la surface (101). Ce travail nous permettra de déterminer les sites réductibles susceptibles d'intervenir au cours de la réaction catalytique, puisque la réaction d'oxydation du méthanol implique la réduction d'un ou plusieurs centres molybdéniques.

2. Contexte expérimental et théorique

L'hydrogène est probablement l'un des systèmes les plus simples à étudier théoriquement dans les processus catalytiques. L'adsorption d'hydrogène sur les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté a fait l'objet de nombreuses études expérimentales, mais à notre connaissance, aucune étude théorique n'a été entreprise sur ce sujet.

Selon Ohler et Bell¹ les espèces MoO_x supportées sur SiO₂ sont présentes comme espèces monooxo isolées de coordination 5 pour de faibles teneurs en molybdène. La réduction de ces entités par l'hydrogène à 920 K, transforme les cations isolés Mo⁶⁺ en Mo⁴⁺ et se traduit par une disparition de la double liaison Mo=O terminale. Seyedmonir et Howet² ont également étudié le catalyseur MoO₃/SiO₂ contenant des espèces polymolybdates et du trioxyde de molybdène massique pour des températures de réduction de 673 et 773 K. Ces auteurs concluent que la réduction des espèces polymolybdates se fait à 673 K et mène à la formation des espèces Mo⁵⁺, tandis que la réduction de MoO₃ cristallin a lieu à 773 K et conduit à la formation des espèces Mo⁴⁺. D'autre part, Quincy et al.³ montrent, pour des entités MoO₃ supportées sur TiO₂ (5% en masse de MoO₃), en utilisant la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoélectron Spectroscopy : XPS) et l'analyse gravimétrique, que la réduction par hydrogène à différentes températures conduit à la formation de molybdène aux degrés d'oxydation +IV pour une température de l'ordre de 630 K, le molybdène métallique n'étant obtenu que pour des températures supérieures à 930 K. Chary et al.⁴ ont étudié par réduction en température programmée (TPR) une série de catalyseur à base de MoO₃ supporté sur TiO₂ (anatase ou rutile) pour des teneurs en Mo allant de 2 à 12 % en masse. Ces auteurs suggèrent que la réduction de MoO₃ en Mo métallique procède en deux étapes ; (Mo^{VI} en Mo^{IV} puis Mo^{IV} en Mo⁰) et que la réductibilité du catalyseur augmente avec sa teneur en MoO₃. La réduction du molybdène dans un catalyseur Mo/TiO₂ est différente de celle obtenue pour le catalyseur Mo/Al₂O₃. En effet, Reddy et al.⁵ reportent un degré d'oxydation moyen de l'ordre de +IV après la réduction par H₂ à 770 K et une valeur de +I après la réduction à 1170 K pour un catalyseur supporté sur l'alumine à 8% en masse de Mo. La situation est ainsi assez confuse puisque des températures de réduction différentes sont obtenues selon les auteurs et les systèmes considérés. Il apparaît cependant clairement que la réductibilité des centres métalliques augmente avec la teneur en molybdène.

La réduction du support TiO₂ a fait également l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Expérimentalement, Diebold⁶ a étudié la réduction de la surface (101) de TiO₂ anatase. Cette étude montre que cette surface contient peu de défauts et qu'elle est difficile à réduire comparée à la surface majoritaire (110) de la phase de rutile. Sur le plan théorique, Arrouvel et al.⁷ trouvent par le calcul (DFT), que la dissociation homolytique d'H₂ sur deux sites basiques est endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,43$ eV). La dissociation hétérolytique est encore moins favorable ($E_{\text{ads}} = -0,89$ eV). Enfin, la situation est encore plus défavorable si on considère la création d'une lacune avec formation d'une molécule d'eau chimisorbée non dissociée ($E_{\text{ads}} = -0,98$ eV) et seule l'adsorption moléculaire de H₂ a été trouvée très légèrement exothermique ($E_{\text{ads}} = 0,03$ eV).

3. Adsorption d'hydrogène sur la surface (101) de TiO₂-anatase

Nous avons étudié l'adsorption d'hydrogène en utilisant les mêmes critères de convergence que pour les calculs précédents (voir Chapitre 3). L'énergie totale de la molécule H₂ isolée en phase gaz est calculée en la plaçant dans une boîte cubique de : 10x10x10 Å³. L'énergie de H₂ calculée après optimisation de la géométrie avec VASP est de -6,78 eV, et l'énergie d'adsorption (E_{ads}) de l'hydrogène se calcule par la formule suivante :

$$E_{\text{ads}} = E(H_2) + E(\text{surface}) - E(H_2 / \text{surface})$$

Une valeur positive de E_{ads} correspond à une adsorption exothermique.

Nous allons étudier dans un premier temps l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur la surface majoritaire (101). Pour cela, nous avons sélectionné deux sites d'adsorption; un site d'oxygène bicoordonné O_{2C} (Figure 1a) et un site d'oxygène tricoordonné O_{3C} (Figure 1b). En utilisant ½ H₂ comme référence, l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur O_{2C} est légèrement

endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,08\text{eV}$), et nettement endothermique sur $\text{O}_{3\text{C}}$ ($E_{\text{ads}} = -0,65\text{ eV}$), ce qui montre que le site $\text{O}_{2\text{C}}$ est plus réductible que le site $\text{O}_{3\text{C}}$.

Dans le cas d'adsorption de H_2 , la dissociation homolytique sur deux sites d'oxygène bicoordinés (Figure 1c) est également endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,37\text{ eV}$), ainsi que la dissociation hétérolytique sur un atome d'oxygène bicoordiné et sur un atome de titane pentacoordiné (Figure 1d, $E_{\text{ads}} = -0,93\text{ eV}$). La configuration la plus favorable est l'adsorption moléculaire de H_2 (Figure 1e, $E_{\text{ads}} = 0,04\text{ eV}$). La distance hydrogène-hydrogène de $0,75\text{ \AA}$ trouvée dans cette structure, est similaire à celle trouvée dans la molécule H_2 isolée ce qui montre que l'interaction est très faible et que la molécule n'est pas activée.

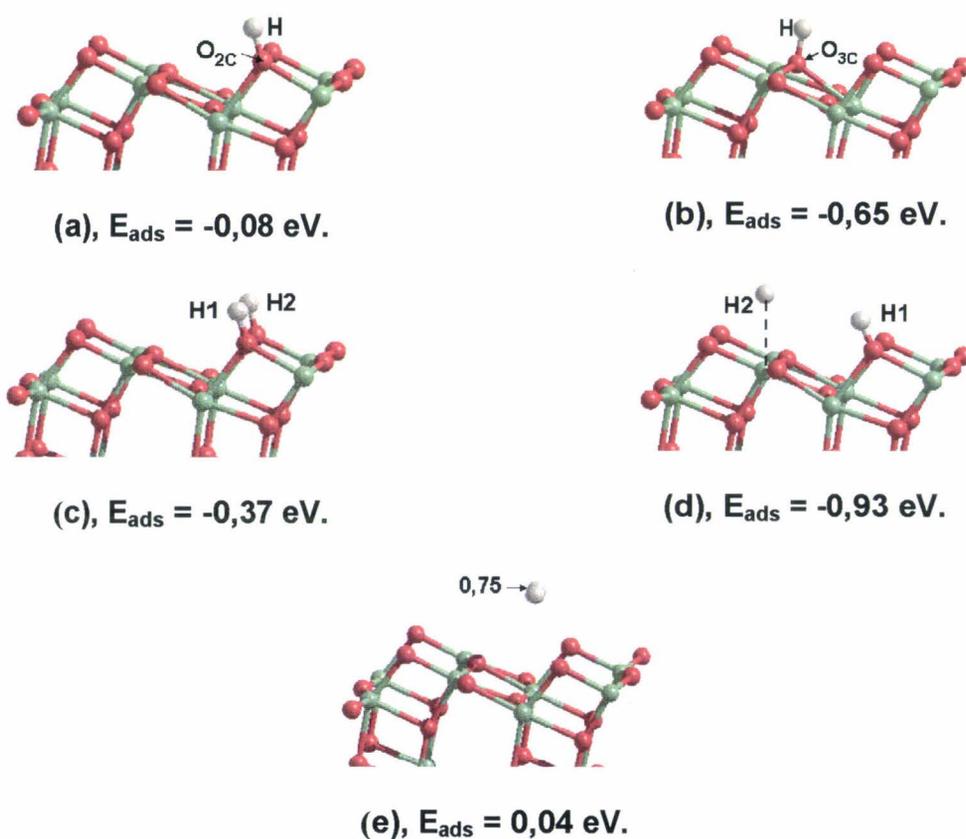


Figure 1 : Adsorption d'un atome d'hydrogène (a et b) et d'une molécule d'hydrogène (c, d, et e) sur la surface (101) de TiO_2 -anatase.

Structure	Site	Taille de la cellule	E_{ads}	OH1	OH2
Figure 1a	O _{2C}	1x2	-0,08	0,97	-
Figure 1b	O _{3C}	1x2	-0,65	0,98	-
Figure 1c	H ⁺ /O _{2C} , H ⁺ /O _{2C}	1x2	-0,37	0,97	0,98
Figure 1d	H ⁺ /O _{2C} , H/Ti _{5C}	1x2	-0,93	0,97	1,74
Figure 1e	H ₂	1x2	0,04	-	-

Tableau 1 : Longueurs de liaisons oxygène-hydrogène (Å) et énergies d'adsorption (eV) de l'atome d'hydrogène et de la molécule d'hydrogène sur la surface (101) de TiO₂-anatase.

4. Adsorption d'hydrogène sur MoO₃ supporté sur TiO₂ (101)-anatase

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'espèce monomérique la plus stable est tétraédrique, possède une seule double liaison Mo=O et trois simples liaisons Mo-O-Ti (voir Figure 2). Dans cette partie, nous allons étudier la réduction à 1 et 2 électrons de cette espèce monomérique supportée. Pour cela, nous avons considéré non seulement les sites oxygènes dans la phase active de MoO₃ monomérique, mais également ceux présents à la surface du support TiO₂ et à l'interface entre les deux. Nous avons donc sélectionné quatre sites oxygène: un site situé sur une liaison terminale (Mo=O, site O1), un site pontant situé entre l'atome de molybdène et l'atome de Ti pentacoordiné (Mo-O-Ti, site O2), un site tricoordiné lié à l'atome de molybdène situé sur la surface d'anatase (Ti-O_{3C}(Mo)-Ti, site : O4) et un site bicoordiné situé sur le support (Ti-O_{2C}-Ti, site : O5).

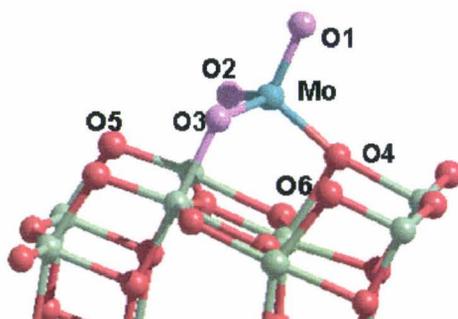


Figure 2 : Géométrie de départ : MoO₃ déposé sur TiO₂ (101)-anatase.

4.1. Adsorption de $\frac{1}{2}$ H₂

Nous allons nous intéresser dans un premier temps à la réduction à 1 électron (adsorption de $\frac{1}{2}$ H₂ par cellule) des espèces MoO₃ supportées. Les géométries optimisées ainsi que leurs densités de spin correspondantes sont présentées dans les figures 3, 4 et 5. Les paramètres géométriques et les énergies d'adsorption sur les différents sites sélectionnés sont rassemblés dans le Tableau 2.

Quand l'atome d'hydrogène est adsorbé sur l'oxygène terminal de la phase active MoO₃ (site O1), la réaction est endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,37$ eV, Figure 3a). La formation de la liaison O-H entraîne un fort affaiblissement de la liaison Mo-O1 dont la longueur passe de 1,71 à 1,90 Å, et une légère augmentation des liaisons O2-Ti et O3-Ti ; de 2,05 à 2,08 Å par rapport à la géométrie de départ (voir Tableau 2). D'autre part, on observe sur la géométrie optimisée après l'adsorption, la formation d'une cinquième liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène du support. La distance Mo-O est alors de 2,32 Å, contre 2,77 Å pour la géométrie de départ. La distance entre l'hydrogène et l'atome d'oxygène (O1-H) est de 0,97 Å, qui correspond à une distance classique pour une liaison OH. Afin de déterminer la localisation de l'électron additionné, nous avons analysé la densité de spin induite par l'adsorption (Figure 3b). Les régions en violet correspondent aux valeurs positives

de densité de spin, les régions en couleurs marron aux valeurs négatives. Dans ce cas, les régions correspondant aux fortes valeurs de la densité de spin sont localisées principalement sur l'atome de molybdène, ce qui indique la réduction du molybdène tétracoordiné de MoO_4^{6+} . Cette réduction induit également une réorganisation de l'environnement autour du Mo^{5+} qui devient pentacoordiné. De plus, l'accumulation de spin entre le Mo et le Ti indique également une interaction entre ces deux atomes comme le suggère la distance Ti-Mo de 2,97 Å.

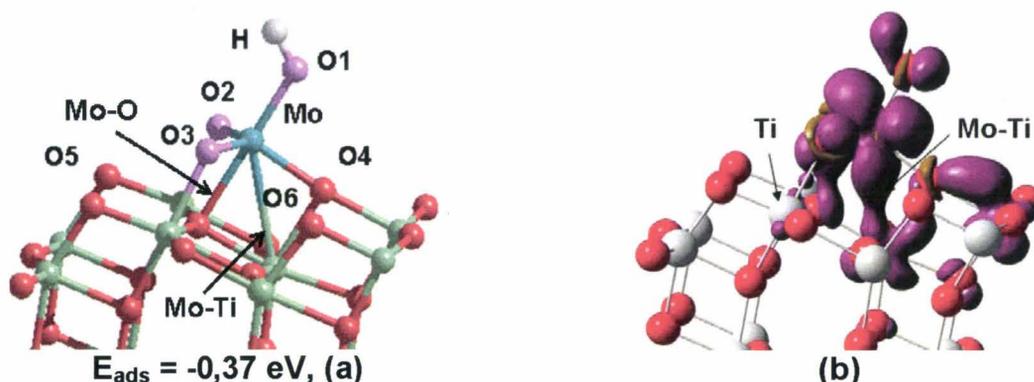


Figure 3 : Structure et densité de spin induite par l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur le site O1 situé sur la double liaison Mo=O.

L'addition de l'atome d'hydrogène sur le site d'oxygène O2 situé à l'interface entre la phase active MoO_3 et le support TiO_2 est également endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,16$ eV, Figure 4a), et l'atome de molybdène présente un environnement tétraédrique (voir Tableau 2). La liaison Mo-O2-Ti est affaiblie comparée à la géométrie de départ; elle est de 1,99 Å pour la liaison Mo-O2 (2,21 Å pour la liaison O2-Ti). La densité de spin pour cette structure est également localisée autour de l'atome de molybdène comme le montre la Figure 4b, ce qui indique également la réduction de MoO_4^{6+} en MoO_4^{5+} . Cependant, il ne semble pas y avoir de formation de liaison Mo-Ti dans ce cas.

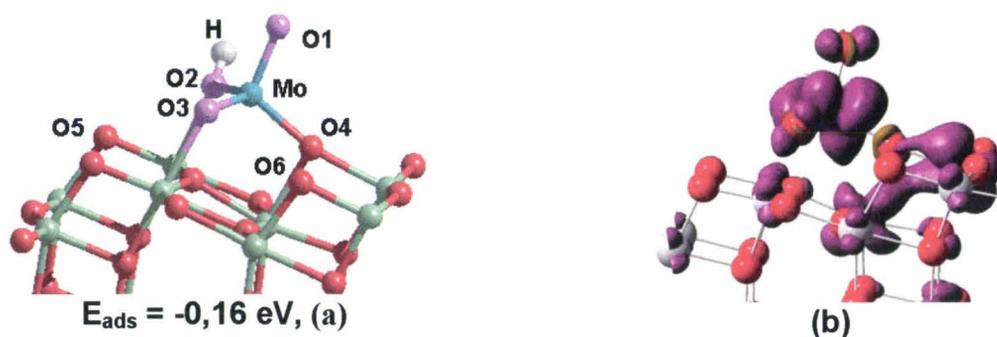


Figure 4 : Structure et densité de spin induite par l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur le site O2 situé sur la liaison pontante Mo-O-Ti.

L'adsorption de l'atome d'hydrogène sur l'atome d'oxygène tricoordiné (O4) du support d'anatase est fortement endothermique de $-0,94 \text{ eV}$ (voir Figure 5a). La liaison Mo-O4 voit sa longueur augmenter (de $1,91$ à $2,06 \text{ \AA}$) comparée à la géométrie de départ. La diminution de la force de cette liaison explique en partie le fait que la réaction soit endothermique. La densité de spin de cette structure est également localisée autour de l'atome de molybdène comme le montre la Figure 5b.

Par ailleurs, l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur le site d'oxygène bicoordiné du support anatase est très légèrement exothermique (Figure 5c). L'énergie d'adsorption sur le site O5 est de $0,08 \text{ eV}$. Les paramètres géométriques dans cette structure sont pratiquement similaires à la géométrie de départ (voir Tableau 2). La densité de spin obtenue dans cette structure est, cette fois, localisée sur le support TiO_2 (Figure 5d), ce qui montre que l'addition conduit à la réduction des atomes de titane de la surface d'anatase et non à la réduction de l'atome de molybdène comme le suggérait l'énergie d'adsorption similaire à celle obtenue sur la surface nue.

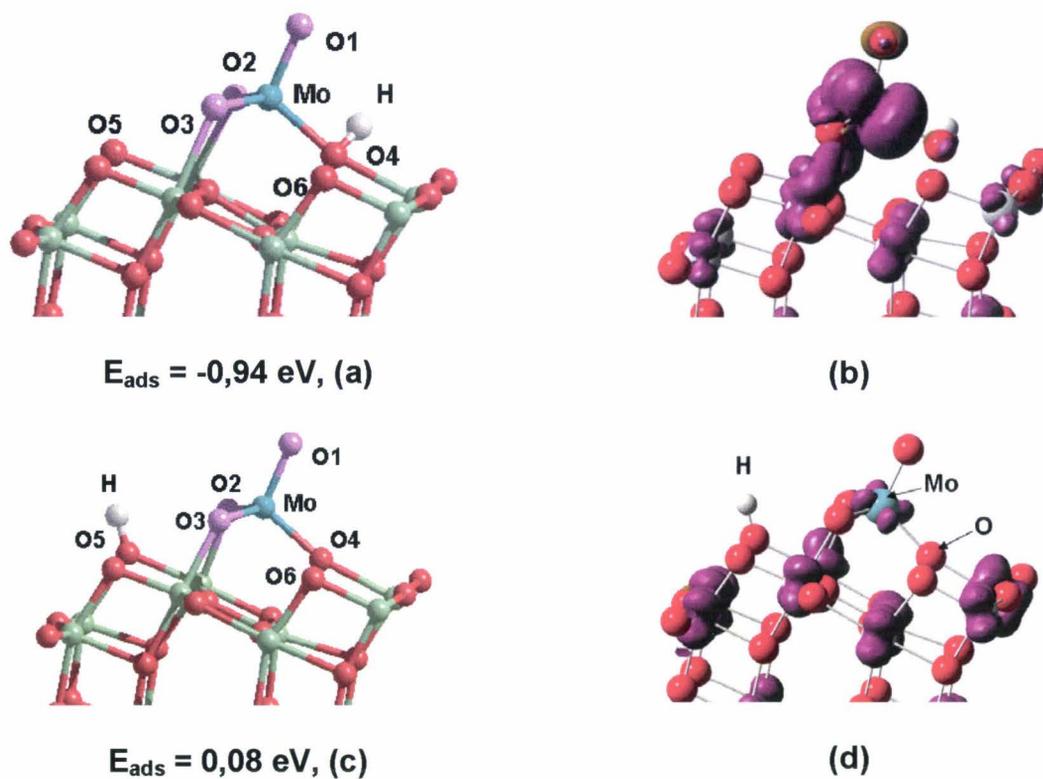


Figure 5 : Structures et densités de spin induites par l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur les sites O4 et O5 situés respectivement sur les liaisons Ti-O_{3C}(Mo)-Ti et Ti-O_{2C}-Ti.

Structure	Sites	E_{ads}	Longueurs de liaisons					
			Mo-O1	Mo-O2	O2-Ti	Mo-O3	O3-Ti	Mo-O4
Figure 3	O1	-0,37	1,90	1,80	2,08	1,80	2,08	1,94
Figure 4	O2	-0,16	1,71	1,99	2,21	1,79	2,16	1,90
Figure 5a	O4	-0,94	1,71	1,81	2,05	1,81	2,05	2,06
Figure 5c	O5	0,08	1,71	1,82	2,04	1,80	2,07	1,91

Tableau 2 : Paramètres géométriques (Å) et énergies d'adsorption (eV) de l'atome hydrogène sur les différents sites sélectionnés.

4.2. Adsorption de H₂

Etant donné que le site le plus stable pour l'addition d'un atome d'hydrogène est l'addition sur la surface du support, nous avons gardé cette position pour l'addition d'un des atomes d'hydrogène de H₂. Nous avons testé un grand nombre de configurations et nous avons retenu les plus favorables énergétiquement après optimisation de géométries (voir Figure 6). Les énergies d'adsorption et les paramètres géométriques sont rassemblés dans le Tableau 3. Dans ce travail, nous avons comparé la stabilité des structures réduites entre états de spin singulets « couches fermées » et états de spin triplets « couches ouvertes ». Nous avons trouvé que le système est toujours plus stable dans l'état de spin singulet.

L'énergie d'adsorption de la molécule d'hydrogène sur les espèces monomériques supportées est très faible. La dissociation de H₂ sur l'atome d'oxygène bicoordiné de la surface d'anatase (O5) et sur l'atome d'oxygène dans la position pontante entre Mo et Ti_{5C} (Mo-O3-Ti) est endothermique de -0,09 eV (Figure 6a). La liaison Mo-O3-Ti dans cette structure voit sa longueur augmentée comparée à la géométrie de départ, elle est de 2,02 Å pour la liaison Mo-O3 et de 2,16 Å pour la liaison O3-Ti.

