

Réactivité d 'agrégats de palladium supportés sur MgO(100):  
adsorption du NO, réactions CO+NO et CO+O<sub>2</sub>

# Plan de l'exposé

Introduction

Technique expérimentale

Echantillons

Adsorption du NO

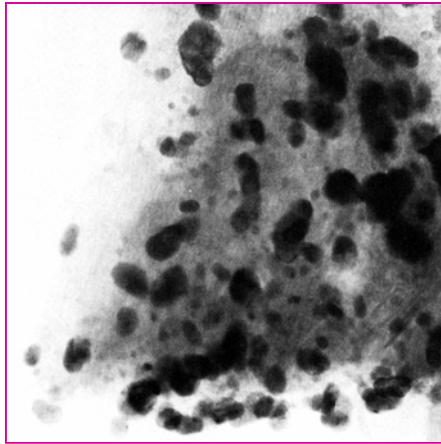
Réaction CO+NO

Réaction CO+O<sub>2</sub>

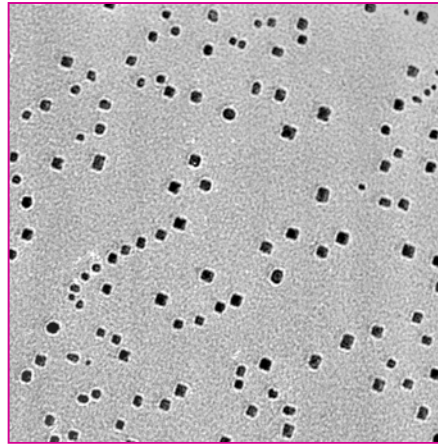
Conclusions et perspectives

# Introduction: catalyseur modèle supporté

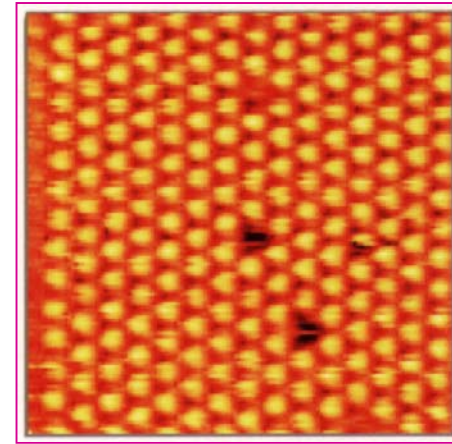
- ▶ Importance de la catalyse: pétrochimie, synthèse de composés, dépollution (ex.: pots catalytiques), etc.
- ▶ Définition: **catalyseur**  $\equiv$  substance qui accélère une réaction chimique, sans être altérée par celle-ci.
- ▶ Intérêt des catalyseurs modèles supportés:



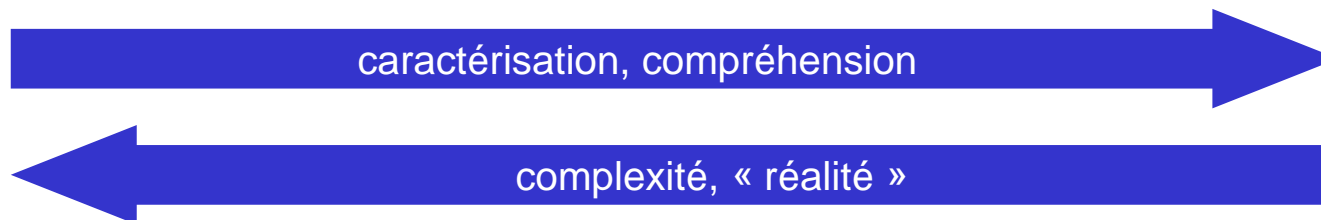
catalyseur industriel  
catalyse « réelle »



