

Spectroscopie d'absorption X : Sonder le volume et révéler l'interface en catalyse.

Valérie BRIOIS

Synchrotron SOLEIL, UR1-CNRS, L'Orme des Merisiers, Route Départementale 128, 91190 Saint aubin, France

e-mail: briois@synchrotron-soleil.fr

La **spectroscopie d'absorption X** (XAS) obéit à la loi de Beer Lambert et consiste en la mesure du coefficient d'absorption d'un matériau traversé par des rayons X d'énergie proche ou supérieure à celles des **seuils d'absorption** des éléments chimiques composant le matériau. Elle met en œuvre l'excitation d'un électron de cœur de l'élément vers les niveaux électroniques vides. L'analyse de la zone localisée autour du seuil d'absorption, dénommée **XANES**, permet de remonter à des informations sur la structure électronique de l'élément sondé dans son environnement chimique, notamment son degré d'oxydation formel, alors que celle de la zone d'énergie étendue loin du seuil d'absorption, dénommée **EXAFS**, permet de remonter à la structure locale autour de l'atome absorbant, à savoir les distances caractéristiques qu'il engage avec ses premiers voisins, leur nombre et leur nature chimique.

Le développement de la spectroscopie XAS a été étroitement associé à celui du **rayonnement synchrotron**. Aujourd'hui, son exploitation sur une machine de 3^{ème} génération comme SOLEIL permet des mesures avec une résolution temporelle de la centaine de millisecondes en mode d'enregistrement dit **Quick-EXAFS**¹ offrant ainsi une opportunité unique pour décrire finement les transformations chimiques ou structurales subies par un catalyseur dans une approche dite *operando*. Les **méthodes multivariées de type MCR-ALS** (Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Square) appliquées aux données Quick-EXAFS² permettent de résoudre le problème de mélange d'espèces inhérentes au suivi de réaction, en isolant les profils de concentration des espèces chimiques impliquées pendant la réaction catalytique et leurs signatures spectrales.

Sélective sur l'élément sondé, la spectroscopie XAS permet de caractériser des matériaux complexes, d'états physiques variés (solide, liquide ou gaz), sans ordre à grande distance prérequis et à des niveaux de concentration allant du massique à l'ultra-dilué. Bien que réputée technique de caractérisation en volume par l'utilisation de rayons X durs pénétrants, sa mise en œuvre dans une approche de modulation d'excitation (**ME-XAS** sous pulses périodiques de gaz, température, potentiel ou lumière...) permet d'amplifier la réponse de l'interface catalyseur-milieu réactionnel, siège de la réaction catalytique, en filtrant le signal issu des espèces spectatrices³.

Après une brève introduction sur la spectroscopie d'absorption X, l'état de l'art dans l'utilisation de la technique pour l'étude *operando* des catalyseurs sera illustré par des études alliant résolution temporelle, caractérisation multimodale et méthodes d'analyse à l'état de l'art (MCR-ALS, ME-XAS)^{4,5}.

References

1. V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot, E. Fonda, *J. Phys. Conf. Series*, **2016**, 712, 012149.
2. W. H. Cassinelli, L. Martins, A. R. Passos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. Rochet, V. Briois, *Catalysis Today*, **2014**, 229, 114.
3. C. F. J. König, J. A. van Bokhoven, T. J. Schildhauer, M. Nachtegaal, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19857.
4. A. Ribeiro Passos, C. La Fontaine, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *PCCP*, **2020**, 22, 18835.
5. H. Farhat, C. Mousty, V. Prevot, A. Beauvois, S. Belin, V. Briois, C. Forano, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 21023.