La dissociation de H₂ sur une liaison Mo=O terminale (O1) et sur un atome d'oxygène de la surface d'anatase (O5) est légèrement endothermique de -0,04 eV (voir Figure 6b). On observe sur la structure réduite la formation d'une cinquième liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène (O7) du support, avec une distance Mo-O7 de 2,24 Å. On observe également la formation d'une liaison covalente Mo-Ti dont la distance est de 2,73 Å. Cette réduction entraîne également la diminution de la distance Ti-O2 qui passe de 2,05 à 1,97 Å comparée à la géométrie de départ (Figure 2). La configuration la plus favorable, est correspond à la dissociation de H₂ sur 2 sites d'oxygène O_{2C} de la surface d'anatase : sites O5 et O6 (Figure 6c). La réaction sur ces deux sites est athermique ($\Delta E=0,00$ eV). La présence de MoO₃ sur la surface d'anatase réduite par H₂, permet un gain d'énergie de 0,37 eV (voir

Figure 1c). Toutes les géométries testées dans cette partie montrent que la réaction de la molécule d'hydrogène sur les entités monomériques adsorbées sur la surface (101) de TiO₂ anatase est défavorable.

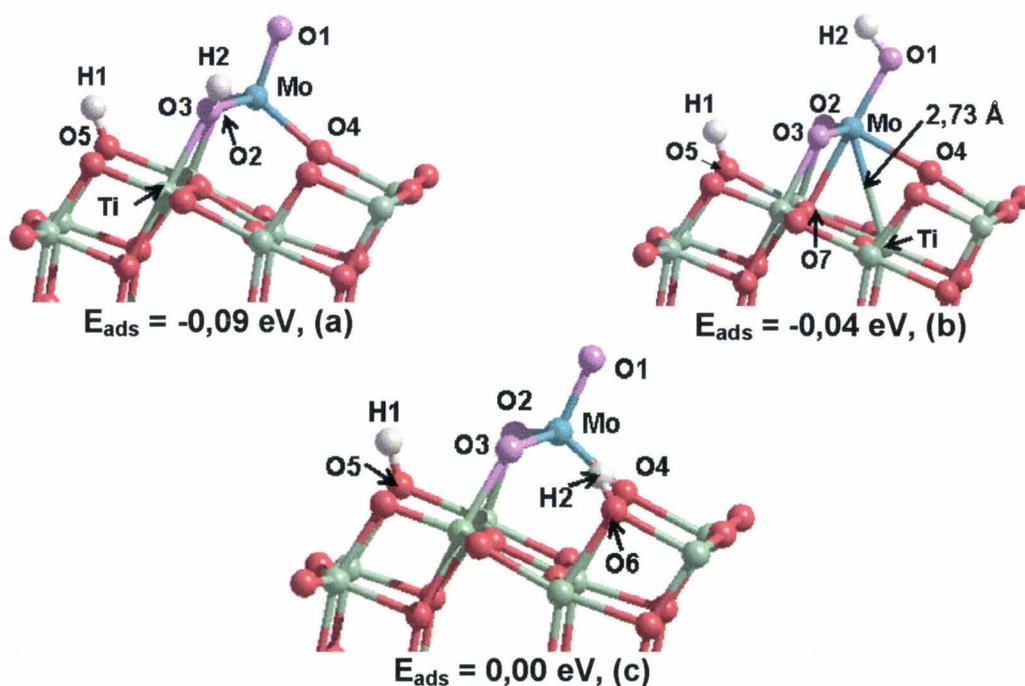


Figure 6 : Adsorption dissociative de la molécule d'hydrogène sur les espèces MoO₃ supportées.

Structure	E_{ads}	Longueurs de liaisons						Etats de spin
		Mo-O1	Mo-O2	O2-Ti	Mo-O3	O3-Ti	Mo-O4	
a	-0,09	1,71	1,83	2,04	2,02	2,16	1,94	Singulet
b	-0,04	1,93	1,85	1,97	1,80	2,04	1,95	Singulet
c	0,00	1,71	1,82	2,04	1,82	2,08	1,90	Singulet

Tableau 3 : Energies d'adsorption (eV), paramètres géométriques (Å) et états de spin pour l'adsorption d'une molécule d'hydrogène sur les espèces MoO₃ supportées.

5. Adsorption d'hydrogène sur Mo₂O₆ supporté sur TiO₂ (101)-anatase

Dans cette partie, nous allons étudier la réduction du dimère le plus stable sur la surface déshydratée, c'est à dire la structure linéaire de Mo₂O₆ trouvée au chapitre précédent (voir

Figure 7). Cette structure possède deux doubles liaisons molybdène oxygène (Mo1=O1 et Mo2=O2), quatre liaisons pontantes entre un atome de molybdène et un atome de Ti (Mo-O-Ti) et une liaison pontante entre deux atomes de molybdène (Mo-O-Mo). Les deux molybdènes dans cette structure sont tétracoordinés. Nous avons donc testé systématiquement les sites oxygènes : deux sites situés sur les deux liaisons terminales (Mo=O ; O1 et O2), un site sur une liaison pontante entre deux atomes de molybdène (Mo-O-Mo, O3), deux sites sur une liaison pontante entre un atome de molybdène et un atome de titane (Mo-O-Ti, O5 et O6), un site tricoordiné lié à l'atome de molybdène localisé sur le

support (Ti-O_{3C}(Mo)-Ti, O7) et un site bicoordiné (Ti-O_{2C}-Ti, O9) situé également sur le support TiO₂.

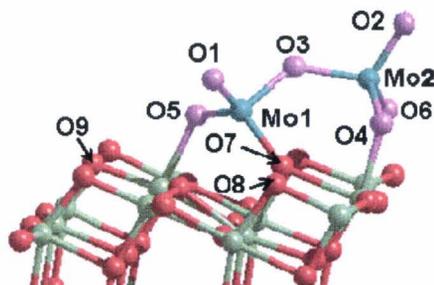


Figure 7 : Géométrie de départ : adsorption de Mo₂O₆ supporté sur TiO₂ (101)-anatase

5.1. Adsorption de ½ H₂

Les résultats de l'optimisation de géométrie de la réduction par un électron de l'espèce Mo₂O₆ supportée sont présentés sur les figures 8, 9 et 10. Le Tableau 4 regroupe les paramètres géométriques et les énergies d'adsorption sur les différents sites sélectionnés. Toutes les configurations testées mènent à la formation d'une liaison entre l'atome de molybdène (Mo1) et l'atome d'oxygène de la surface d'anatase, ce qui crée un molybdène pentacoordiné, le deuxième atome de molybdène restant tétracoordiné. On observe dans le Tableau 4 que les distances molybdène tétracoordiné-oxygène (Mo_{24C}-O3) sont plus courtes que les distances molybdène pentacoordonné-oxygène (Mo_{15C}-O3). La réaction d'adsorption de ½ H₂ sur les sites oxygènes de la phase active Mo₂O₆ (sites O1, O2 et O3) est défavorisée thermodynamiquement. Le site d'adsorption le moins favorable (Figure 8c) est l'atome O3 situé entre deux atomes de molybdène (Mo-O-Mo). La réaction est endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,27$ eV). Lorsque l'atome d'hydrogène est fixé sur un groupement oxo (site O1 : Figure 8a, et site O2 : Figure 8b), la réaction est pratiquement athermique ($E_{\text{ads}} = 0,02$) sur le site O1 et légèrement endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,04$ eV) sur le site O2. Les liaisons Mo1-O1 (Figure 8a) et Mo2-O2 (Figure 8b) voient leurs longueurs augmenter: elles sont alors respectivement de 1,90 Å, et 1,89 Å, distances qui sont caractéristiques d'une liaison Mo-O simple.

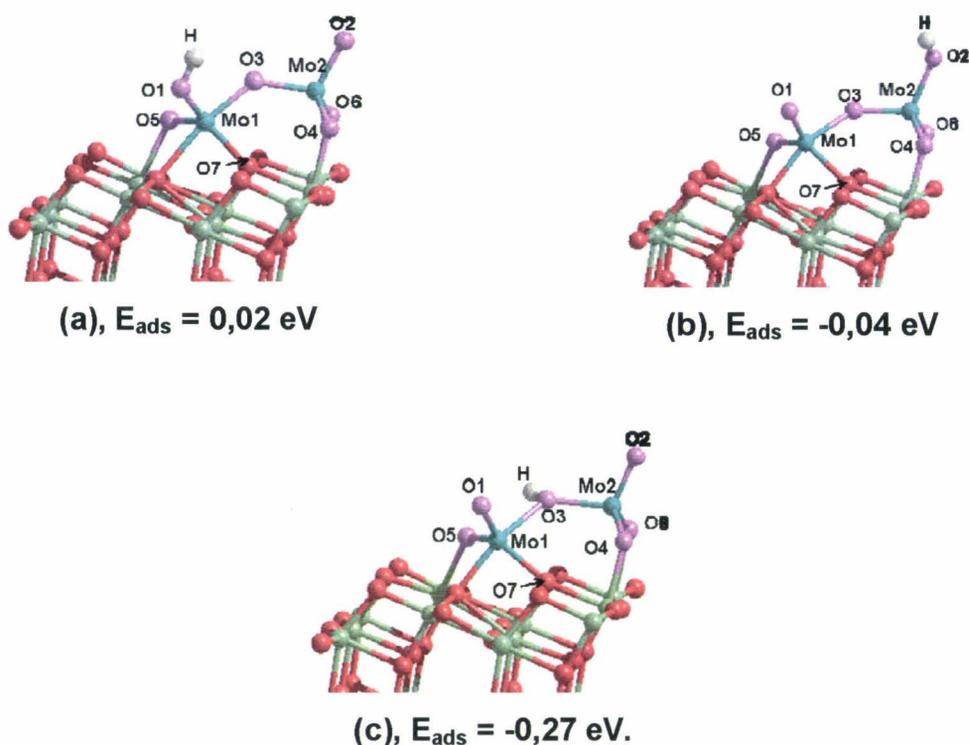


Figure 8 : Adsorption de l'atome d'hydrogène sur les sites d'oxygène localisés sur la phase active Mo_2O_6 ; sites : O1 (a), O2 (b) et O3 (c).

Nous avons ensuite étudié l'adsorption de $\frac{1}{2} \text{H}_2$ sur les sites oxygènes du support anatase (sites O7 et O9) en présence de Mo_2O_6 . Le site d'oxygène tricoordiné O7 est le moins favorable (Figure 9a). L'énergie d'adsorption est de $-0,18 \text{ eV}$. La géométrie tricoordiné de ce site explique en partie que la réaction soit endothermique. Par contre, l'adsorption de $\frac{1}{2} \text{H}_2$ sur le site d'oxygène bicoordiné du support d'anatase (O9, Figure 9b) est nettement exothermique. L'énergie d'adsorption sur ce site est de $0,51 \text{ eV}$.

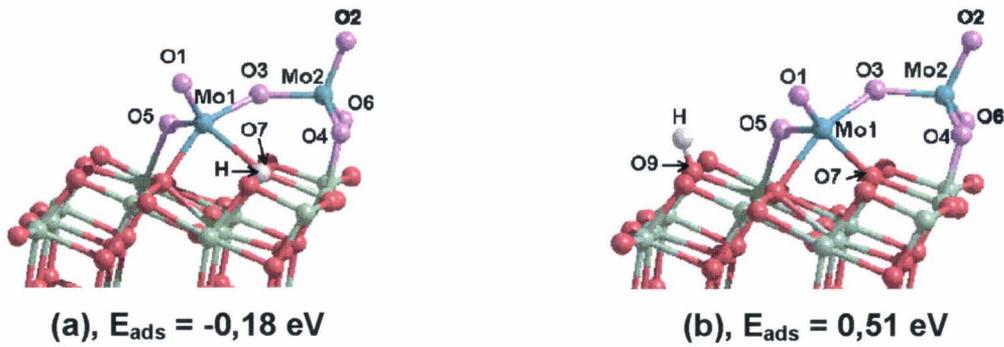


Figure 9 : Adsorption de l'atome d'hydrogène sur les sites oxygènes localisés sur le support anatase : sites O7 (a), et O9 (b).

Quand l'atome d'hydrogène est adsorbé sur les sites oxygènes localisés à l'interface entre la phase active Mo₂O₆ et le support anatase (sites O5 et O6) ; la réaction est faiblement exothermique sur le site O6 ($E_{\text{ads}} = 0,09 \text{ eV}$). Tandis que, la réaction est nettement exothermique sur le site O5 ($E_{\text{ads}} = 0,50 \text{ eV}$). L'adsorption de l'atome d'hydrogène sur ce site a affaibli les liaisons Mo1-O5, Mo1-O3 et Mo1-O7. Leurs longueurs passe respectivement de 1,77 à 2,00 Å, 1,89 à 1,98 Å et 1,85 à 1,94 Å.

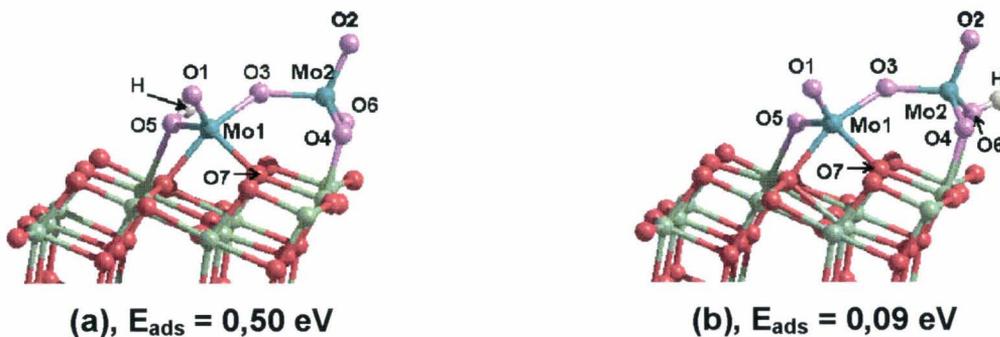


Figure 10 : Adsorption de l'atome d'hydrogène sur les sites oxygènes localisés à l'interface entre la phase active Mo₂O₆ et le support ; sites O5 (a) et O6 (b).

Site	O5	O9	O6	O1	O2	O7	O3
E_{ads}	0,50	0,51	0,09	0,02	-0,04	-0,18	-0,27
Mo1-O1	1,69	1,71	1,70	1,90	1,70	1,70	1,70
Mo2-O2	1,71	1,71	1,71	1,71	1,89	1,71	1,71
Mo1-O3	1,97	1,94	1,98	1,95	2,02	1,96	2,18
Mo2-O3	1,87	1,88	1,82	1,89	1,81	1,86	2,01
Mo2-O4	1,82	1,82	1,78	1,81	1,78	1,84	1,79
Mo1-O5	2,00	1,82	1,87	1,76	1,84	1,84	1,87
Mo2-O6	1,81	1,82	1,96	1,80	1,75	1,81	1,77
Mo1-O7	1,94	1,96	1,99	1,92	2,00	2,13	1,97
Mo-Mo	3,56	3,55	3,59	3,50	3,62	3,66	3,77

Tableau 4 : Les paramètres géométriques (Å) et énergies d'adsorption (eV) de l'atome hydrogène sur les différents sites sélectionnés.

Afin de déterminer la localisation de l'électron ajouté aux espèces dimériques supportées, nous avons étudié les densités de spin pour les différents sites d'adsorption. La Figure 11 montre les densités de spin induites par l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur les sites d'oxygène les plus réductibles (O5 et O9). Sur cette figure, on observe une forte localisation de la densité de spin sur l'atome de molybdène de coordination 5, ce qui indique une réduction de Mo_{O4C}^{6+} en Mo_{O5C}^{5+} . Pour toutes les autres géométries testées, nous avons observé le même comportement. Contrairement ce qui a été observé sur le molybdate monomérique, la réduction par une demi molécule d'hydrogène, qui entraîne la réduction d'un des atomes de molybdène, est nettement exothermique. Cette exothermicité semble liée à la flexibilité de la coordination autour du centre métallique réduit.

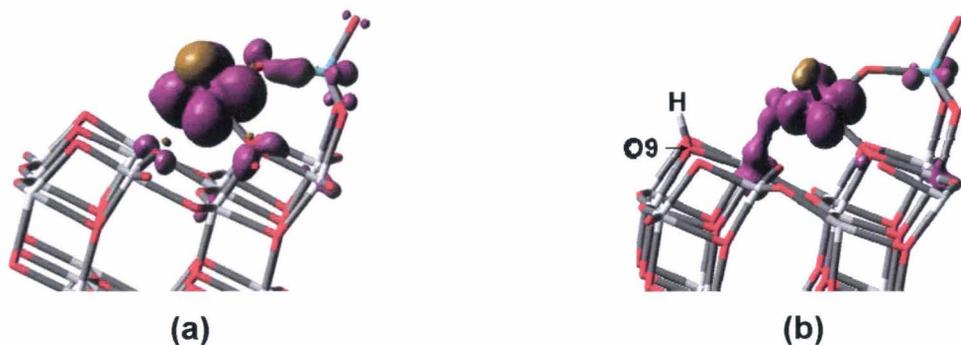


Figure 11 : Densités de spin induites par l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur les sites les plus réductibles (sites O5 (a) et O9 (b)).

5.2. Adsorption de H₂

Pour l'adsorption de la molécule d'hydrogène sur les espèces linéaires de Mo₂O₆ supportées, nous avons trouvé six structures différentes après optimisation de la géométrie (Figures 12-16). Les paramètres géométriques et les énergies d'adsorption de la molécule d'hydrogène sont rassemblés dans le Tableau 5. Dans tous les calculs, nous avons comparé la stabilité entre états à couches ouvertes et à couches fermées, nous avons trouvé que l'état "couches fermées" (diamagnétique) est plus stable quand la molécule d'hydrogène est dissociée sur les sites O5-O3 (Figure 12), O5-O2 (Figure 13a) et O5-O4 (Figure 14). Tandis que la configuration à "couches ouvertes" (paramagnétique) est plus stable pour les additions sur les sites O5-O1 (Figure 13b), sites O8-O9 (Figure 15) et O5-O9 (Figure 16). Dans la suite, nous n'avons reporté que les structures correspondant aux structures électroniques les plus stables.

L'adsorption dissociative de H₂ sur le site O3 de la liaison pontante Mo-O-Mo et sur le site O5 de la liaison pontante Mo_{5C}-O-Ti est faiblement exothermique ($E_{\text{ads}} = 0,02$ eV, voir Figure 12). Quand la molécule d'hydrogène est adsorbée sur la liaison terminale Mo=O et sur la liaison pontante Mo_{5C}-O-Ti; la réaction est nettement exothermique. L'énergie

d'adsorption est de 0,30 eV sur les sites O5 et O2 (Figure 13a), et de 0,12 eV sur les sites O5 et O1 (Figure 13b). L'adsorption de H₂ sur les sites O5 et O4 (Mo-O-Ti) est également exothermique ($E_{\text{ads}} = 0,45$ eV, Figure 14), tout comme l'adsorption sur le support (sites O8 et O9, Figure 15 ; $E_{\text{ads}} = 0,65$ eV). Enfin, l'adsorption de H₂ sur le site O5 (Mo_{5C}-O-Ti) et sur le site O9 du support anatase (Figure 16) est la plus stable ($E_{\text{ads}} = 0,83$ eV). Ces calculs montrent clairement que l'adsorption de la molécule d'hydrogène sur les entités dimériques supportées est plus favorable que sur les entités monomériques.

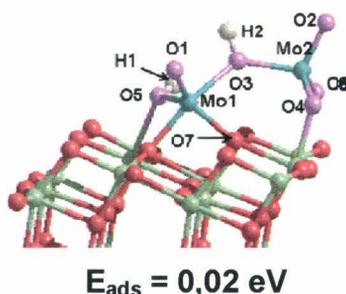


Figure 12 : Adsorption de H₂ sur deux liaisons pontantes : Mo_{5C}-O-Ti : site O5, et Mo_{5C}-O-Mo_{4C} : site O3



Figure 13 : Adsorption de H₂ sur les sites O5-O2 (a), et sur les sites O5-O1 (b) de la liaison Mo_{5C}-O-Ti et Mo=O

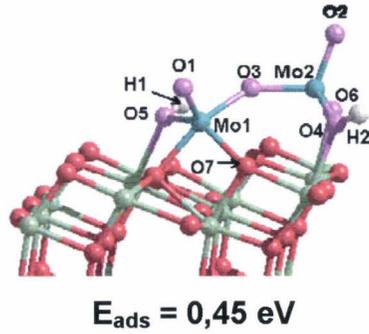


Figure 14 : Adsorption de H_2 sur deux liaisons pontantes : $\text{Mo}_{5\text{C}}\text{-O-Ti}$: site O5 et $\text{Mo}_{4\text{C}}\text{-O-Ti}$: site O4

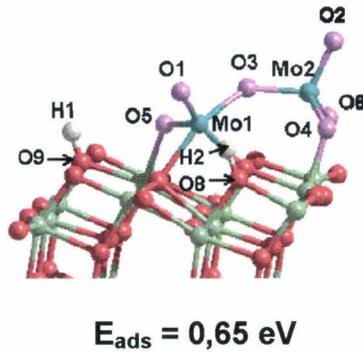


Figure 15 : Adsorption de H_2 sur le support d'anatase (sites O8 et O9).

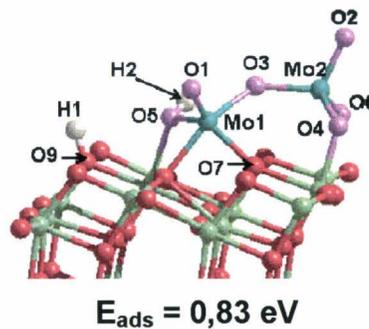


Figure 16 : Adsorption de H_2 sur une liaison pontante $\text{Mo}_{5\text{C}}\text{-O-Ti}$ (site O5) et sur le support d'anatase Ti-O-Ti (site O9).