catalyseur modèle supporté  
taille, support



monocrystal  
mécanisme réactionnel



# Introduction: choix et objectifs

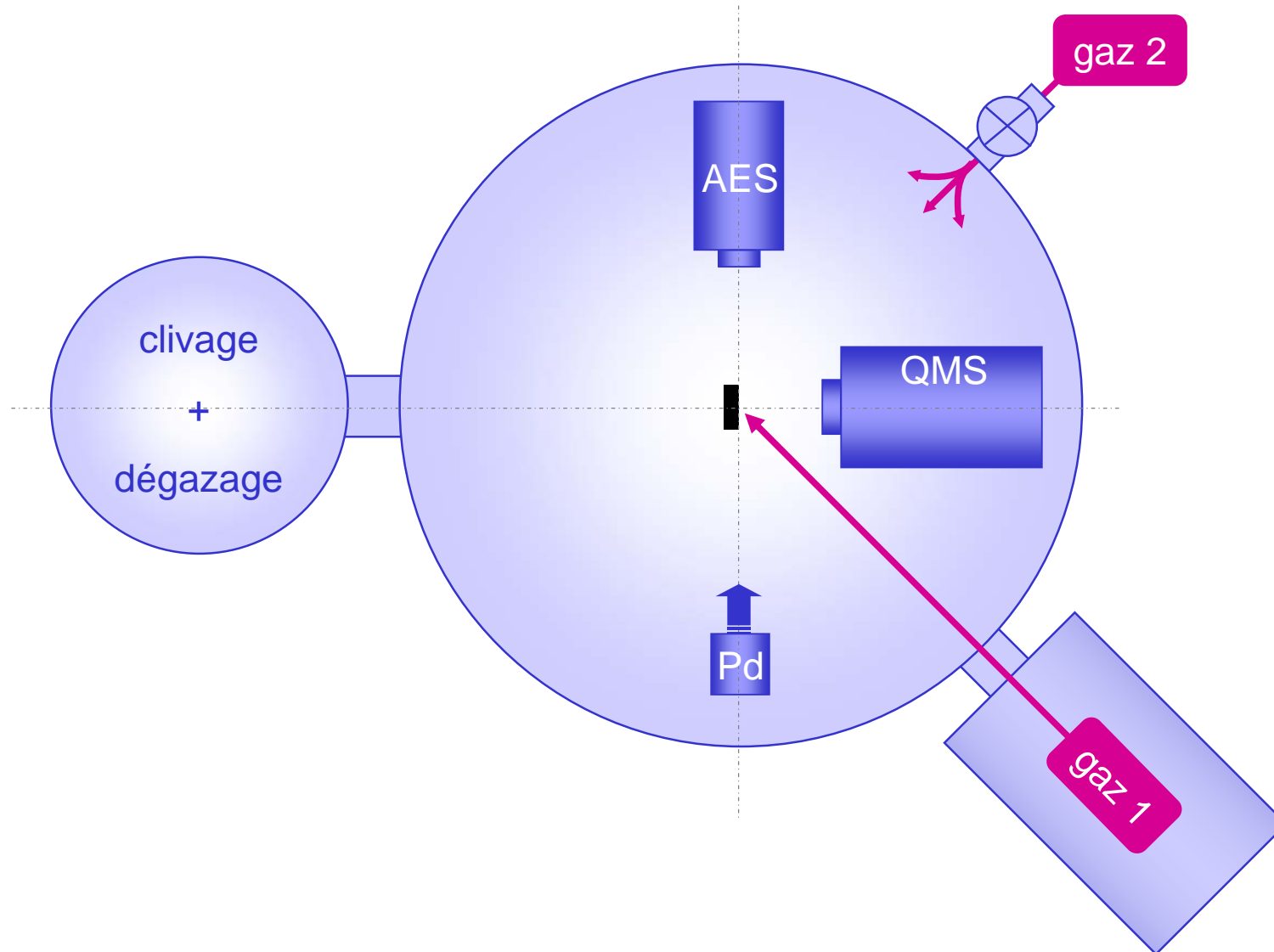
## Choix du système Pd/MgO(100):

- ▶ Pd bon catalyseur, MgO chimiquement inerte et facile à préparer (clivage)
- ▶ Pd/MgO bien caractérisé dans l'équipe: croissance, morphologie