La densité de spin induite par l'adsorption de H_2 sur les sites les plus stable (O5 et O9) présentée dans la Figure 17, montre que les valeurs importantes de la densité de spin sont

localisées principalement autour de l'atome de molybdène pentacoordiné et autour des atomes de titane, ce qui montre que le deuxième électron ajouté réduit le support TiO_2 et ne réduit pas l'atome de molybdène tétracoordiné (Mo_{4C}). Ainsi, le deuxième atome de molybdène, qui reste tétraédrique, est moins réductible que l'anatase.

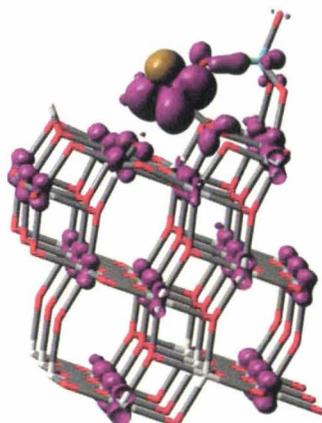


Figure 17 : Densité de spin induite par l'adsorption de H_2 sur $Mo_{5C}-O-Ti$ et sur $Ti-O-Ti$ (sites O8 et O9).

Site	O5-O9	O8-O9	O5-O4	O5-O1	O5-O2	O5-O3
E_{ads}	0,83	0,65	0,45	0,12	0,30	0,02
Mo1-O1	1,69	1,70	1,69	1,89	1,70	1,70
Mo2-O2	1,71	1,71	1,71	1,71	1,89	1,71
Mo1-O3	1,99	1,98	2,01	2,01	2,04	2,19
Mo2-O3	1,87	1,85	1,84	1,86	1,82	2,03
Mo2-O4	1,82	1,82	1,96	1,82	1,77	1,79
Mo1-O5	2,01	1,89	1,99	1,96	1,99	1,99
Mo2-O6	1,82	1,82	1,76	1,82	1,76	1,79
Mo1-O7	1,94	1,99	1,94	1,90	1,93	1,90
Mo-Mo	3,56	3,58	3,63	3,52	3,60	3,81
Etat de spin	triplet	triplet	singulet	triplet	singulet	singulet

Tableau 5 : Paramètres géométriques (Å) et énergies d'adsorption (eV) de la molécule d'hydrogène sur les espèces Mo_2O_6 supporté.

6. Discussion et conclusion

L'étude de la réduction de la surface d'anatase déshydratée par $\frac{1}{2}$ H₂ a montré que le site le plus favorable à l'adsorption d'un atome d'hydrogène est le site oxygène bicoordiné O_{2C}. L'adsorption sur ce site est légèrement endothermique ($E_{\text{ads}} = -0,08$ eV). Dans le cas de la réduction par une molécule d'hydrogène, la configuration la plus favorable trouvée est correspond à l'adsorption moléculaire de H₂ avec une énergie d'adsorption de 0,04 eV (faiblement exothermique). Arrouvel et al.⁷ ont obtenu un résultat semblable. Nos calculs montrent que la surface (101) d'anatase est difficile à réduire, ce qui s'accorde bien avec les travaux expérimentaux de Diebold.⁶

L'étude de la réduction à un électron des espèces monomériques MoO₃ supportées sur la surface (101) d'anatase, montre que le site d'adsorption de l'hydrogène le plus stable est l'atome d'oxygène bicoordiné du support TiO₂. Cette réaction est faiblement exothermique ($E_{\text{ads}} = 0,08$ eV). A notre connaissance, l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur les oxydes de molybdène supportés n'a été déterminée ni de façon expérimentale ni de façon théorique. D'autre part, la densité de spin induite par l'adsorption de $\frac{1}{2}$ H₂ est localisée autour des atomes de titane du support TiO₂, ce qui montre que les espèces monomériques MoO₃ supportées ne sont pas réductibles à un électron. Dans ce cas, la surface (101) d'anatase participe à la réaction et l'énergie de la réaction n'est pas modifiée par la présence de MoO₃. Dans le cas de la réduction par une molécule d'hydrogène, la réaction, qui est endothermique en absence de MoO₃ ($E_{\text{ads}} = -0,37$ eV), devient athermique en présence de MoO₃ ($E_{\text{ads}} = 0,00$ eV). La perte d'entropie due à la perte des degrés de liberté de translation lors de l'adsorption va rendre cette réaction très défavorable même à basses températures. En d'autres termes, les espèces oxomolybdéniques isolées ne sont pas réductibles.

La réduction par $\frac{1}{2}$ H₂ des espèces dimériques supportées entraîne un changement de coordination du molybdène (passage de Mo_{4C} en Mo_{5C}), ce qui favorise largement la

réduction. Les sites d'adsorption les plus réactifs en présence d'espèces dimériques sont localisés sur la liaison pontante Mo-O-Ti (site O5) et sur la liaison Ti-O-Ti du support (site O9). La réaction qui est faiblement exothermique en présence de MoO₃, devient fortement exothermique en présence de Mo₂O₆. L'énergie d'adsorption est de 0,50 eV sur le site O5 et de 0,51 eV sur le site O9. La réaction est globalement une réduction d'un atome de molybdène tétraédrique qui devient pentacoordiné (Mo_{4C}⁶⁺ en Mo_{5C}⁵⁺) après réduction. Nos calculs montrent donc que les espèces dimériques sont donc plus réductibles que les espèces monomériques. Ce résultat est en accord avec les études expérimentales de Chary et al.⁴ montrant que la réductibilité de MoO₃/TiO₂ (anatase) augmente avec la teneur en Mo. Quand la molécule d'hydrogène est adsorbée sur les espèces dimériques supportées; la réaction passe de athermique (en présence d'un seul atome de molybdène sur la surface) à exothermique (E_{ads}= 0,83 eV). La configuration la plus favorable correspond à l'adsorption de H₂ sur l'atome d'oxygène dans la position pontante entre un atome de molybdène pentacoordiné et un atome de titane du support (Mo_{5C}-O-Ti) et sur un oxygène bicoordiné de la surface d'anatase (O_{2C}). La densité de spin induite par cette adsorption, montre que les deux électrons additionnés sont situés sur l'atome de molybdène et sur les atomes de titane de la surface d'anatase. Comme dans le cas de la réduction des espèces monomériques adsorbées, la surface (101) participe également à la réaction.

Bibliographie

-
- [1] Ohler, N.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 23419.
- [2] Seyedmonir, S. R. ; Howet, R. F. *J. Catal.* **1988**, 110, 216.
- [3] Quincy, B. R.; Houalla, M.; Proctor, A.; Hercules, M. D. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1520.
- [4] Chary, K. V. R.; Bhaskar, T.; Seela, K. K.; Lakshmi, K. S.; Reddy, K. R. *App. Catal. A: General* **2001**, 208, 291.
- [5] Redey, A.; Goldwasser, J.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1988**, 113, 82.
- [6] Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53.
- [7] Arrouvel, C. ; Toulhoat, H. ; Breyse, M. ; Raybaud, P. *J. Catal.* **2004**, 226, 260.

Chapitre V

Réactivité du méthanol sur les oxydes de molybdène adsorbés

CHAPITRE V : Réactivité du méthanol sur les oxydes de molybdène adsorbés

1.	<i>Introduction</i>	145
2.	<i>Réactivité du méthanol sur les espèces monomériques supportées sur l'anatase</i>	146
2.1.	Adsorption de la molécule du méthanol	146
2.1.1.	Géométrie du CH₃OH et CH₂O en phase gaz	146
2.1.2.	Adsorption moléculaire	152
2.1.3.	Détermination des intermédiaires réactionnels	153
2.1.4.	Profil énergétique	160
2.2.	Aspect cinétique de l'oxydation de CH₃OH sur MoO₃/TiO₂(101)-anatase	162
2.2.1.	Rupture de la liaison oxygène-hydrogène	163
2.2.2.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support	164
2.2.3.	Rupture de la liaison carbone-hydrogène	165
2.2.4.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support	166
3.	<i>Réactivité du méthanol sur les espèces dimériques supportées sur l'anatase</i>	168
3.1.	Adsorption de la molécule du méthanol	168
3.1.1.	Adsorption moléculaire	168
3.1.2.	Détermination des intermédiaires réactionnels	170
3.1.3.	Profil énergétique	177
3.2.	Aspect cinétique de l'adsorption de CH₃OH sur Mo₂O₆/TiO₂(101)-anatase	179
3.2.1.	Rupture de la première liaison oxygène-hydrogène	179
3.2.2.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support	180
3.2.3.	Rupture de la liaison carbone-hydrogène	181
3.2.4.	Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support d'anatase	182
4.	<i>Discussion et conclusion</i>	184
	<i>Bibliographie</i>	188

1. Introduction

Les résultats obtenus dans les chapitres précédents nous ont permis de déterminer la nature la plus probable des espèces monomériques MoO_3 et dimériques Mo_2O_6 adsorbées sur la face (101) déshydratée de l'anatase, ainsi que les sites les plus réductibles de ces deux phases. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la réactivité de la molécule de méthanol sur ces agrégats afin de déterminer les étapes clés du mécanisme réactionnel. Dans une première partie, nous étudierons les adsorptions moléculaires et dissociatives de la molécule de méthanol sur les entités monomériques et dimériques supportées afin de déterminer les points de départ des mécanismes réactionnels. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'aspect cinétique de la réaction catalytique en déterminant les états de transitions et les énergies d'activation des étapes élémentaires proposées.

2. Réactivité du méthanol sur les espèces monomériques supportées sur l'anatase

2.1. Adsorption de la molécule du méthanol

2.1.1. Géométrie du CH₃OH et CH₂O en phase gaz

Dans nos calculs sur l'adsorption de la molécule du méthanol (CH₃OH) et du formaldéhyde (CH₂O), nous avons utilisé les mêmes critères de convergence que ceux utilisés pour les calculs précédents. Les énergies, calculées par VASP, du CH₃OH, CH₂O (voir Figure 1) et de la molécule de dihydrogène après optimisation de la géométrie sont respectivement de -30,33 eV, -22,21 eV et -6,78 eV. Les tableaux 1 et 2 présentent nos résultats comparés à ceux fournis par d'autres études expérimentales¹ et théoriques^{2,3}.

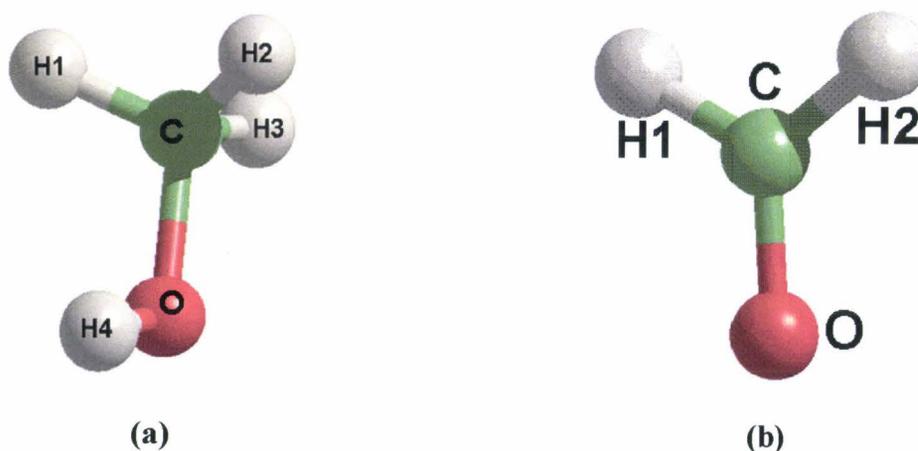


Figure 1 : Structure de la molécule du méthanol (a) et de la molécule du formaldéhyde (b). Les atomes d'hydrogènes (H) sont représentés par les sphères blanches, le carbone (C) par la sphère vert et l'oxygène (O) par la sphère rouge.

Distances (Å)	Notre travail	Expérience [1]	Moussounda [2]	Remediakis et al [3]
C-O	1,43	1,43	1,43	1,43
O-H4	0,97	0,95	0,98	0,98
C-H1	1,10	1,09	1,10	1,10
C-H2	1,10	1,09	1,10	1,10
C-H3	1,10	1,09	1,10	1,10
Angles				
(degré)				
H1-C-H3	109	109	108	109
H2-C-H3	108	109	108	109
H1-C-H2	109	109	108	109
C-O-H4	108	108	109	108
C-O-H1	112	112	112	-
C-O-H2	112	112	112	-
C-O-H3	106	107	107	-

Tableau 1 : Comparaison entre paramètres géométriques calculés et expérimentaux de la molécule du méthanol en phase gaz.

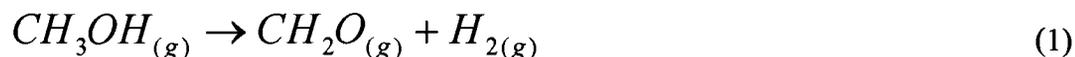
Distances (Å)	Notre travail	Expérience [1]	Remediakis [3]
C-H1	1,12	1,12	1,12
C-H2	1,12	1,12	1,12
C-O	1,21	1,21	1,22

Tableau 2 : Comparaison entre paramètres géométriques calculés et expérimentaux de la molécule du formaldéhyde en phase gaz.

Nos observons sur les tableaux 1 et 2 que nos paramètres géométriques sont tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par d'autres groupes. Sur le

plan géométrique, la description de la molécule de méthanol et de la molécule de formaldéhyde est donc tout à fait satisfaisante.

Le Tableau 3 présente les énergies de réaction calculées pour la réaction d'oxydation du méthanol (réaction 1).



$$\Delta_r E = E(CH_2O) + E(H_2) - E(CH_3OH) \quad (2)$$

composés	$\Delta H_{f(298\text{ K})}^1$ (eV)	E (eV)
	Thermodynamique	Calculée
CH ₃ OH	-2,08	-30,33
CH ₂ O	-1,12	-22,21
H ₂	0	-6,78
$\Delta_r E$ (eV)	0,96	1,34

Tableau 3 : Comparaison entre énergie de la réaction (1) calculée à partir des données thermodynamiques des produits (CH₃OH, CH₂O et H₂) impliqués dans la réaction et théorique (calculée avec VASP).

L'écart entre les deux valeurs du Tableau 3 est du à l'approximation de l'enthalpie de la réaction à la contribution électronique. Pour rapprocher le résultat calculé de la valeur tabulée, il faut prendre en compte les contributions vibrationnelles, translationnelles et rotationnelles à l'enthalpie de la réaction. Le Tableau 4 montre que la prise en compte de l'énergie du point zéro de vibration suffit à corriger les résultats.

Composante principale	Nombre d'onde (cm^{-1})	Contribution énergétique (eV)
Méthanol		1,35
Elongation OH	3681	0,23
Elongation antisymétrique CH_3	3000	0,19
Elongation antisymétrique CH_3	2960	0,18
Elongation symétrique CH_3	2844	0,18
Déformation antisymétrique CH_3	1477	0,09
Déformation antisymétrique CH_3	1477	0,09
Déformation symétrique CH_3	1455	0,09
Déformation d'angle OH	1345	0,08
“Rocking” CH_3	1165	0,07
“Rocking” CH_3	1060	0,07
Elongation CO	1033	0,06
Torsion CH_3	295	0,02
Formaldéhyde		0,70
Elongation antisymétrique CH_2	2843	0,18
Elongation symétrique CH_2	2783	0,17
Elongation CO	1746	0,11
Déformation antisymétrique CH_2	1500	0,09
“Rocking” CH_2	1249	0,08
“Waging” CH_2	1167	0,07
Dihydrogène		0,27
Elongation H_2	4401	0,27

Tableau 4 : Nombres d'onde de vibration expérimentaux et contributions énergétiques associées pour les molécules considérées dans la réaction (1)

On vérifie ainsi que la contribution de l'énergie de vibration à l'enthalpie de la réaction est de -0,38 eV. Ainsi, si on corrige l'enthalpie de la réaction calculée de cette contribution, on retrouve l'énergie électronique expérimentale (1,34 eV). Une autre façon d'envisager le problème est de calculer les fréquences de vibration et de corriger l'énergie théorique de la réaction en incluant les énergies de point zéro calculées. Les résultats sont

rassemblés dans le Tableau 5. On observe, là encore que si la contribution de l'énergie du point zéro calculée est ajoutée à l'énergie électronique, on retrouve une énergie de réaction (0,96 eV) très proche de la valeur expérimentale. Cette vérification permet une vérification supplémentaire de la qualité de la description des molécules puisque l'accord entre les fréquences calculées et les fréquences expérimentales est tout à fait satisfaisant.

Dans la suite du travail, ces corrections vibrationnelles à l'énergie de la réaction ne seront pas prises en compte dans la mesure où il faudrait alors prendre en compte tous les degrés de liberté de la surface et des molécules adsorbées. Ces corrections devront être gardées en mémoire lors de la discussion des résultats.

Composante principale	Nombre d'onde (cm^{-1})	Contribution énergétique (eV)
Méthanol		1,36
Elongation OH	3755	0,23
Elongation antisymétrique CH_3	3053	0,19
Elongation antisymétrique CH_3	2978	0,18
Elongation symétrique CH_3	2930	0,18
Déformation antisymétrique CH_3	1466	0,09
Déformation antisymétrique CH_3	1452	0,09
Déformation symétrique CH_3	1432	0,09
Déformation d'angle OH	1332	0,08
“Rocking” CH_3	1134	0,07
“Rocking” CH_3	1058	0,07
Elongation CO	1010	0,06
Torsion CH_3	293	0,02
Formaldéhyde		0,71
Elongation antisymétrique CH_2	2893	0,18
Elongation symétrique CH_2	2860	0,18
Elongation CO	1764	0,11
Déformation antisymétrique CH_2	1490	0,09
“Rocking” CH_2	1211	0,08
“Waging” CH_2	1148	0,07
Dihydrogène		0,27
Elongation H_2	4318	0,27

Tableau 5 : Nombres d'onde de vibration calculées et contributions énergétiques associées pour les molécules considérées dans la réaction (1)

2.1.2. Adsorption moléculaire

Dans toute cette cinquième partie, les énergies seront exprimées en terme d'énergie de réaction et non en terme d'énergie d'adsorption. Ainsi, une énergie de réaction négative correspond à un processus endothermique, même si il s'agit d'une adsorption (convention inverse de celle adoptée dans les chapitres 3 et 4). Ce changement de convention est rendu nécessaire par le calcul des profils énergétiques et d'énergie de réaction élémentaires autre que des réactions d'adsorption.

Afin de déterminer le point de départ de la réaction d'oxydation catalytique du méthanol en formaldéhyde sur les entités monomériques, nous avons étudié l'adsorption moléculaire de méthanol sur l'espèce la plus stable trouvée dans le troisième chapitre (Figure 2a). Plusieurs études expérimentales^{4,5,6,7,11} effectuées sur l'adsorption de CH₃OH sur des oxydes supportés ont permis de mettre en évidence que CH₃OH s'adsorbe sur un centre métallique. Nous avons considéré dans ce travail que CH₃OH s'adsorbe à la surface via une interaction entre l'atome du molybdène et l'atome d'oxygène de la molécule (réaction de type acide-base de Lewis). La géométrie optimisée de l'adsorption moléculaire de CH₃OH sur les entités MoO₃ adsorbées est présentée dans la Figure 2b. Les différents paramètres géométriques sont rassemblés dans le Tableau 4. Cette réaction est exothermique ($\Delta E = -0,31$ eV). La distance entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène du méthanol (Mo-O5) est relativement importante (2,36 Å). Les longueurs de liaisons C-H, C-O et O-H du méthanol adsorbé présentent des valeurs similaires à celles du méthanol en phase gaz. Ces calculs montrent que l'interaction est faible et que la molécule du méthanol n'est pas activée lors de l'adsorption sur la surface des agrégats MoO₃ monomériques supportées sur l'anatase.

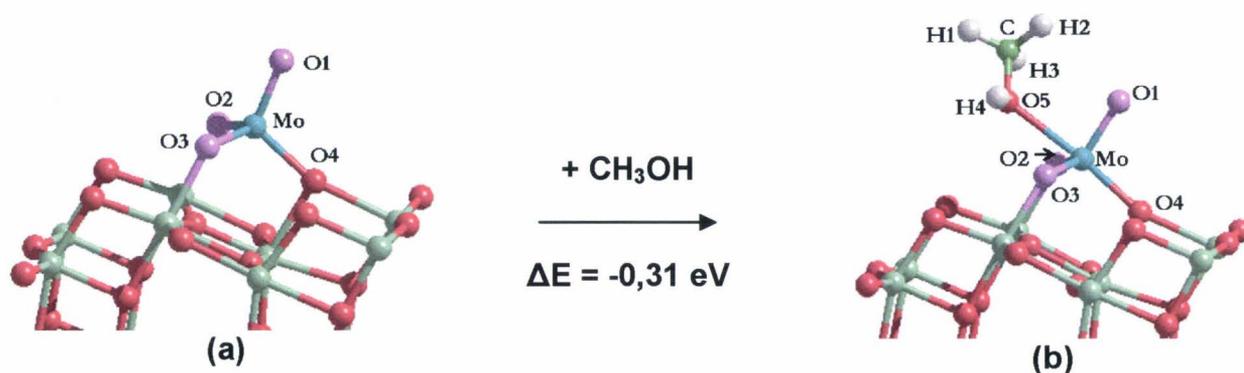


Figure 2 : Configuration initiale : adsorption du MoO₃ sur TiO₂ (101)-anatase (a), suivie de l'adsorption moléculaire de CH₃OH sur la surface (b).

2.1.3. Détermination des intermédiaires réactionnels

Nous avons supposé que la deuxième étape de la réaction d'oxydation du méthanol sur les espèces monomériques supportées est une réaction de type acide-base de Brønsted entraînant la rupture de la liaison OH de l'alcool. Le transfert direct d'un proton vers la surface du support n'est pas envisageable, l'hydrogène étant trop éloigné de cette surface. Afin de pouvoir étudier le transfert de l'atome d'hydrogène, nous avons donc sélectionné deux sites oxygène de la phase active MoO₃ ; un site O1 localisé sur la liaison terminale Mo=O et un site pontant O3 localisé entre Ti et Mo.

Dans un premier temps, nous avons étudié le transfert sur l'oxygène terminal O1. Cette étape est présentée sur la Figure 3. Ce transfert diminue fortement la longueur de la liaison entre l'atome d'oxygène du groupement méthoxy et l'atome du molybdène (Mo-O5 : de 2,36 à 1,89 Å). Cette diminution indique une forte augmentation de l'interaction entre le groupement alcoolate et les entités monomériques MoO₃ de la surface (réaction de type acide-base de Lewis). La différence d'énergie pour cette étape est seulement 0,23 eV et ne reflète pas cette forte interaction, ce qui peut être relié à la faible basicité de Brønsted de l'atome O1. La longueur de la liaison O1-H4 formée est de 0,99 Å, distance typique d'une liaison OH. Le transfert d'hydrogène entraîne également un allongement de la longueur de la liaison Mo=O1

qui passe de 1,71 à 1,95 Å. D'autre part, la longueur de la liaison C-O5 est peu affectée ; elle passe de 1,44 à 1,42 Å, et les distances C-H sont similaires à celles relevées dans la géométrie de départ et dans la molécule en phase gaz. Enfin, nous observons la rupture de la liaison Mo-O4, et la géométrie de molybdène est tétraédrique.

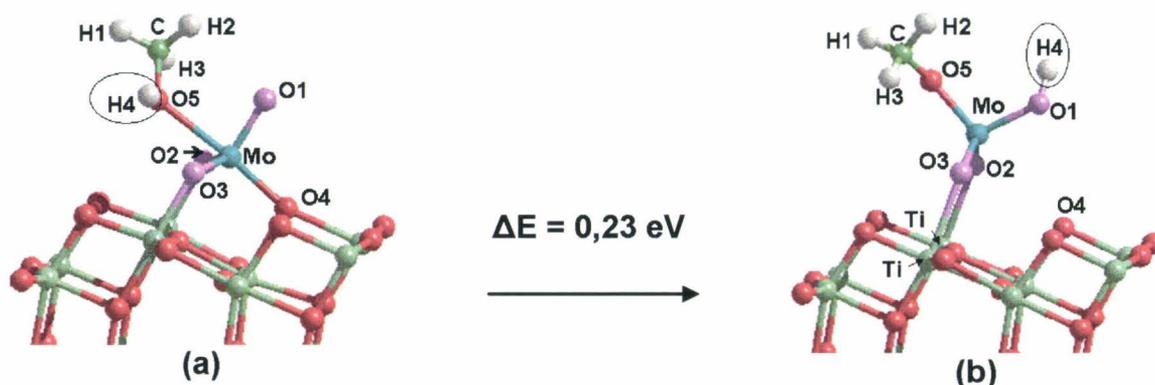


Figure 3 : Transfert du premier hydrogène vers l'oxygène O1 de la liaison terminale Mo=O.

Nous avons également étudié le transfert sur l'atome d'oxygène O3 qui est situé à 2,35 Å de proton H4. La géométrie optimisée est présentée dans la Figure 4b. La formation de la liaison O-H sur l'oxygène pontant O3 entraîne un allongement des liaisons Mo-O3 et O3-Ti, dont leurs longueurs passent respectivement de 1,84 à 2,06 Å et de 2,02 à 2,17 Å (voir Tableau 4). Logiquement, la liaison Mo-O5 voit sa longueur diminuer (de 2,36 à 1,89 Å). La géométrie de l'atome de molybdène est alors celle d'une bipyramide trigonale, sans rupture de la liaison Mo-O4. Cette étape est faiblement exothermique et l'énergie de la réaction ($\Delta E = -0,06 \text{ eV}$) est nettement inférieure à celle obtenue pour le transfert sur l'oxygène terminal O1 ($\Delta E = 0,23 \text{ eV}$). Dans la suite du mécanisme réactionnel, nous avons donc considéré que le premier transfert d'atome d'hydrogène se fait sur un oxygène pontant (O3).

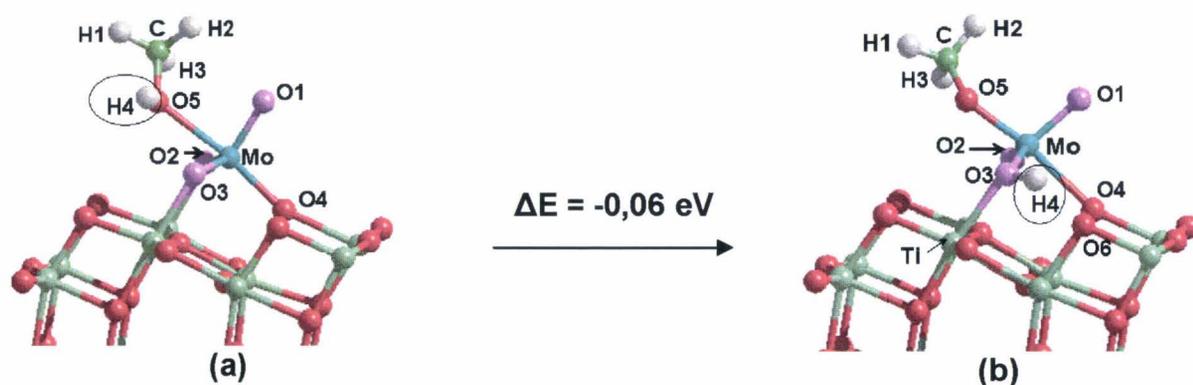


Figure 4 : Transfert du premier hydrogène vers l'oxygène pontant O3 de la liaison Mo-O-Ti.

La suite du déplacement de l'atome d'hydrogène consiste en un saut de celui-ci sur l'oxygène pontant O6 du support (voir Figure 5b). La distance de 1,87 Å entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène (O5) de l'alcoolate est proche à celle obtenue pour la géométrie de départ (1,89 Å). Ce transfert de proton est une réaction exothermique ($\Delta E = -0,16 \text{ eV}$), qui entraîne une diminution des longueurs de liaisons Mo-O3 (-0,26 Å) et O3-Ti (-0,13 Å) par rapport à la géométrie de départ (Figure 5a). D'autre part, on observe sur la géométrie d'arrivée la rupture de la liaison Mo-O4 et la géométrie du molybdène passe de bipyramide trigonale à tétraédrique. Le déplacement de l'hydrogène sur la surface sera favorisé par le gain d'entropie configurationnelle de cet état. Le nombre de position possible de l'hydrogène sur la surface étant plus grand que sur le monomère MoO₃.

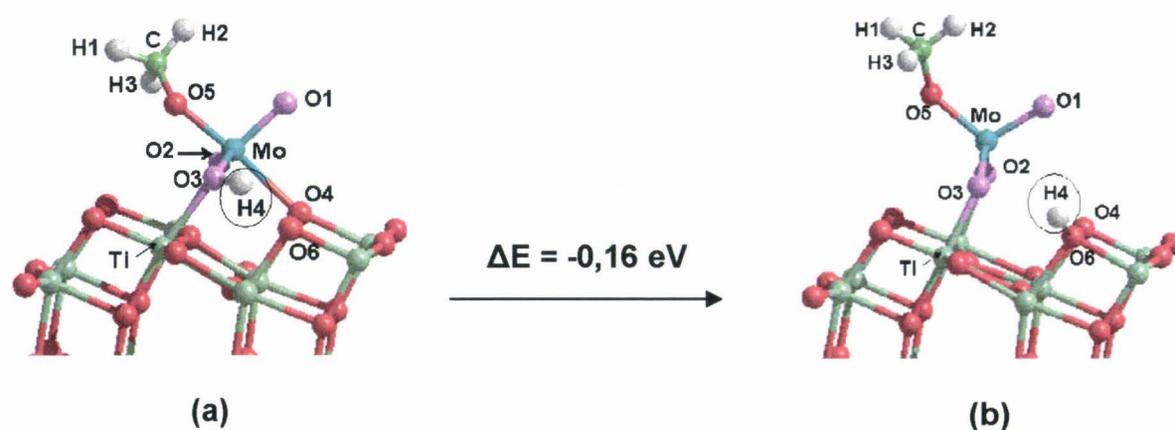


Figure 5 : Transfert d'hydrogène vers l'oxygène voisin (O6) du support anatase.

L'étape suivante du mécanisme réactionnel est la rupture de la liaison C-H du groupement méthoxy, correspondant formellement à l'oxydation du fragment carboné et donc à la réduction du métal de transition. La dernière étape de la réaction sera alors la désorption de la molécule de formaldéhyde ($\text{CH}_2=\text{O}$), étape laissant une molécule d'hydrogène dissociée adsorbée à la surface du catalyseur. Cette étape de réduction pourrait faire apparaître des électrons célibataires et un état paramagnétique. Nous avons donc systématiquement testé les deux possibilités ("couches ouvertes" et "couches fermées"). Le système est toujours plus stable dans l'état diamagnétique ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de la réduction des structures monomériques présentées dans le chapitre précédent. L'ensemble des résultats de cette partie de chapitre est donc relatif à des états de spin singulets.

Dans un premier temps, nous avons testé le transfert de l'atome d'hydrogène H2 vers l'atome d'oxygène (O1) situé sur la liaison terminale $\text{Mo}=\text{O}_1$ (voir Figure 6). La différence d'énergie entre la géométrie de départ (Figure 6a) et la géométrie d'arrivée (Figure 6b) est de 1,28 eV. Le transfert de l'atome d'hydrogène sur la liaison terminale entraîne un allongement de cette liaison (de 1,72 à 1,93 Å), et augmente la distance entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène O5 (de 1,87 à 2,12 Å) ce qui dénote une nette diminution de l'interaction avec l'atome de molybdène quand on passe de l'alcoolate au formaldéhyde qui est en accord avec le fait que l'oxygène est formellement saturé dans le formaldéhyde alors qu'il est

insaturé dans l'alcoolate. Cette diminution de l'interaction entre l'oxygène de la molécule et l'atome de molybdène permet la reformation de la liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène O4 du support ($d(\text{Mo-O4}) = 2,03 \text{ \AA}$), et la géométrie de l'atome de molybdène redevient celle d'une bipyramide trigonale. On observe également une augmentation de la longueur de la liaison Mo-O3 (de 1,80 à 1,88 \AA), et la diminution de la liaison Ti-O3 (de 2,04 à 1,94 \AA). Enfin, nous avons trouvé que les longueurs de liaisons C-H (1,10 \AA) et C=O (1,24 \AA) du groupement formaldéhyde sont proches de celles de la molécule en phase gaz (1,12 \AA et 1,21 \AA).

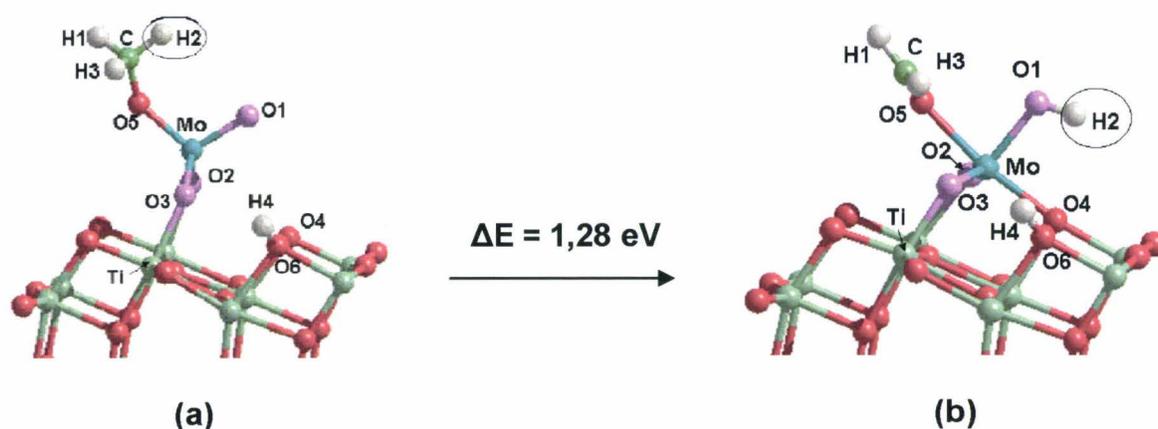


Figure 6 : Rupture de la liaison C-H2 et transfert de l'atome d'hydrogène H2 vers l'oxygène O1 de la liaison terminale (Mo=O).

Nous avons également testé une deuxième configuration, pour laquelle l'atome d'hydrogène H3 est transféré vers un oxygène pontant (O3) situé entre l'atome de molybdène et l'atome du titane de la surface d'anatase (voir Figure 7b). La réaction est également fortement endothermique ($\Delta E = 1,17 \text{ eV}$), mais elle est moins défavorable que celle testée précédemment (Figure 6b). La rupture de la liaison C-H3 entraîne la diminution de la distance entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène O5 (de 1,43 à 1,25 \AA) distance classique pour le formaldéhyde, et l'augmentation de la distance entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène O5 qui passe de 1,87 à 2,13 \AA , on retrouve la même distance que pour le transfert sur l'atome O1. Les liaisons Mo-O3 et O3-Ti voient leurs longueurs augmenter : elles sont

alors respectivement de 2,06 et de 2,16 Å. Enfin, on observe également la reformation de la liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène du support ($d(\text{Mo-O4}) = 2,05 \text{ \AA}$), et la géométrie de l'atome de molybdène redevient également celle d'une bipyramide trigonale.

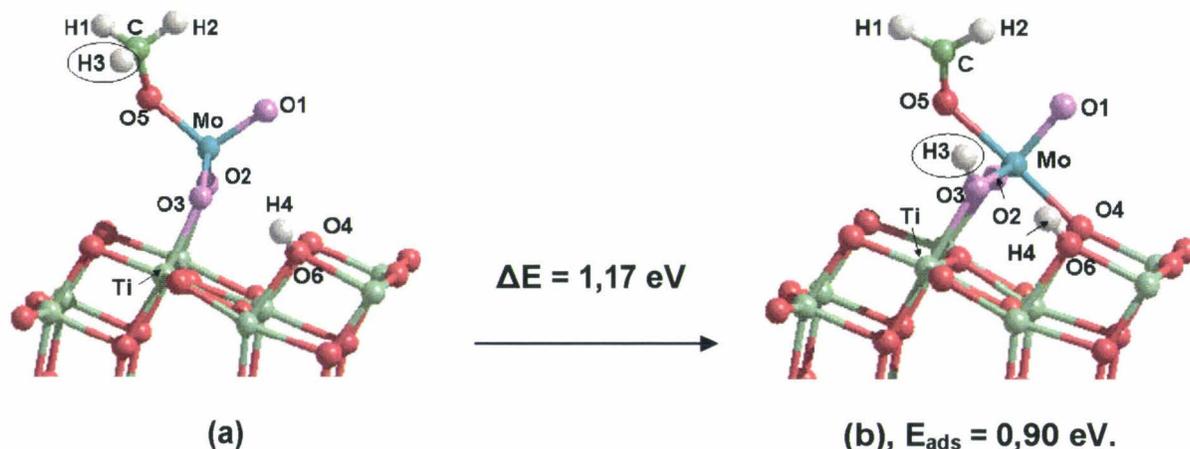


Figure 7 : Rupture de la liaison C-H3 et transfert du second atome d'hydrogène (H3) vers l'oxygène O3 de la liaison pontante Mo-O-Ti.

Comme alternative à la désorption directe du formaldéhyde, nous avons étudié le déplacement de l'atome d'hydrogène (H3) vers l'oxygène (O7) situé sur la surface du support TiO₂ (voir Figure 8b). La réaction est endothermique et la différence d'énergie entre la géométrie de départ et la géométrie d'arrivée est égale à 0,11 eV. La molécule de formaldéhyde se trouve alors à 2,40 Å de l'atome de molybdène, une distance plus élevée que celle relevée dans la géométrie de départ (2,13 Å).

Il est intéressant de calculer les énergies d'adsorption du formaldéhyde dans les deux structures proposées. Ainsi, l'énergie d'adsorption du formaldéhyde sur la surface réduite passe de 0,90 eV (Figure 7b) quand l'atome d'hydrogène est situé sur un atome d'oxygène lié au molybdène à 0,59 eV (Figure 8b) quand l'atome d'hydrogène est adsorbé sur le support. Cette constatation justifie la dernière étape envisagée : le déplacement de l'atome

d'hydrogène du groupement oxomolybdénique vers le support devrait faciliter la désorption du formaldéhyde de la surface.

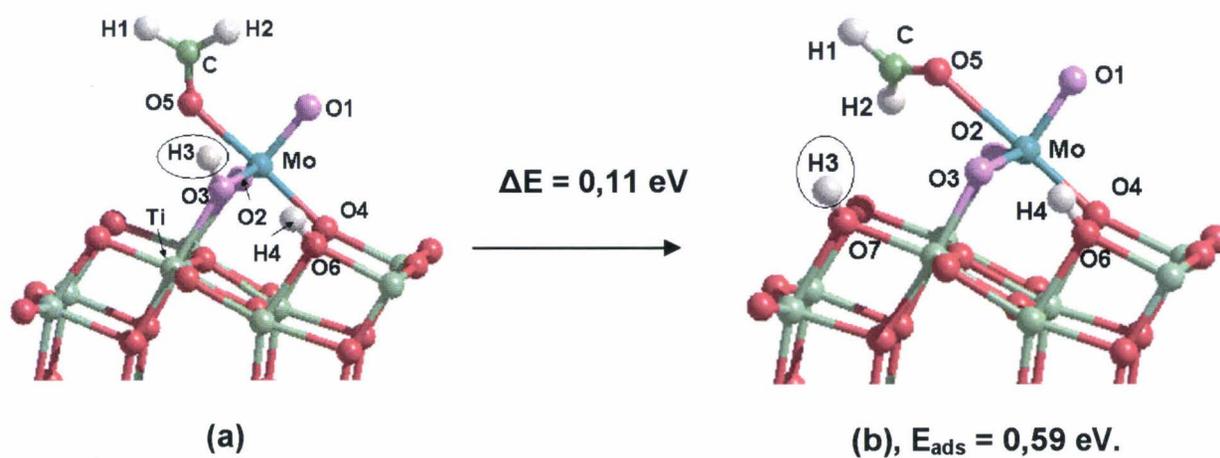


Figure 8 : Transfert du second atome d'hydrogène (H3) vers la surface d'anatase.

Liaisons	Longueurs de liaisons						
	Figure 2b	Figure 3b	Figure 4b	Figure 5b	Figure 6b	Figure 7b	Figure 8b
Mo-O1	1,71	1,95	1,71	1,72	1,93	1,71	1,71
Mo-O2	1,83	1,77	1,80	1,81	1,82	1,85	1,85
Mo-O3	1,84	1,77	2,06	1,80	1,88	2,06	1,86
Mo-O4	1,96	2,11	2,21	3,45	2,03	2,05	1,96
Mo-O5	2,36	1,89	1,89	1,87	2,12	2,13	2,40
Ti-O2	2,03	2,20	2,10	2,07	2,09	2,04	2,07
Ti-O3	2,02	2,27	2,17	2,04	1,94	2,16	1,98
C-O5	1,44	1,42	1,42	1,43	1,24	1,25	1,23
C-H1	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11
C-H2	1,10	1,10	1,10	1,10	-	1,10	1,11
C-H3	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	-	-
O5-H4	0,98	-	-	-	-	-	-

Tableau 4 : Paramètres géométriques (Å) de la réactivité du méthanol sur les espèces monomériques supportées sur l'anatase.

2.1.4. Profil énergétique

A partir des intermédiaires les plus stables trouvées dans la partie précédente, nous pouvons proposer un mécanisme réactionnel pour l'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur les agrégats monomériques MoO_3 supportées sur la surface (101) de TiO_2 anatase. L'adsorption moléculaire du méthanol sur ces espèces adsorbées est exothermique de -0,31 eV (Figure 2). Une fois la molécule adsorbée, on procède à la dissociation du méthanol, qui forme un groupement méthoxy adsorbé sur l'atome de molybdène ($\text{CH}_3\text{O-Mo-}$) et un

groupement OH sur la liaison pontante Mo-O-Ti. Cette dissociation est faiblement exothermique de -0,06 eV (Figure 4). L'étape suivante consiste à transférer l'atome d'hydrogène du groupement Mo-O3(H)-Ti vers l'oxygène du support TiO₂, qui forme du groupement hydroxyle sur la surface d'anatase. Cette étape est exothermique de -0,16 eV (Figure 5). La rupture de la liaison C-H et le transfert du second atome d'hydrogène de la molécule du méthanol se fait sur l'oxygène pontant de la phase active MoO₃ et produit du groupement formaldéhyde (CH₂=O). Cette étape est une réaction fortement endothermique de 1,17 eV (Figure 7). C'est cette dernière étape qui semble limitante pour ce mécanisme réactionnel. Le calcul des énergies d'activation présenté dans la partie suivante permettra de confirmer cette hypothèse. Enfin la dernière étape du chemin réactionnel proposé correspond soit à la désorption de la molécule de formaldéhyde de la surface du catalyseur (représenté par les lignes pointillées dans le profil énergétique, Figure 9), avec une énergie de désorption égale 0,90 eV, soit au transfert de l'atome d'hydrogène du groupement Mo-O3(H)-Ti vers l'oxygène situé sur le support d'anatase et ensuite le départ de la molécule de formaldéhyde. Dans ce cas les énergies de réactions successives sont de 0,11 eV et 0,59 eV (Figure 8).

Le calcul de l'énergie d'activation de l'étape de transfert de l'atome d'hydrogène vers le support d'anatase dans la partie suivante, permettra de la comparer avec l'énergie d'adsorption de la molécule de formaldéhyde ($E_{\text{ads}} = 0,90$ eV), et d'en déduire la nécessité ou pas de cette dernière étape pour faciliter la désorption de CH₂O. La figure ci-dessous récapitule le profil énergétique de toutes ces étapes décrites.