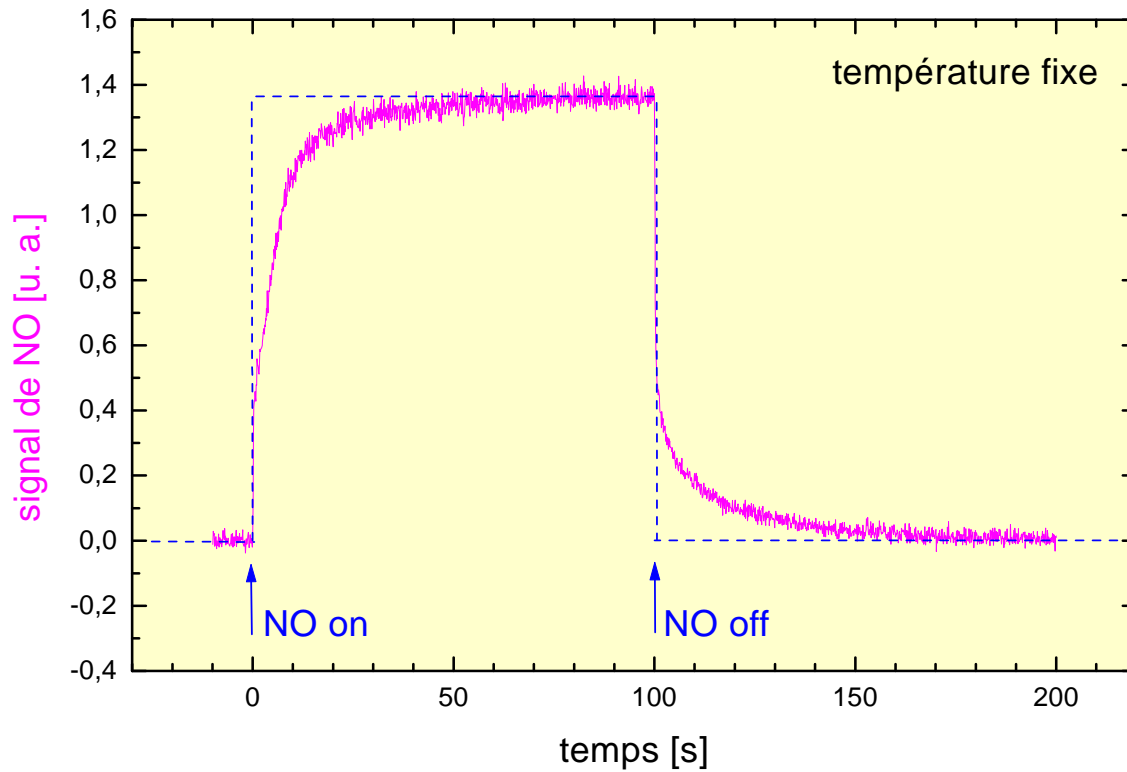
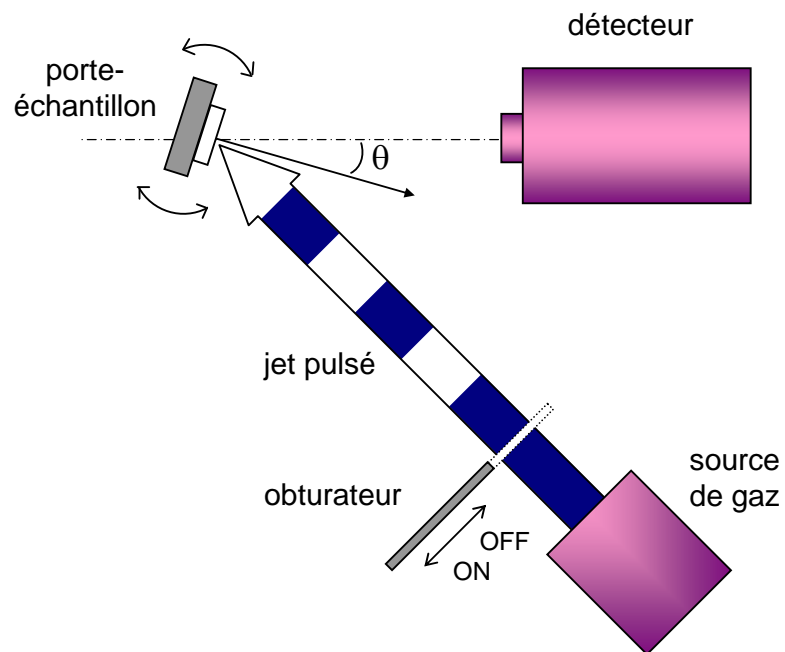
## But de la thèse:

- ▶ Influence de la taille et de la morphologie des agrégats sur leur réactivité
- ▶ Mécanisme de processus "simples": chimisorption (NO) et réactions bimoléculaires (CO+NO et CO+O<sub>2</sub>)