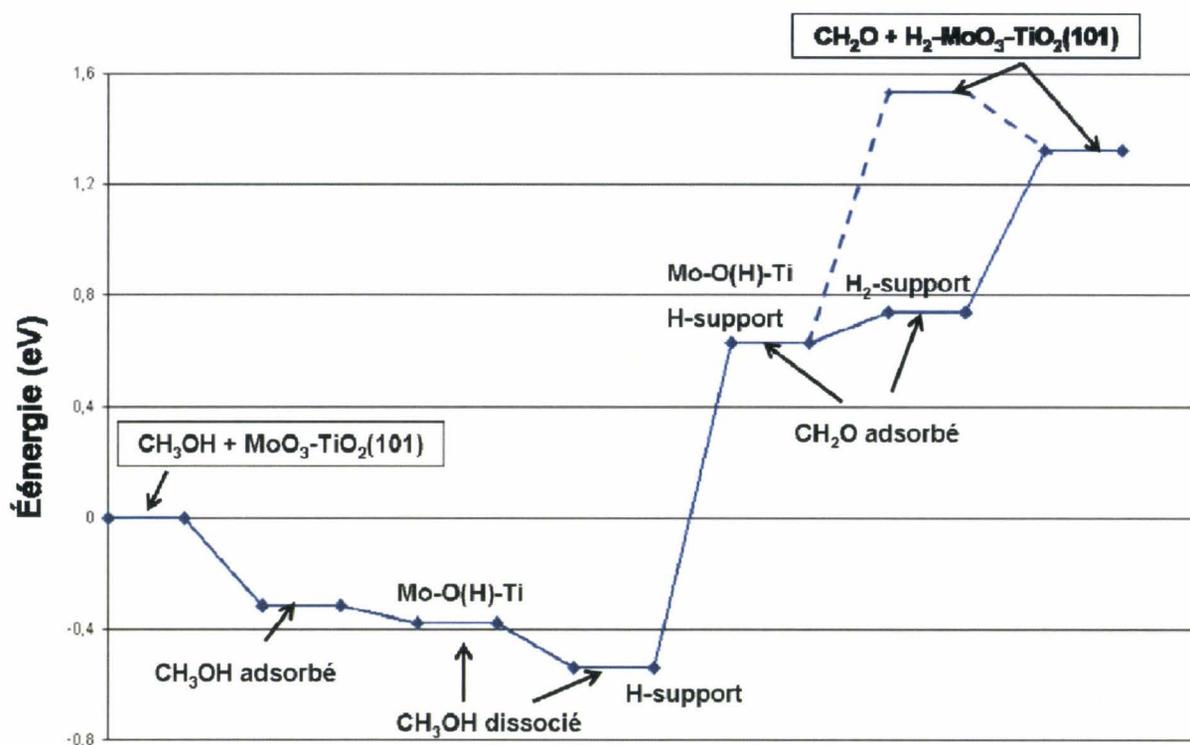


Figure 9 : Profil énergétique de l'adsorption de la molécule du méthanol sur les espèces monomériques isolées MoO_3 supportées sur $\text{TiO}_2(101)$ -anatase.

2.2. Aspect cinétique de l'oxydation de CH_3OH sur $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2(101)$ -anatase

L'objectif de cette partie est de calculer les énergies d'activation des étapes élémentaires du mécanisme réactionnel précédemment proposé, afin de déterminer l'étape cinétiquement limitante. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode NEB implémentée dans VASP (voir chapitre II), méthode de calcul permettant d'accéder au chemin d'énergie minimale entre un état initial et un état final et de déterminer l'énergie d'activation (E_a).

Une fois la géométrie du complexe activé obtenue, nous avons caractérisé la structure en effectuant un calcul de fréquence afin de vérifier qu'il existait bien une et une seule fréquence imaginaire correspondant à une seule valeur propre négative de la matrice Hessienne.

2.2.1. Rupture de la liaison oxygène-hydrogène

La Figure 10 présente la géométrie de l'état de transition pour la première étape du cycle catalytique. L'énergie d'activation pour le premier transfert d'hydrogène (H4) vers l'atome d'oxygène pontant O3 des entités MoO₃ est de 0,71 eV. L'atome d'hydrogène est à 1,25 Å de l'atome d'oxygène O3 et à 1,21 Å de l'atome d'oxygène O5. La longueur de la liaison C-O5 de la molécule du méthanol est pratiquement inchangée : 1,42 Å pour l'état de transition contre 1,44 Å pour la molécule adsorbée (Figure 2b). La longueur de la liaison entre l'atome d'oxygène O5 du CH₃OH et l'atome de molybdène est quant à elle de 2,12 Å. La géométrie du complexe activé trouvée est proche de la géométrie d'arrivée (Figure 4b).

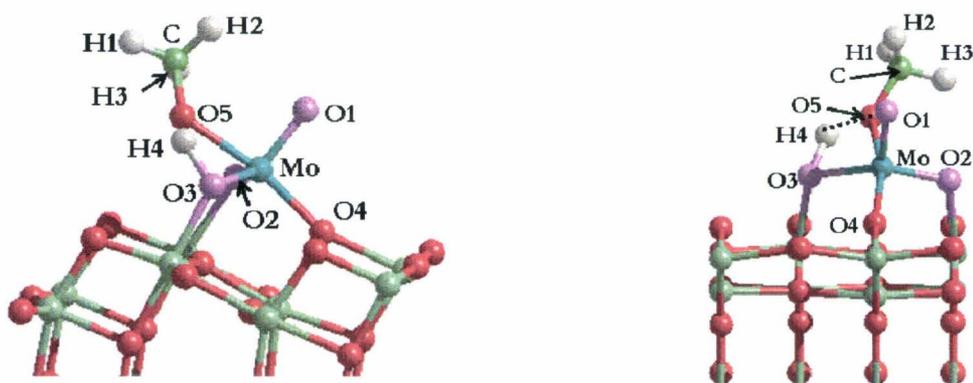


Figure 10 : Etat de transition pour le premier transfert d'hydrogène vers l'atome d'oxygène pontant du MoO₃. $E_a = 0,71$ eV.

La valeur de l'énergie d'activation ($E_a = 0,98$ eV) pour le transfert d'hydrogène vers l'oxygène terminal O1 (Figure 11), a été trouvée supérieure (+0,27 eV) à celle du transfert vers l'oxygène pontant O3 ($E_a = 0,71$ eV). Le transfert du premier atome d'hydrogène se fait donc vers l'oxygène pontant O3 et non vers l'oxygène terminal O1. Ce résultat justifie le profil énergétique présenté jusqu'à présent dans lequel le transfert se fait vers l'oxygène

pointant comme première étape de la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur les entités monomériques adsorbées.

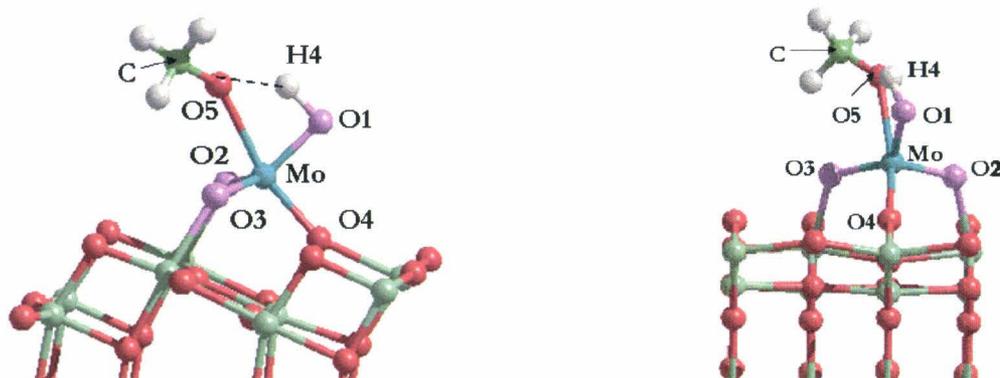


Figure 11 : Etat de transition pour le transfert d'hydrogène vers l'oxygène terminal O1.

$$E_a = 0,98 \text{ eV.}$$

2.2.2. Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support

L'énergie d'activation pour le déplacement de l'atome d'hydrogène (H4) vers l'oxygène O6 du support est égale à 0,47 eV. La géométrie de l'état de transition présentée dans la Figure 12, est proche de celle obtenue dans la géométrie de départ (Figure 5a). Dans la géométrie du complexe activé, l'hydrogène H4 est à 1,27 Å de l'atome d'oxygène O3 et à 1,24 Å de l'atome d'oxygène O6 du support. La distance Ti-O3 (2,16 Å) est similaire à celle obtenue dans la géométrie de départ (2,17 Å). Tandis que la distance Mo-O3 (1,95 Å) se situe entre celle de la géométrie de départ (2,06 Å) et celle d'arrivée (1,80 Å).

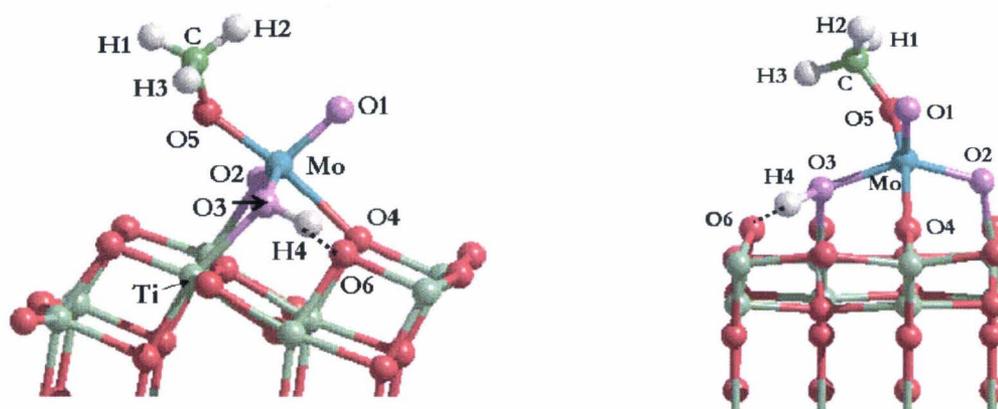


Figure 12 : Etat de transition de déplacement d'hydrogène H4 vers le support. $E_a = 0,47$ eV.

2.2.3. Rupture de la liaison carbone-hydrogène

L'énergie d'activation de la rupture de la liaison C-H est égale à 1,61 eV. La géométrie de l'état de transition est présentée dans la Figure 13. Cette structure est proche de la géométrie d'arrivée (Figure 7b) ce qui est en accord avec la forte endothermicité de la réaction. L'atome d'hydrogène H3 est à 1,52 Å de l'atome de carbone et à 1,17 Å de l'atome d'oxygène O3. La longueur de la liaison Mo-O4 (2,25 Å) dans le complexe activé est largement diminué (-1,20 Å) comparée à celle obtenue dans la structure de départ (3,45 Å) (Figure 7a). Quant à la liaison Mo-O5 dans l'état de transition (1,93 Å), elle voit sa longueur augmenter (+0,06 Å) par rapport à celle relevée dans la géométrie de départ (1,87 Å). La longueur de la liaison entre le carbone et l'oxygène (O5) dans l'état de transition (1,34 Å) se situe entre celle de la géométrie de départ (1,25 Å) et celle de la géométrie d'arrivée : 1,43 Å.

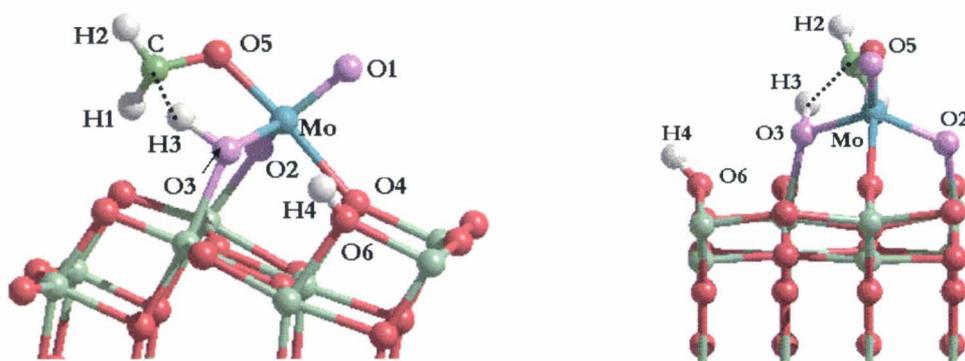


Figure 13 : Etat de transition de la rupture de la liaison C-H3. $E_a = 1,61$ eV.

2.2.4. Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support

Le dernier état de transition que nous avons trouvé correspond au déplacement de l'atome d'hydrogène H3 vers l'oxygène (O7) situé sur le support (Figure 14). L'énergie d'activation de la réaction est de 1,13 eV. Cette énergie est supérieure à l'énergie d'adsorption de la molécule de formaldéhyde sur la surface réduite avec une molécule d'hydrogène dissociée sur l'oxygène pontant O3 (de MoO_3) et sur l'oxygène pontant O6 (de TiO_2) ($E_{\text{ads}} = 0,90$ eV, Figure 7b), ce qui montre que l'étape correspondant au déplacement d'atome d'hydrogène vers l'oxygène O7 situé le support (Figure 8), n'est pas nécessaire pour le mécanisme réactionnel, et que la dernière étape du mécanisme est vraisemblablement la désorption directe de la molécule du formaldéhyde

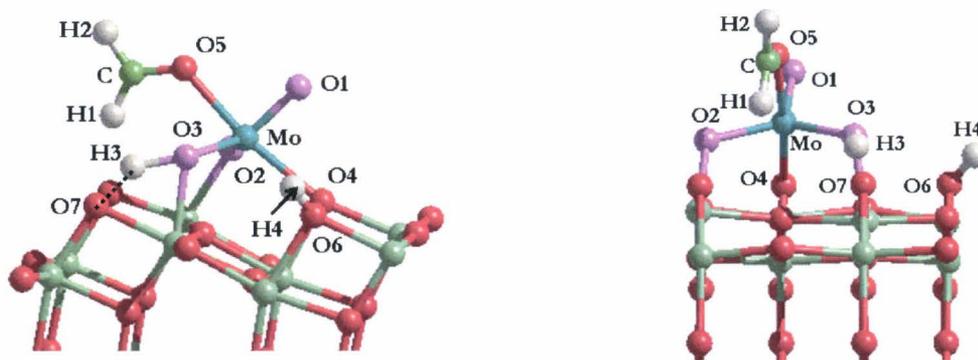


Figure 14 : Etat de transition de déplacement d'hydrogène H3 vers le support. $E_a = 1,13$ eV.

La Figure 15 résume le profil énergétique de la réaction d'oxydation du méthanol sur une entité monomérique supportée, ainsi que les géométries de chaque étape et chaque état de transition. Le départ de CH_2O n'étant pas présenté pour plus de clarté. L'énergie d'activation pour la rupture de la liaison O-H et le transfert du premier atome d'hydrogène vers l'oxygène pontant de la phase active MoO_3 est égale 0,71 eV. Quand l'atome d'hydrogène est déplacé vers le support d'anatase l'énergie d'activation est de 0,47 eV. Enfin, la dernière étape correspondant à l'oxydation du méthanol en formaldéhyde présente une énergie d'activation calculée à 1,61 eV. Cette étape, correspond à la rupture de la liaison C-H et au transfert du second atome d'hydrogène vers l'oxygène situé sur la liaison pontante Mo-O-Ti. La rupture de la liaison C-H est l'étape cinétiquement limitante et l'énergie d'activation obtenue est très élevée comparée à celle trouvée expérimentalement¹⁰ ($E_a = 0,85$ eV).

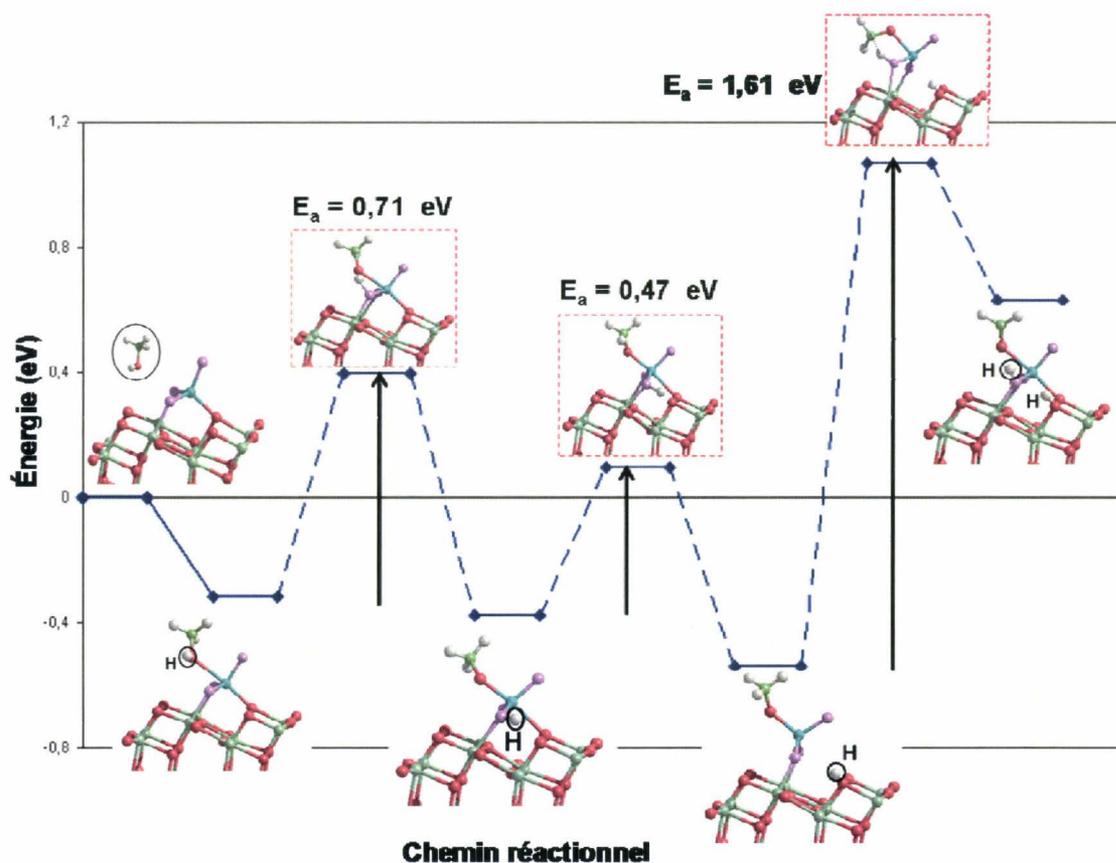


Figure 15 : Profil énergétique de la réaction du CH_3OH sur MoO_3 supportées.

3. Réactivité du méthanol sur les espèces dimériques supportées sur l'anatase

3.1. Adsorption de la molécule du méthanol

3.1.1. Adsorption moléculaire

L'adsorption moléculaire du méthanol sur les espèces d'oxyde de molybdène dimériques supportées sur l'oxyde de titane a été testée sur deux sites de molybdène ; site Mo1 lié avec trois atomes d'oxygènes des entités Mo_2O_6 (O1, O3 et O5) et avec un atome d'oxygène O7 du support. Tandis que le site Mo2 est lié avec quatre atomes d'oxygènes de Mo_2O_6 (O2, O3, O4 et O6).

L'adsorption moléculaire du méthanol sur les entités dimériques adsorbées est exothermique (Figure 16) : l'énergie de la réaction est de -0,50 eV pour l'adsorption sur le site Mo2 et de -0,53 eV sur le site Mo1, ce qui montre que l'adsorption du CH_3OH sur ce dernier site est très légèrement plus favorable (voir Figure 16b). C'est cette structure qui sera considérée dans la suite de nos calculs. Les paramètres géométriques des différentes structures obtenues lors de la réaction d'oxydation du méthanol sur les agrégats Mo_2O_6 adsorbées sont rassemblés dans le Tableau 5. Dans la structure la plus stable présentée dans la Figure 16b, la distance entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène du méthanol (Mo1-O8 : 2,33 Å) est proche à celle obtenue lors de l'adsorption sur le monomère (2,36 Å). L'adsorption du méthanol sur le molybdène (Mo1) a un effet sur la liaison Mo1-O3, dont la longueur passe de 1,89 à 1,93 Å, en contrepartie, la liaison Mo2-O3 voit sa longueur diminuer de 1,93 à 1,89 Å. On retrouve ainsi la dissymétrie dans l'enchaînement Mo-O-Mo que l'on obtient dans le dimère seul. Il faut noter que les longueurs de liaisons C-H, C-O et O-H du CH_3OH sont peu modifiées par l'adsorption. La molécule de méthanol est donc peu activée par l'adsorption sur

les entités dimériques supportées. Cette première étape ne fait pas apparaître de différences significatives entre monomère et dimère.

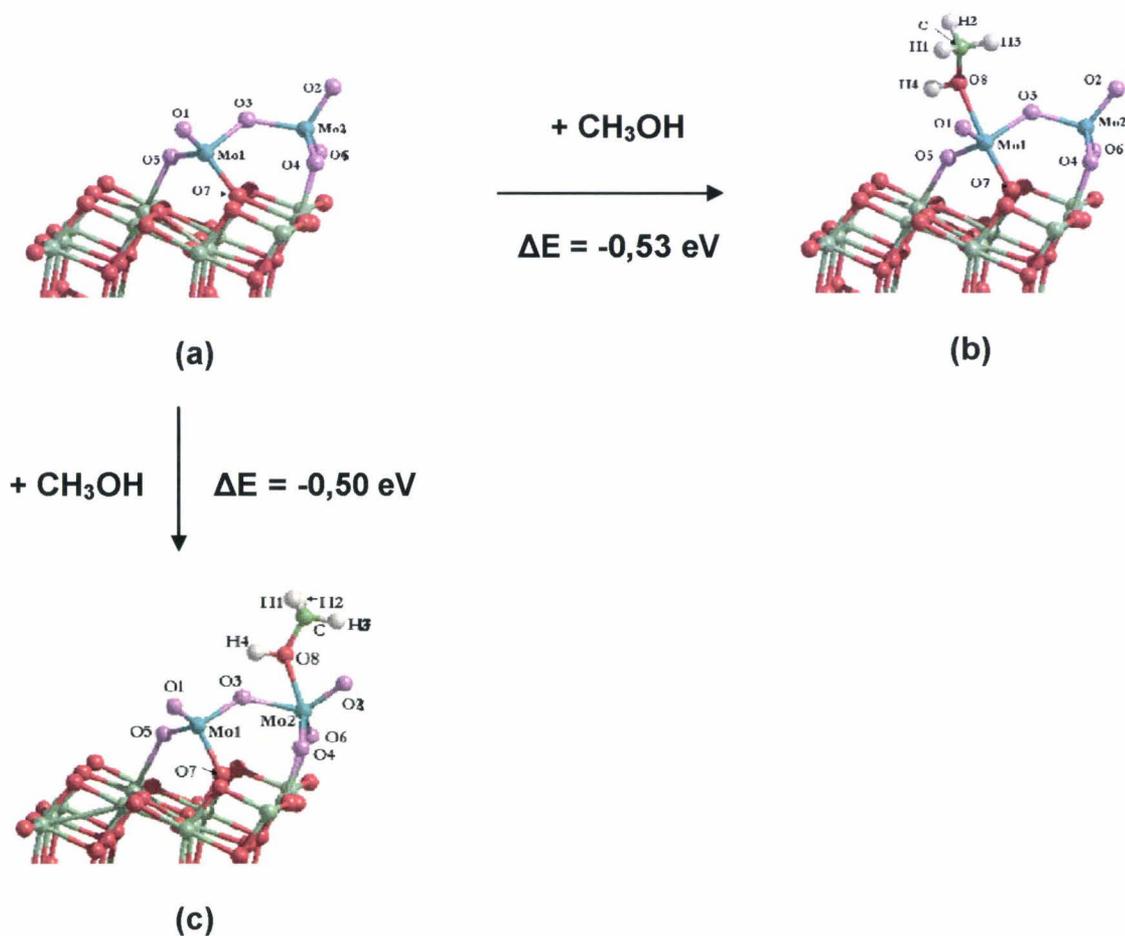


Figure 16 : Configuration initiale : adsorption de Mo₂O₆ sur TiO₂(101)-anatase (a), suivie de l'adsorption moléculaire du CH₃OH sur le site Mo1 (b) et sur le site Mo2 (c).

Liaisons	Longueurs de liaisons					
	Figure 16a	Figure 16b	Figure 18b	Figure 20b	Figure 22b	Figure 24b
Mo1-O1	1,71	1,72	2,03	1,72	2,07	1,75
Mo2-O2	1,71	1,71	1,72	1,72	1,72	1,73
Mo1-O3	1,89	1,93	1,95	1,94	2,00	2,00
Mo2-O3	1,93	1,89	1,89	1,87	1,84	1,87
Mo2-O4	1,80	1,81	1,81	1,80	1,82	1,81
Mo1-O5	1,78	1,79	1,73	1,77	1,72	1,82
Mo2-O6	1,78	1,79	1,79	1,80	1,81	1,80
Mo1-O7	1,89	1,87	1,84	2,34	1,99	2,12
Mo1-O8	-	2,33	1,89	1,87	1,92	2,03
Mo1-Mo2	3,46	3,45	3,58	3,65	3,63	3,59
Ti-O5	-	2,08	1,73	2,10	2,25	1,99
C-O	-	1,45	1,42	1,42	1,27	1,26
O-H4	-	0,98	-	-	-	-
C-H1	-	1,10	1,10	1,10	1,09	1,10
C-H2	-	1,10	1,10	1,10	-	-
C-H3	-	1,09	1,10	1,10	1,09	1,10

Tableau 5 : Paramètres géométriques (Å) des différentes structures observées lors de l'oxydation du méthanol sur les agrégats dimériques.

3.1.2. Détermination des intermédiaires réactionnels

La deuxième étape du mécanisme réactionnel correspond à la dissociation de la fonction alcool de la molécule de méthanol : la rupture de la liaison oxygène-hydrogène (O8-

H4). Pour cela, nous avons sélectionné trois sites oxygène représentatifs de la phase active Mo_2O_6 afin de transférer l'atome d'hydrogène H4 : le site O5 situé sur la liaison pontante $\text{Mo}_{5C}\text{-O-Ti}$, le site O1 situé sur la liaison terminale Mo=O et le site O3 situé entre deux atomes de molybdène.

La première configuration testée correspond au transfert de l'atome d'hydrogène H4 vers le site d'oxygène O5 (Figure 17b). Cette étape est nettement endothermique ($\Delta E = 0,53$ eV).

Quand l'atome d'hydrogène est transféré vers le site d'oxygène O1 situé sur la liaison terminale Mo=O (Figure 18b), la réaction est pratiquement athermique ($\Delta E = 0,04$ eV). On observe sur la géométrie optimisée un net affaiblissement de la liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène O1: sa longueur passe de 1,72 à 2,03 Å (+0,31 Å), ce qui correspond au passage d'une double liaison M=O à une liaison simple. Cet allongement permet une formation d'une liaison entre l'oxygène "terminal" (O1) et l'atome de titane du support (la distance Ti-O1 est de 2,27 Å).

Lorsque l'atome d'hydrogène est transféré vers le site d'oxygène O3 situé entre deux atomes de molybdène (Figure 19b), la réaction est très faiblement endothermique ($\Delta E = 0,06$ eV) et sa valeur est proche de celle obtenue lorsque l'atome d'hydrogène est transféré vers l'oxygène terminale O1 ($\Delta E = 0,04$ eV). Sur la géométrie optimisée, on observe la rupture de la liaison entre l'atome de molybdène et l'atome d'oxygène (Mo1-O3). Cette rupture permet la formation de deux entités monomériques sur la surface, avec le groupement alcoolate adsorbé sur un atome de molybdène pentacoordiné (Mo1) et un proton adsorbé sur l'atome d'oxygène lié au le molybdène tétracoordiné (Mo2). Nous avons vu au début de ce chapitre que les entités monomériques sont peu réductibles et peu réactives. Comme la réductibilité des monomères à déjà été effectué, nous allons donc considérer que cette étape n'intervient pas au cours de la réduction des dimères. Dans ce cas, le premier transfert d'un atome d'hydrogène se fait vers l'oxygène terminal O1.

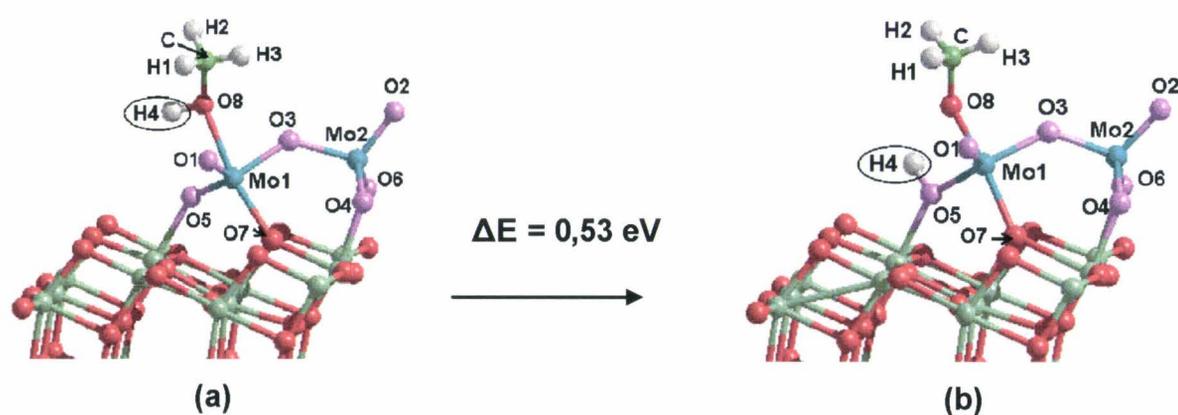


Figure 17 : Transfert du premier hydrogène vers le site d'oxygène O5 de la liaison pontante Mo-O-Ti.

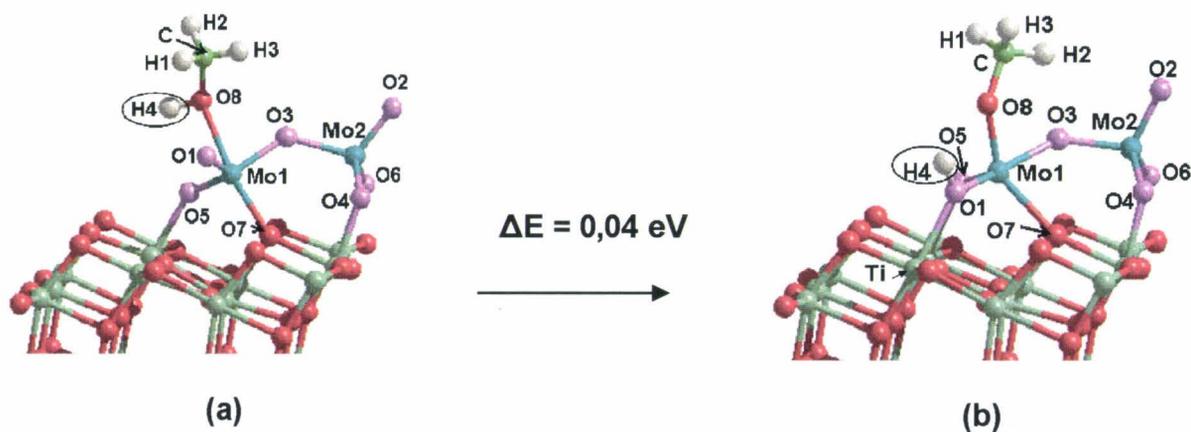


Figure 18 : Transfert du premier hydrogène vers le site d'oxygène O1 de la liaison terminale Mo=O.

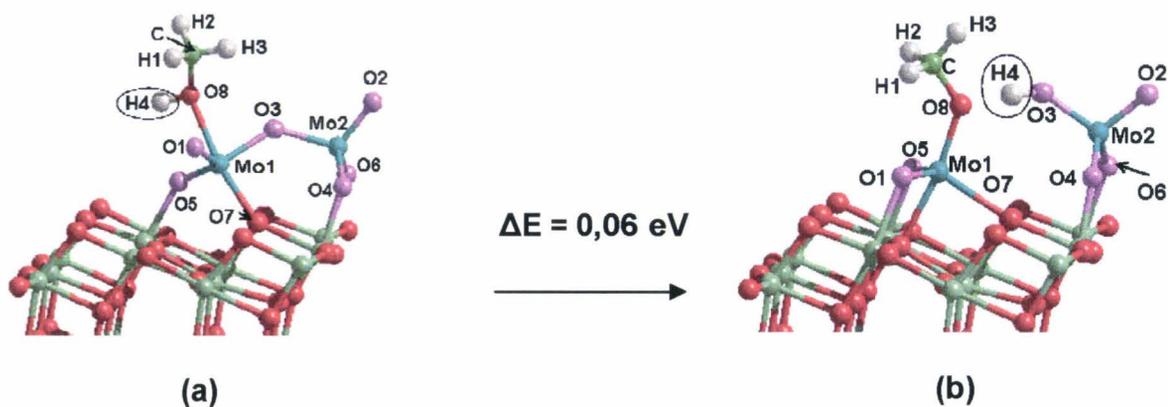


Figure 19 : Transfert du premier hydrogène vers le site d'oxygène pontant O3 de la liaison Mo-O-Mo.

La troisième étape du mécanisme réactionnel est le déplacement de l'atome d'hydrogène H4 situé sur la liaison Mo1-O1(H4)-Ti vers un oxygène pontant (O11) localisé sur la surface d'anatase (voir Figure 20b). Cette réaction est faiblement exothermique de -0,07 eV. Le transfert de l'atome d'hydrogène provoque l'augmentation des longueurs de liaisons Mo1-O5 et Mo1-O7 ; qui passent respectivement à 1,77 Å et à 2,34 Å. Ce transfert provoque également la rupture de la liaison Ti-O1, et la longueur de la liaison Mo-O1 passe de 2,03 à 1,72 Å, longueur caractéristique d'une double liaison molybdène-oxygène. La fonction molybdenyl est ainsi restaurée par le départ du proton.

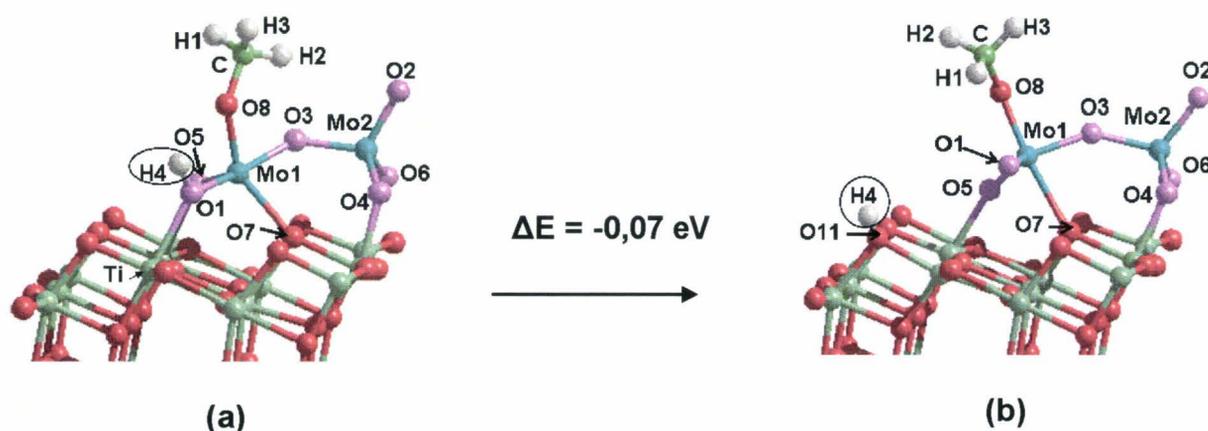


Figure 20 : Transfert d'hydrogène (H4) vers l'oxygène voisin (O11) du support anatase.

L'étape suivante est la rupture de la liaison carbone-hydrogène du groupement méthoxy et le transfert du second hydrogène pour former la molécule de formaldéhyde en laissant une molécule d'hydrogène dissociée adsorbée à la surface du catalyseur. C'est l'étape qui correspond à l'oxydation du fragment organique et à la réduction du catalyseur. Cette réduction pourrait faire apparaître un état paramagnétique, comme dans le cas de la rupture de la liaison C-H du groupement méthoxy adsorbé sur les entités monomériques. Nous avons donc tester systématiquement les deux possibilités ("couches ouvertes" et "couches fermées") et nous avons trouvé que le système est toujours plus stable dans l'état diamagnétique (état de spin singulet). Afin de transférer le second hydrogène, nous avons sélectionné trois sites oxygène à la surface des entités adsorbées : un site d'oxygène (O3)

localisé entre deux atomes de molybdène, un site d'oxygène (O1) situé sur la liaison terminale Mo=O et un site d'oxygène pontant (O5) localisé sur la liaison Mo_{5C}-O-Ti.

La première géométrie testée correspond au transfert de l'atome d'hydrogène H1 vers l'oxygène pontant (O5) situé sur la liaison pontante Mo-O-Ti. On obtient une différence d'énergie de 1,04 eV entre la géométrie de départ (Figure 21a) et la géométrie d'arrivée (Figure 21b): la réaction très nettement endothermique.

Lorsque l'atome d'hydrogène est transféré vers le site d'oxygène O1 situé sur la liaison terminale Mo=O (Figure 22b). La réaction est nettement moins défavorable ($\Delta E = 0,64$ eV). La géométrie optimisée, présentée dans la Figure 22b, est caractérisée par la formation d'une liaison entre l'atome de Ti et l'atome d'oxygène O1 (2,18 Å) et la liaison Mo1-O1 est nettement allongée (passage de 1,72 à 2,07 Å). Cette réaction entraîne donc la disparition de la liaison Mo=O terminale du site actif. D'autre part, la distance C-O8 est de 1,27 Å, alors qu'elle est de 1,21 Å dans la molécule de formaldéhyde en phase gaz, ce qui indique une forte interaction entre la molécule de formaldéhyde et l'atome de molybdène de surface.

Quand l'atome d'hydrogène est transféré vers le site d'oxygène pontant (O3) (Figure 23), la réaction est également endothermique (0,99 ou 1,81 eV selon la configuration finale). Notons que dans les deux géométries testées, nous n'avons pas observé de rupture de la liaison entre l'atome de molybdène et l'atome de d'oxygène (Mo1-O3), contrairement ce qui a été obtenu (formation de deux entités monomériques sur la surface) lors de transfert du proton vers l'oxygène pontant O3 (Figure 19b). Cette constatation, montrant qu'un état réduit est plus stable sous forme de dimère que sous forme de monomère, confirme la plus grande réductibilité des molybdènes dimériques par rapport aux centres monomériques. La géométrie optimisée présentée dans la Figure 24b correspond à une réaction fortement endothermique ($\Delta E = 1,81$ eV). Cette géométrie est nettement moins favorable que celle observée dans la Figure 24c ($\Delta E = 0,99$ eV). Ces deux configurations diffèrent principalement par le mode d'adsorption du formaldéhyde : une adsorption de type η_1 est nettement moins stable qu'une

adsorption de type η^2 . Sur le plan énergétique, aucune de ces deux géométries n'est compétitive par rapport à celle présentée précédemment (Figure 22b). De plus, la géométrie présentée dans la structure 23c (la plus stable) ne pouvant être obtenue en une seule étape élémentaire à partir de la structure 23a, la réaction devrait passer par la structure 23b qui est nettement trop énergétique pour pouvoir entrer dans le mécanisme réactionnel.

On peut donc conclure à partir de ces résultats que la réaction de formation du formaldéhyde se fera grâce à un transfert d'hydrogène vers l'oxygène terminal O1.

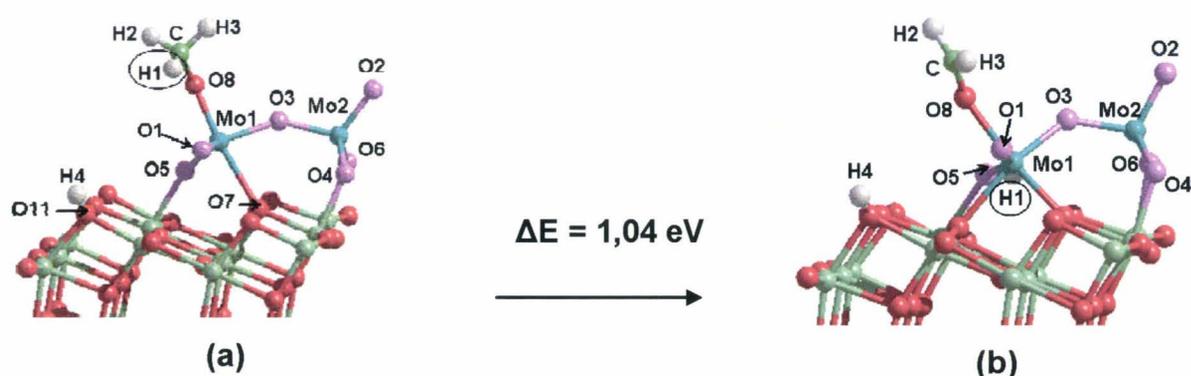


Figure 21 : Rupture de la liaison C-H1 et transfert d'hydrogène (H1) vers le site d'oxygène pontant O5.

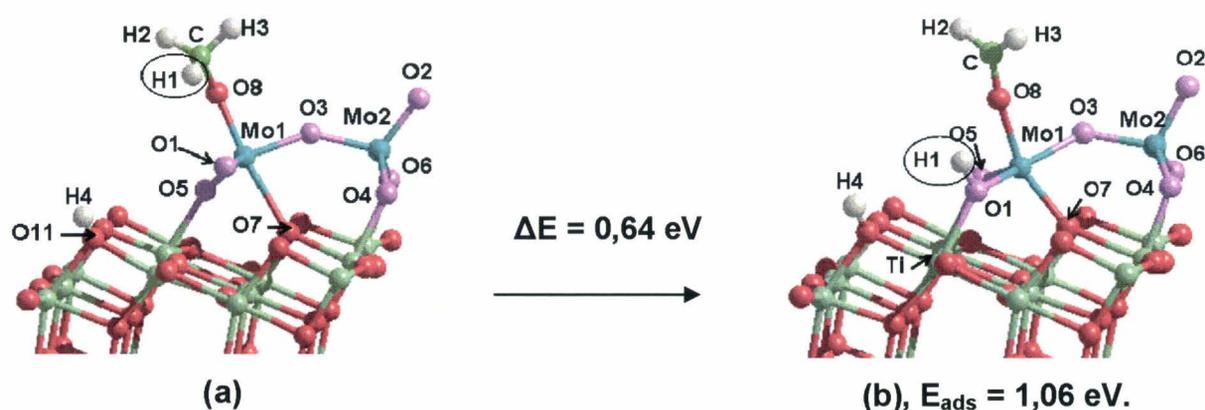


Figure 22 : Rupture de la liaison C-H1 et transfert d'hydrogène (H1) vers le site d'oxygène terminal O1.

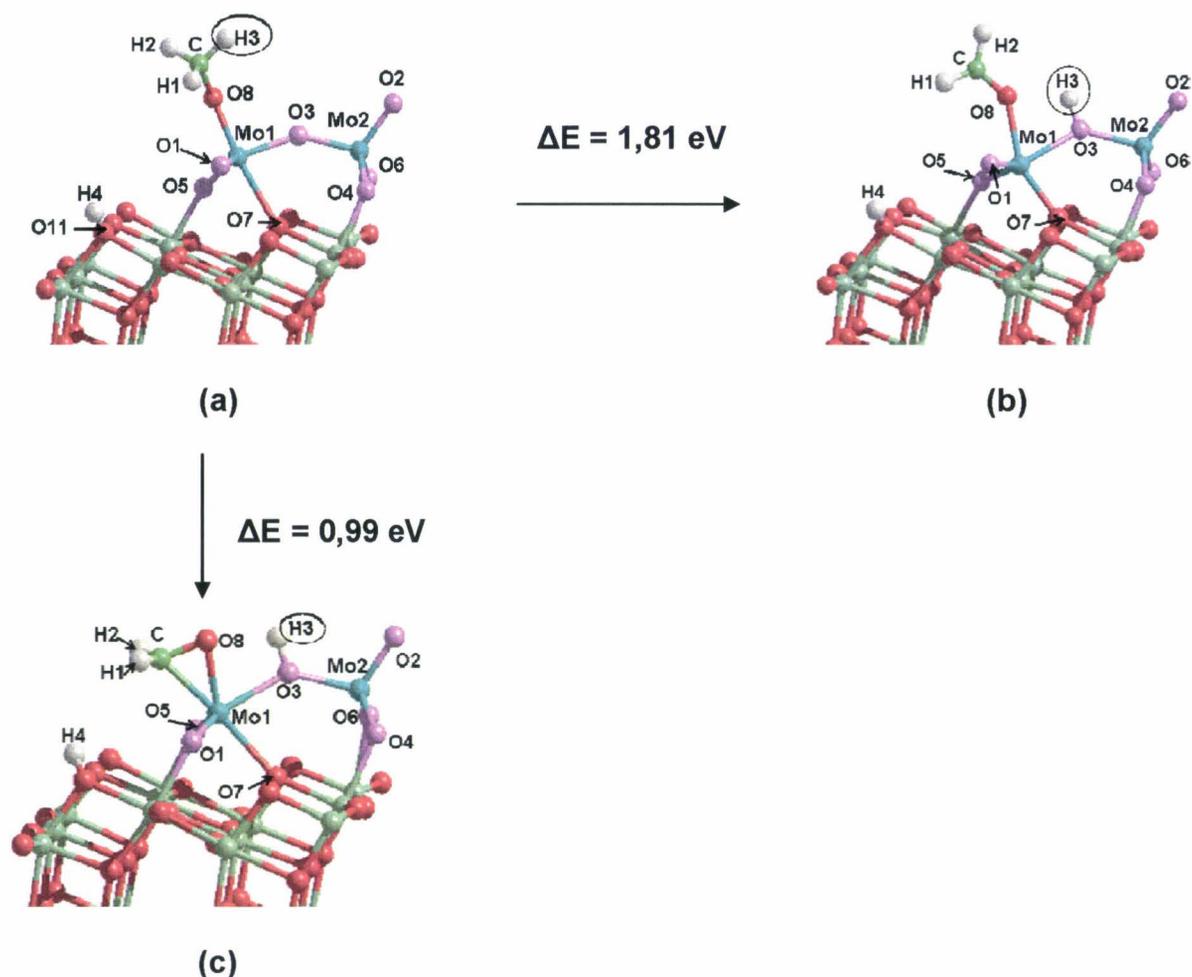


Figure 23 : Rupture de la liaison C-H3 et transfert d'hydrogène (H3) vers le site d'oxygène pontant O3.

La dernière étape du mécanisme réactionnel proposé est le déplacement de l'atome d'hydrogène (H1) vers l'oxygène O10 situé sur la surface du support (Figure 24b). La géométrie de départ considérée est celle trouvée précédemment dans la Figure 22b. La réaction est endothermique de 0,46 eV. On observe sur la géométrie optimisée la présence deux liaisons terminales Mo=O1 et Mo=O2, dont leurs longueurs sont respectivement de 1,75 Å et 1,73 Å après la rupture de la liaison Ti-O1. Le groupement formaldéhyde se trouve à 2,03 Å de l'atome de molybdène (Mo1), cette distance est plus élevée que celle calculée dans la géométrie de départ (1,92 Å). Cette augmentation de la distance entre le formaldéhyde et l'atome de molybdène traduit un affaiblissement de l'interaction entre la molécule et la

surface qui est également caractérisé par la diminution de l'énergie d'adsorption du formaldéhyde. En effet, l'énergie d'adsorption est de 0,24 eV dans cette dernière structure (Figure 24b) contre 1,06 eV dans la structure présentée sur la Figure 22b. Ce dernier transfert d'hydrogène devrait donc faciliter la désorption du produit de la réaction.

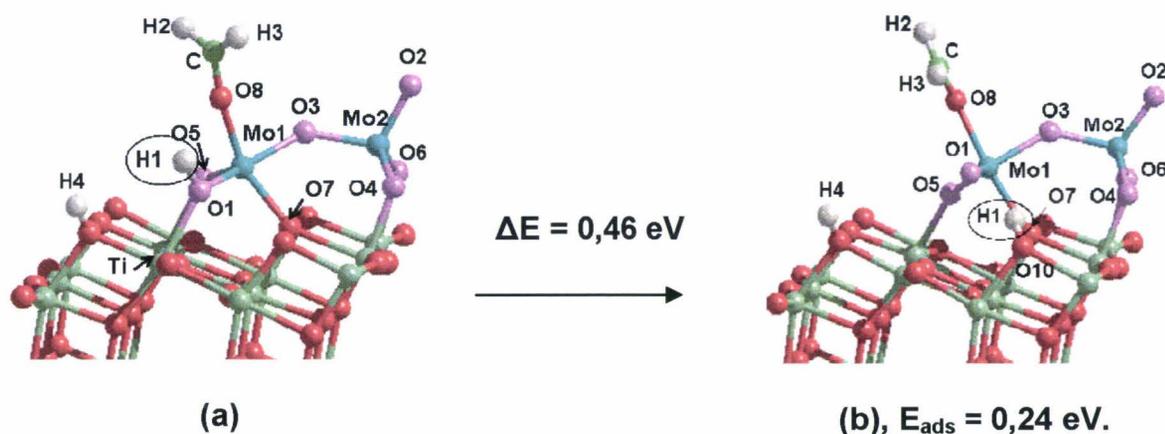


Figure 24 : déplacement de l'atome d'hydrogène (H1) vers le support.

3.1.3. Profil énergétique

Le profil énergétique de la réaction d'oxydation du méthanol sur les entités dimériques supportées (voir Figure 26) est pratiquement le même que celui obtenu sur les entités monomériques. Il diffère seulement par les transferts des atomes d'hydrogène sur la liaison terminale Mo=O lors de la rupture de la liaison O-H et C-H et non sur la liaison pontante Mo-O-Ti comme cela a été observé dans le cas des espèces MoO₃ adsorbées. Après la rupture de la liaison C-H, nous avons proposé deux chemins réactionnels : le premier correspond à la désorption de la molécule de formaldéhyde de la surface (représenté par les lignes pointillées dans le profil énergétique) avec une énergie de désorption égale 1,06 eV. Le deuxième correspond au déplacement de l'atome d'hydrogène du groupement Mo-O(H)-Ti vers l'oxygène situé sur le support et ensuite le départ de la molécule de formaldéhyde en laissant une molécule d'hydrogène dissociée adsorbée à la surface du catalyseur (voir Figure 25).

Dans ce cas les énergies de réactions successives sont de 0,46 et 0,24 eV (Figure 24). Le calcul de l'énergie d'activation du transfert de l'hydrogène de l'oxygène O1 vers l'oxygène O10 permettra de déterminer le mécanisme réactionnel le plus probable.

La surface réduite est plus stable dans l'état de spin triplet comme cela a été montré dans le chapitre précédent. La structure paramagnétique est plus stable de 0,10 eV. La transition vers l'état triplet se faisant après la désorption de la molécule, nous n'avons pas pris en compte cette étape dans le profil énergétique. Il est cependant intéressant d'étudier cet état final. Une analyse de densité de spin induite par l'adsorption de la molécule d'hydrogène sur le support, montre que les valeurs importantes de la densité de spin est localisée d'une part sur l'atome de molybdène pentacoordiné sur lequel a eu lieu la réaction et d'autre part autour des atomes de titane. L'état final est ainsi caractérisé par la réduction d'un $\text{Mo}_{4\text{C}}^{6+}$ en $\text{Mo}_{5\text{C}}^{5+}$ et la réduction de la surface du support. Nous reviendrons en fin de chapitre sur les conséquences de la non-reductibilité du deuxième atome de molybdène.

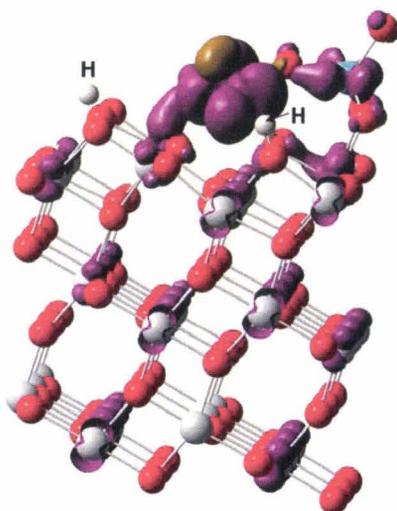


Figure 25 : Densité de spin induite par l'adsorption de H_2 sur le support d'anatase.

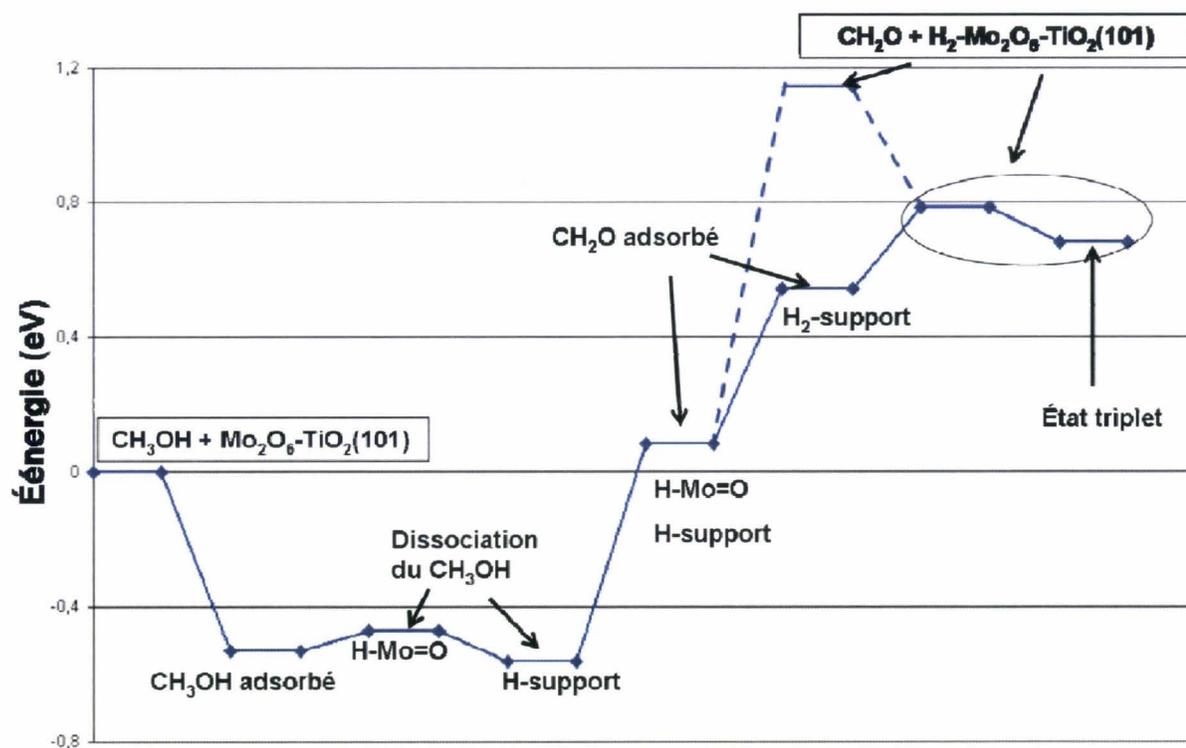


Figure 26 : Profil énergétique de l'adsorption de la molécule du méthanol sur les entités dimériques Mo₂O₆ supportées sur TiO₂(101) anatase.

3.2. Aspect cinétique de l'adsorption de CH₃OH sur Mo₂O₆/TiO₂(101)-anatase

3.2.1. Rupture de la première liaison oxygène-hydrogène

Le premier transfert de l'atome d'hydrogène se fait vers l'oxygène terminal O1. La structure de l'état de transition de ce premier transfert est présentée dans la Figure 27. L'énergie d'activation est égale à 0,96 eV. Les longueurs de liaisons O8-H4 et H4-O1 sont respectivement de 1,26 et 1,20 Å. La longueur de la liaison C-O8 est peu modifiée: 1,42 Å pour l'état de transition contre 1,45 Å pour la molécule adsorbée et 1,43 Å pour la molécule

libre. La longueur de la liaison O8-Mo1 est quant à elle de 2,13 Å et le groupement méthyle n'est logiquement pas affecté par cette réaction acide-base.

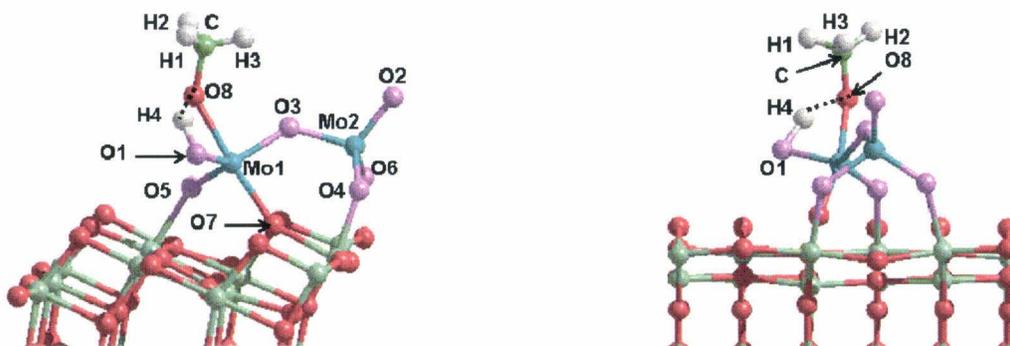


Figure 27 : Etat de transition pour le premier transfert d'hydrogène vers l'oxygène terminal O1.

$$E_a = 0,96 \text{ eV.}$$

3.2.2. Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support

L'énergie d'activation pour le passage de l'hydrogène de l'atome d'oxygène O1 lié avec l'atome de molybdène vers l'atome d'oxygène (O9) situé sur le support d'anatase est égale à 0,85 eV. La structure de l'état de transition est présentée sur la Figure 28. Cette géométrie est caractérisée par la formation du groupement hydroxyle sur la surface du catalyseur et par la rupture de la liaison Ti-O9 sur la surface du support. Les longueurs de liaisons de cette géométrie sont de 1,04 Å pour la distance O1-H4 et 1,66 Å pour la distance O9-H4. Quant à la distance Mo1-O8, elle voit sa longueur (1,87 Å) légèrement diminuer comparée à celle observée dans la structure initiale (1,89 Å). Cette diminution est en accord avec le retour à une double liaison Mo=O.

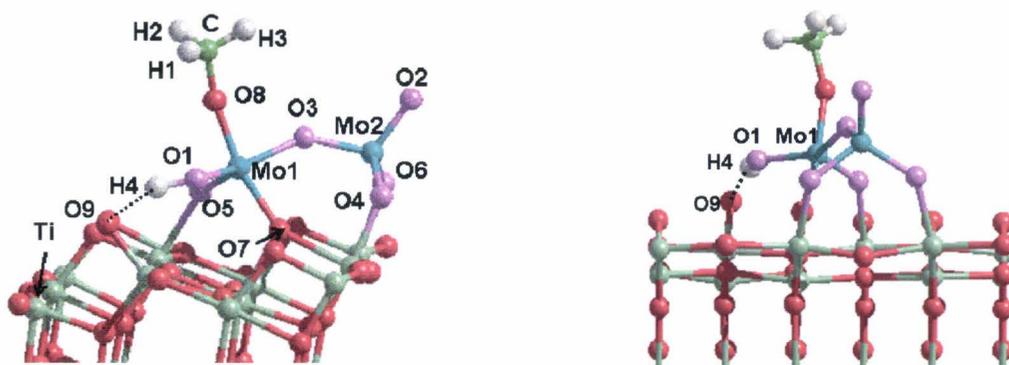


Figure 28 : Etat de transition de déplacement de l'atome d'hydrogène vers l'oxygène pontant du support. $E_a = 0,85 \text{ eV}$.

3.2.3. Rupture de la liaison carbone-hydrogène

Le second transfert d'hydrogène vers l'oxygène terminal O1 se fait avec une énergie d'activation de 1,16 eV. L'atome d'hydrogène (H1) est à 1,61 Å de l'atome de carbone et à 1,14 Å de l'atome d'oxygène (O1) comme le montre la géométrie de l'état de transition représentée sur la Figure 29. Cet état de transition correspond à l'étape d'oxydation du méthanol en formaldéhyde. La liaison C-O8 voit sa longueur (1,34 Å) diminuer par rapport à celle de la géométrie de départ (1,42 Å). La longueur de la liaison Mo1-O8 (1,89 Å) est voisine à celle relevée dans la structure initiale (1,87 Å). Quant à la distance Mo1-O1, elle est de 1,86 Å dans l'état de transition et de 1,72 Å dans la géométrie de départ (Figure 22a) et de 2,07 Å dans la géométrie d'arrivée (Figure 22b).

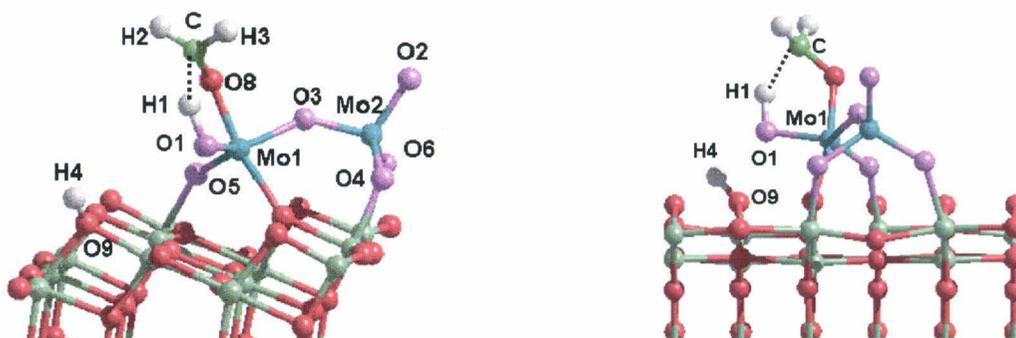


Figure 29 : Etat de transition de la rupture de la liaison C-H1. $E_a = 1,16$ eV.

3.2.4. Déplacement de l'atome d'hydrogène vers le support d'anatase

La structure de l'état de transition de la dernière étape du cycle catalytique que nous proposons est présentée dans la Figure 30. L'énergie d'activation est égale à 0,93 eV. Cette énergie est inférieure à celle de l'adsorption de la molécule de formaldéhyde sur la surface réduite avec une molécule d'hydrogène dissociée sur les sites d'oxygènes O1 et O9 ($E_{\text{ads}} = 1,06$ eV, Figure 22b), ce qui montre que la dernière étape proposée pour déplacer l'atome d'hydrogène H1 vers l'oxygène O10 de la surface d'anatase (Figure 24) devrait faciliter la désorption de la molécule de formaldéhyde. Les longueurs de liaisons O1-H1 et H1-O10 du complexe activé sont voisines : elles sont respectivement de 1,31 et 1,34 Å. Par contre la liaison Mo1-O1 voit sa longueur nettement diminuer (1,87 Å) comparée à celle relevée dans la géométrie de départ (2,07 Å) (Figure 22b).

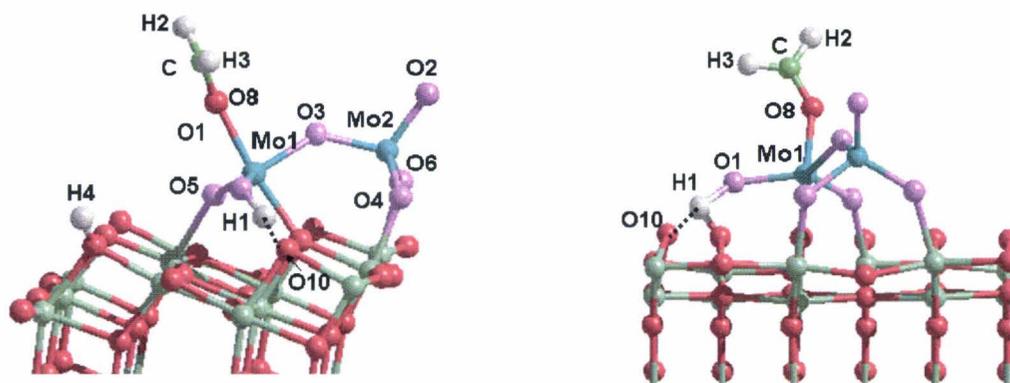


Figure 30 : Etat de transition de déplacement de l'atome d'hydrogène vers l'oxygène pontant du support. $E_a = 0,93$ eV.

Le profil énergétique d'oxydation du méthanol sur les agrégats dimériques supportés ainsi que les géométries correspondantes pour chaque étape et pour chaque état de transition sont représentées dans la Figure 31. L'énergie d'activation de la réaction est égale à 0,96 eV pour la rupture de la liaison O-H de la molécule du méthanol et le transfert de l'atome d'hydrogène vers l'oxygène terminal. Quand l'atome d'hydrogène est déplacé vers le support TiO_2 anatase, l'énergie d'activation est de 0,85 eV. L'étape cinétiquement limitante est la rupture de la liaison C-H et le transfert de l'atome d'hydrogène vers l'oxygène terminal avec une énergie d'activation égale à 1,16 eV. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour l'oxydation du méthanol sur les entités monomériques ($E_a = 1,61$ eV) mais encore supérieure à celle déterminée expérimentalement ($E_a = 0,85$ eV). Enfin, une énergie d'activation de la dernière étape est de 0,93 eV. Cet état de transition correspond au déplacement l'atome d'hydrogène sur le support avant la désorption du formaldéhyde.

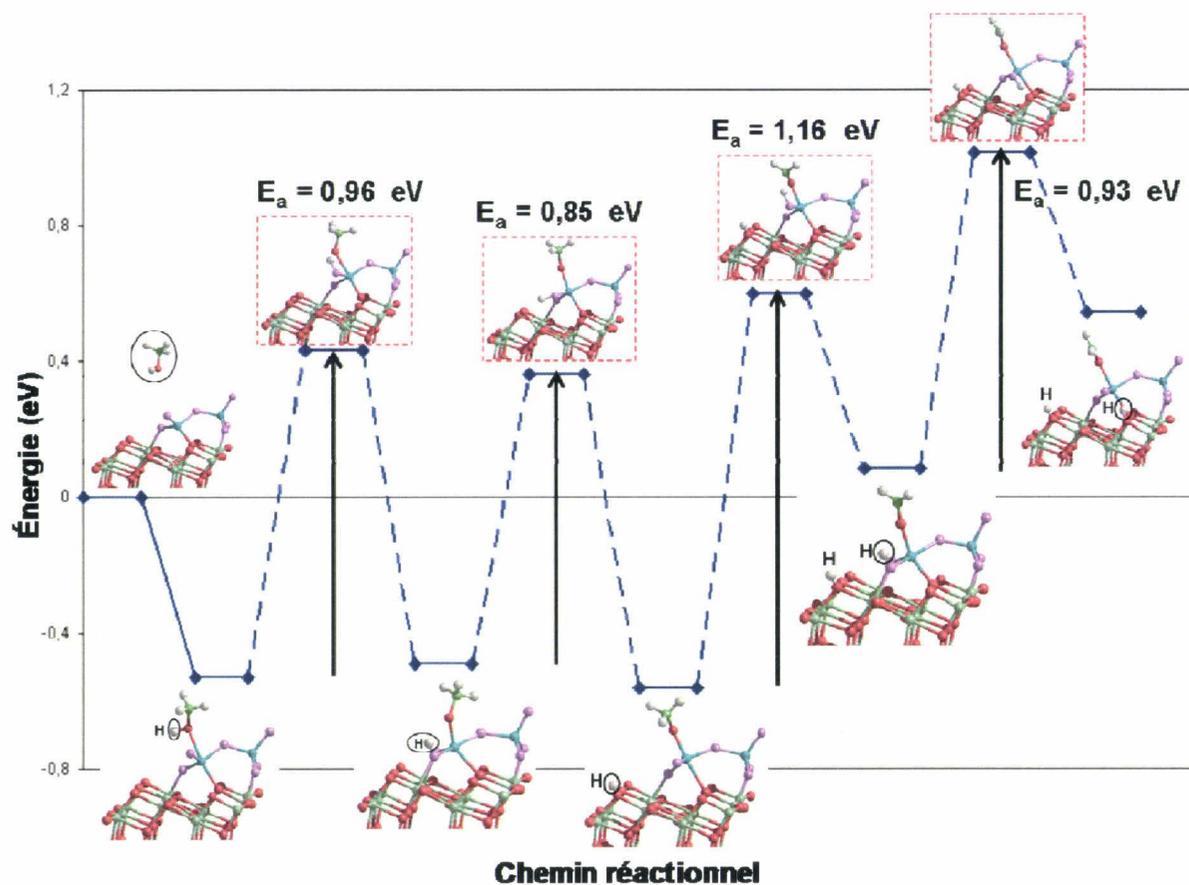


Figure 31 : Profil énergétique de la réaction du CH₃OH sur Mo₂O₆ supportées.

4. Discussion et conclusion

Selon nos calculs, l'adsorption moléculaire du méthanol sur l'oxyde de molybdène supporté n'active pas de manière significative la molécule de méthanol. La dissociation du méthanol sur les espèces d'oxyde de molybdène de la surface conduit, dans un premier temps, à la formation du groupement méthoxy (CH₃-O-) et du groupement hydroxyle, lors de la rupture de la liaison O-H de la molécule de méthanol. Le transfert de l'atome d'hydrogène se fait vers l'oxygène pontant de la liaison Mo-O-Ti dans le cas de la réactivité sur les entités monomériques adsorbées, et vers l'oxygène terminal de la double liaison Mo=O dans le cas de la réactivité sur les entités dimériques adsorbées. Cette formation d'alcoolate est athermique sur les deux structures et devrait être observée compte tenu du gain entropique

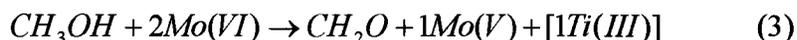
induit par la dissociation. Le groupement méthoxy formé est adsorbé sur l'atome de molybdène. Tous ces résultats s'accordent bien avec les études expérimentales.⁸

L'étape cinétiquement limitante de la réaction du méthanol sur les agrégats MoO_3 et Mo_2O_6 adsorbés correspond à la rupture de la liaison C-H comme cela a été déduit expérimentalement.⁹ La rupture de la liaison C-H du groupement méthoxy conduit à la formation du groupement formaldéhyde ($\text{CH}_2=\text{O}$) et d'une structure possédant une molécule d'hydrogène dissociée sur la surface. L'activation de la liaison C-H se fait par le déplacement de l'atome d'hydrogène sur un atome d'oxygène pontant (Mo-O-Ti) quand la réaction est catalysée par les espèces monomériques et par le déplacement de l'hydrogène sur un atome d'oxygène terminal quand la réaction est catalysée par les espèces dimériques. Quand la réaction se fait sur les entités monomériques adsorbées, nous avons obtenu une énergie d'activation de 1,61 eV, valeur largement supérieure à la valeur expérimentale¹⁰ ($E_a(\text{exp}) = 0,85$ eV). Ces calculs montrent que les agrégats monomériques d'oxyde de molybdène déposés sur la surface (101) de TiO_2 anatase catalysent très mal (ou ne catalysent pas) la réaction d'oxydation du méthanol. Ces conclusions sont à rapprocher des résultats expérimentaux obtenus par Hu et al.⁸ qui ont montré que l'activité (par atome de molybdène) des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ augmente fortement avec la teneur en molybdène. En particulier ces auteurs montrent que les catalyseurs à faible teneur (qui forment des espèces monomériques) sont très peu actifs. Nous pouvons expliquer l'inactivité de ces espèces par la non-réductibilité de l'atome de molybdène de surface. En effet, nous avons montré dans le chapitre précédent que la réduction des espèces monomériques conduit à la réduction du support et non à celle du molybdène. L'oxydation du méthanol en formaldéhyde nécessite l'échange de deux électrons, et on s'attendrait obtenir un molybdène de degré d'oxydation (IV) ce qui est impossible sur des espèces monomériques.

Quand la réaction se fait sur les agrégats dimériques adsorbés, l'énergie d'activation baisse de 0,45 eV ($E_a = 1,16$ eV) comparée à celle obtenue pour les entités monomériques (E_a

= 1,61 eV), ce qui montre que lorsque le nombre d'atome de molybdène augmente sur la surface du catalyseur, l'énergie d'activation diminue et s'approche de la valeur expérimentale ($E_a = 0,85$ eV). De plus, la prise en compte des corrections de ZPE dans le calcul de l'énergie activation va entraîner une diminution de cette barrière. Nous avons vu que la surestimation de l'endothermicité (0,38 eV) de la réaction disparaît lors de l'ajout de cette correction. L'étape cinétiquement déterminante est la rupture de la liaison C-H et est fortement endothermique elle aussi. Les corrections de ZPE vont donc stabiliser le formaldéhyde formé et réduire l'endothermicité de cette étape. L'état de transition étant tardif, cette correction va se reporter en partie sur l'énergie d'activation qui sera donc inférieure à la valeur calculée de 1,16 eV et donc plus proche de la valeur expérimentale.

Nos calculs montrent par ailleurs qu'un seul des deux atomes de molybdène de la structure est réductible. De plus, il est réductible à un seul électron (formation de Mo^V). Ainsi pour que le catalyseur puisse échanger deux électrons avec la molécule, il faut une participation du support comme le montre l'équation (3). La surface (101) d'anatase n'étant pas réductible, c'est sans doute cette participation du support qui rend l'énergie d'activation trop élevée.



Expérimentalement, les espèces polymériques d'oxyde de molybdène supportées sur l'oxyde de titane sont plus actives que les espèces isolées.⁸ Les modèles étudiés (représentés dans ce travail par les espèces dimériques) ne reproduisent pas correctement ce qui se passe dans le cas des entités polymériques. On peut penser, compte tenu de nos résultats, qu'un enchaînement de plus d'entités MoO_3 augmenterait la réductibilité globale du système en faisant apparaître plus d'atomes de molybdène réductibles en augmentant la flexibilité autour des atomes de molybdènes. De plus, d'après les résultats obtenus par Hu et al.¹¹ en

spectroscopie d'absorption de rayon X en seuil L_{III} du Mo, les agrégats MoO_3 supportées sur l'oxyde de titane sous des conditions déshydratantes seraient octaédriques à forte teneur en molybdène. Notre modèle dimérique du polymère possède des atomes de molybdène tétraédriques. Nous devons donc considérer que les agrégats dimériques sont sans doute trop petits pour présenter de manière réaliste les entités polymériques. Ce chapitre montre cependant que le passage de un à deux centres molybéniques permet une diminution significative de l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante de la réaction par introduction d'une certaine flexibilité qui permet à un atome de molybdène de devenir réductible en Mo^V . L'augmentation du nombre de molybdènes dans les agrégats supportés devrait corriger les défauts de notre modèle.

Les calculs sur les dimères suggèrent également que la réduction à deux électrons du centre métallique conduit à la formation de Mo^V et non à celle de Mo^{IV} . Le manque de flexibilité ou la très faible réductibilité du 2^{ème} atome de molybdène de la structure a entraîné la réduction du support. Ce résultat montre clairement qu'il faut envisager des mécanismes réactionnels sans réduction à deux électrons du molybdène. La formation de Mo^V est confirmée expérimentalement par des études RPE *operando*.¹² La forte corrélation entre l'activité catalytique d'oxyde de molybdène polymérique déposé sur alumine et l'intensité du signal RPE du molybdène V observée par les auteurs est caractéristique d'une réduction à un électron dans le mécanisme réactionnel.

Bibliographie

-
- [1] Lide, D. R. Ed. Handbook of Chemistry and Physics ; CRC Press ; Boca Raton, FL, 200.
- [2] Moussounda, P. S. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg (2006).
- [3] Remediakis, I. N.; Abild-Pederson, F.; Norskov, J. K. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 14535.
- [4] Jehng, J. M.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1993**, 16, 417.
- [5] Deo, G. ; Wachs, I. E.; Haber, J. *Crit. Rev. Surf. Chem.* **1994**, 40, 1.
- [6] Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.; Stufkens, D. J.; Oskam. *J. Mol. Catal.* **1993**, 80, 209.
- [7] Burcham, L. J.; Wachs, I. E. *Catal. Today.* **1999**, 49, 467.
- [8] Hu, H.; Wachs. I. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10911.
- [9] Yang, T. J. ; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1987**, 103, 55.
- [10] Tatibouët, J.-M., *Appl. Catal. A : General.* **1997**, 148, 213
- [11] Hu, H. ; Wachs, I. E. Bare, S. R. *J. Phys, Chem.* **1995**, 99, 10897.
- [12] Brandhorst, M.; Cristol, S.; Capron, M.; Dujardin, C.; Vezin, H.; Le bourdon, G.; Payen, E. *Catal Today.* **2006** 113, 34.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse est l'application de la modélisation moléculaire ab-initio à l'étude de la structure des oxydes de molybdène supportés sur l'oxyde de titane (anatase) sous différentes atmosphères : conditions ambiantes, déshydratantes et réduction par l'hydrogène et par le méthanol.

Dans un premier temps, nous avons étudié la stabilité des surfaces (101) et (001) du support TiO₂ anatase. Les calculs montrent que la surface d'anatase la plus stable est la surface (101) ; avec une énergie de surface calculée à 0,54 J/m² contre une énergie de surface calculée à 1,14 J/m² pour la surface (001).

L'étude de l'adsorption des oxydes de molybdène monomériques isolés sur les surfaces d'anatase nues montre que la structure la plus stable sur la surface (101) est une structure monooxo avec une seule double liaison Mo=O et trois liaisons Mo-O-Ti (Figure 1a), alors que la structure est dioxo avec deux doubles liaisons Mo=O et deux liaisons Mo-O-Ti sur la surface (001) (Figure 1b). Dans ces deux structures le molybdène se trouve dans un environnement tétraédrique distordu. Le calcul du nombre d'onde de la vibration de la liaison Mo=O pour la structure monooxo est en bon accord avec les données expérimentales (1002 cm⁻¹ calculée, 993 cm⁻¹ observé par LRS). Il faut noter que les nombres d'onde calculés pour les structures dioxo ne sont jamais reportés expérimentalement ce qui est une confirmation indirecte du caractère minoritaire de la surface (001).



Figure 1 : Adsorption des entités monomériques d'oxyde de molybdène sur la surface (101)

(a) et (001) (b) du support TiO_2 anatase.

L'étude de l'hydratation des surfaces d'anatase en présence des oxydes de molybdène monomériques supportés montre que le nombre d'onde de la vibration de l'élongation $\text{Mo}=\text{O}$ est fortement diminué ($\sim 70 \text{ cm}^{-1}$). Cette évolution n'est pas directement relié à un changement de coordination de l'atome de molybdène, mais est due à la formation de liaisons d'hydrogène entre les oxygènes terminaux et les groupements OH ou H_2O présentes sur la surface du support. Ces résultats sont en très bon accord avec les déplacements des raies Raman pendant le processus hydratation-déshydratation et donnent une explication aux phénomènes observés. Il nous est donc possible de proposer une description de la structure stable dans les conditions ambiantes, constitué d'un monomère tétraédrique et de six molécules d'eau présentes à la surface majoritaire. L'adsorption des dimères Mo_2O_6 sur le support d'anatase montre que le mode d'adsorption le plus stable est linéaire avec deux doubles liaisons $\text{Mo}=\text{O}$, quatre liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$ et une liaison pontante $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (voir Figure 2). Les deux atomes de molybdène dans cette structure sont tétracoordinés.

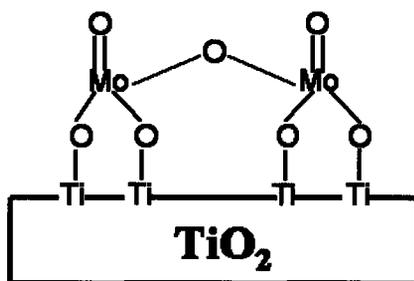


Figure 2 : Adsorption des dimères sur la surface d'anatase.

La modélisation de la réduction des monomères par l'hydrogène indique que la réaction est faiblement exothermique pour réduction par $\frac{1}{2} \text{H}_2$ par cellule et athermique pour la réduction par H_2 . La densité de spin calculée pour ces entités montre que l'atome de molybdène n'est pas réductible et que la surface d'anatase participe à la réaction. Contrairement aux agrégats monomériques, la réaction de l'hydrogène (H_2 et $\frac{1}{2} \text{H}_2$) sur les dimères Mo_2O_6 supportés est exothermique. Cependant dans les structures étudiées ; un seul atome de molybdène est réductible ($\text{Mo}_{4\text{C}}^{6+} \rightarrow \text{Mo}_{5\text{C}}^{5+}$) et la surface d'anatase participe également à la réaction lors de la réduction à deux électrons.

Le dernier chapitre de ce travail nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde catalysé par les agrégats monomériques et dimériques (figures 3 et 4) supportés sur la surface majoritaire (101) de TiO_2 anatase. Cette étude montre que l'étape cinétiquement déterminante correspond à la rupture de la liaison carbone-hydrogène. La valeur de l'énergie d'activation obtenue pour les centres monomériques (1,61 eV) est très supérieure à la valeur expérimentale ce qui peut être relié à la non-réductibilité du molybdène dans ce type de structure. L'énergie d'activation nettement plus faible (1,16 eV) obtenues pour les centres dimériques montre que la polymérisation facilite la réaction même si la valeur calculée reste trop élevée par rapport à valeur expérimentale. Là encore, la non-réductibilité d'un des atomes de molybdènes est probablement à l'origine de cet écart. Ces résultats montrent que le site actif de la réaction est

vraisemblablement une espèce polymérique, et sans doute d'un degré de polymérisation supérieur à deux.

Il serait donc intéressant que cette étude soit poursuivie afin de déterminer un modèle polymérique qui contient au moins deux atomes de molybdène réductible. Cependant la détermination de la structure stable d'un trimère ou d'un tétramère est délicate en raison du très grand nombre de degrés de liberté du système. Dans une étape ultérieure, il serait aussi intéressant d'étudier l'étape d'oxydation du site catalytique par l'oxygène mais là encore des difficultés sont à prévoir en raison des changements d'état de spin du système.

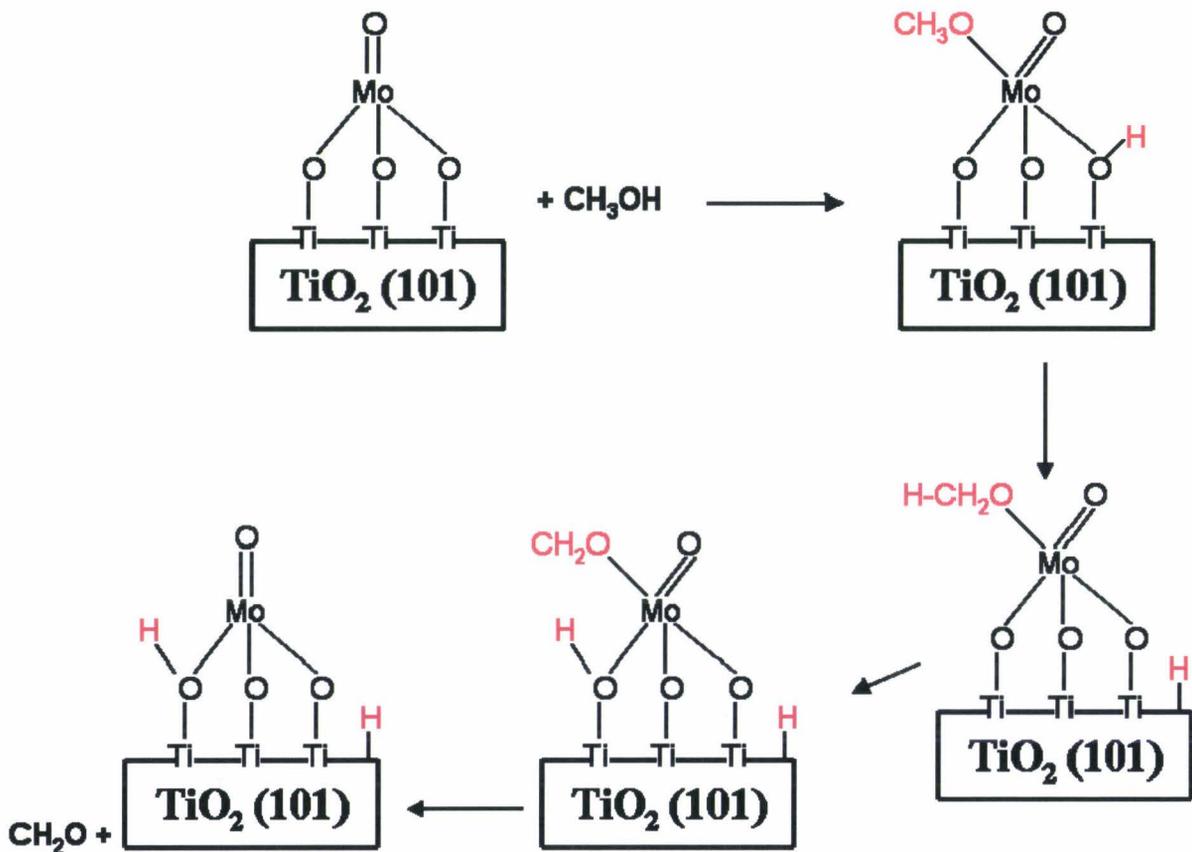


Figure 3 Chemin réactionnel proposé pour la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde catalysée par les agrégats monomériques supportées sur la surface majoritaire (101) de TiO₂ anatase.

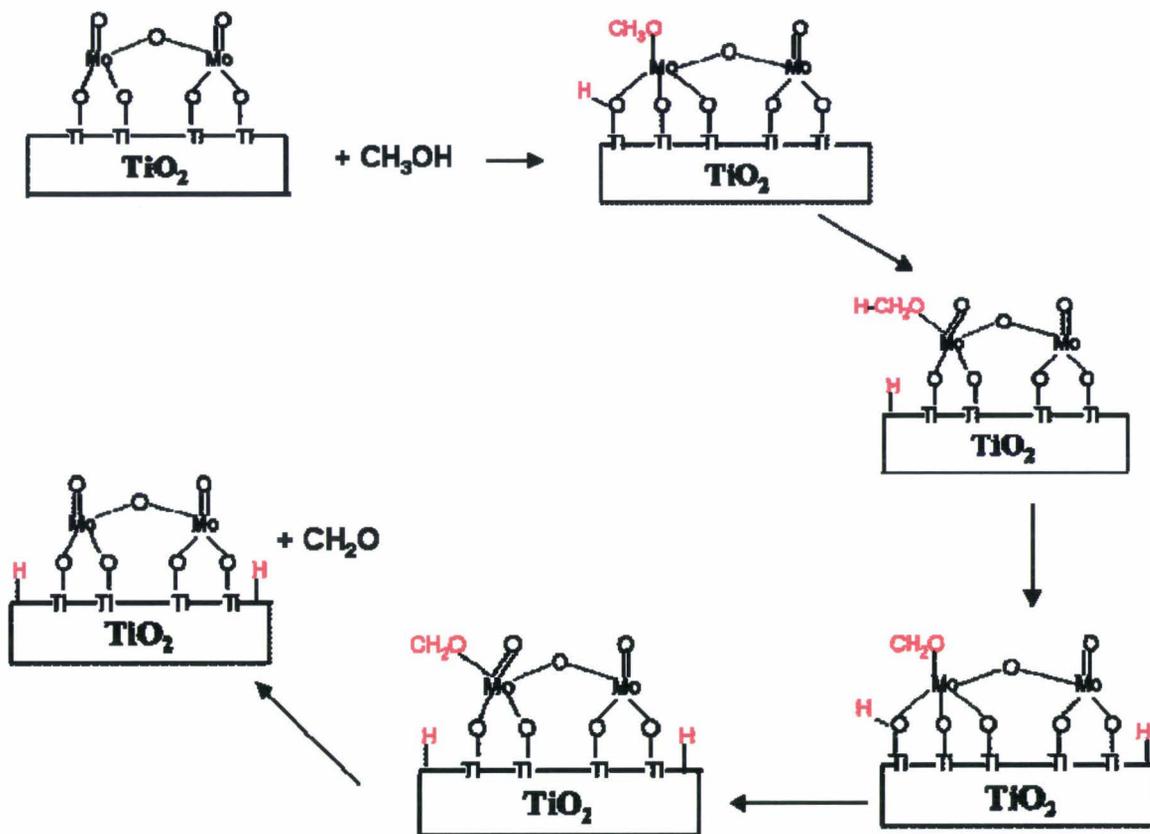


Figure 4 : Chemin réactionnel proposé pour la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde catalysée par les agrégats dimériques supportées sur la surface majoritaire (101) de TiO_2 anatase.