# Dispositif expérimental

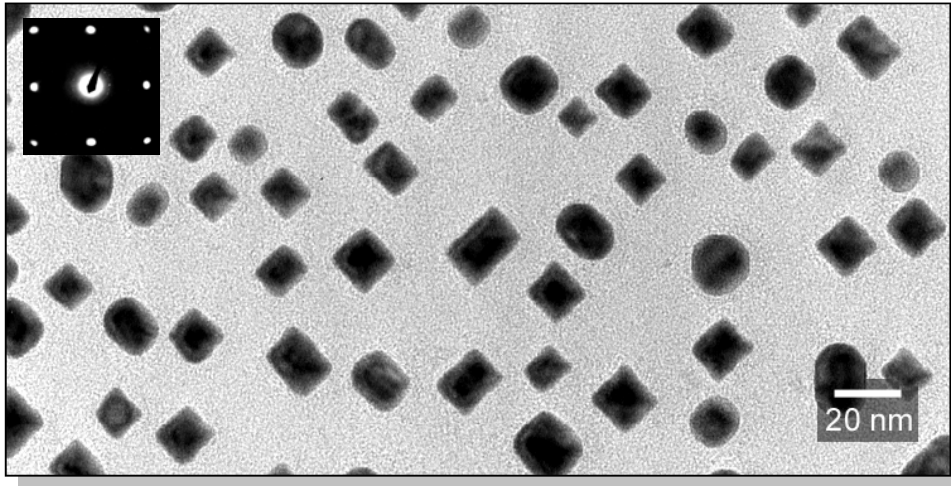


# Technique de jet moléculaire pulsé



⇒ **cinétique** de l'interaction gaz/surface

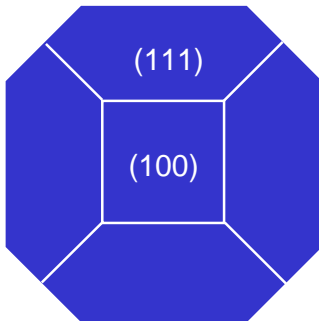
# Echantillons: clivage sous ultravide



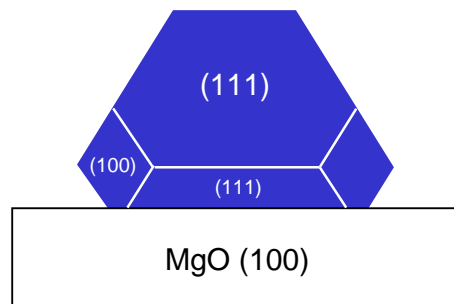
$T_s^{\text{dépôt}}=450^{\circ}\text{C}$ ,  $t^{\text{dépôt}}=10 \text{ min}$

► morphologie majoritaire:

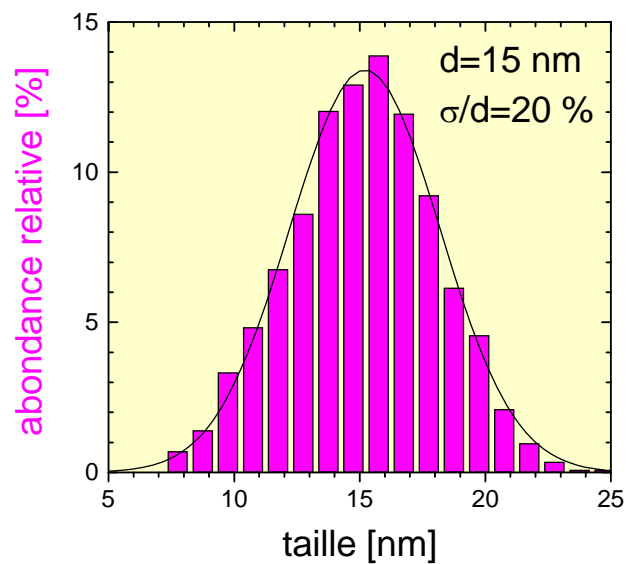
vue de dessus



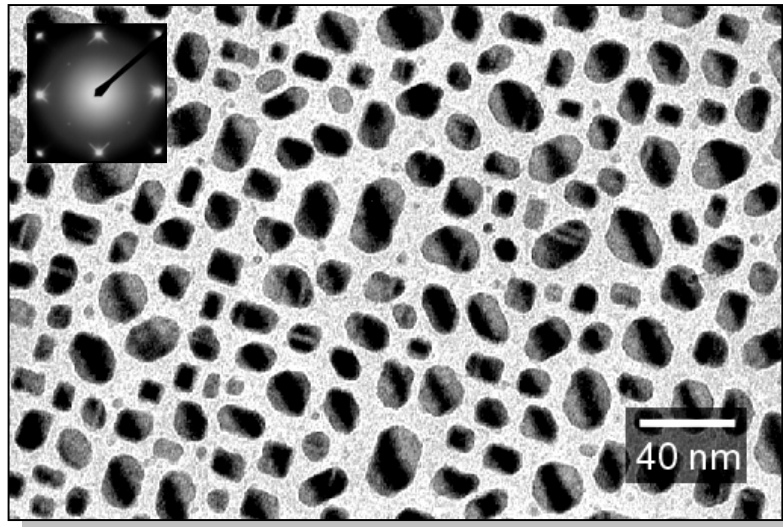
vue de profil



► distribution de taille:

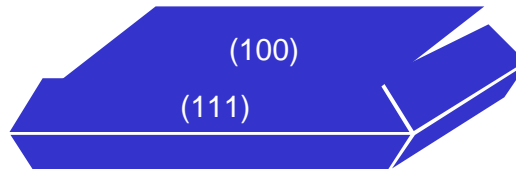


# Echantillons: clivage à l'air

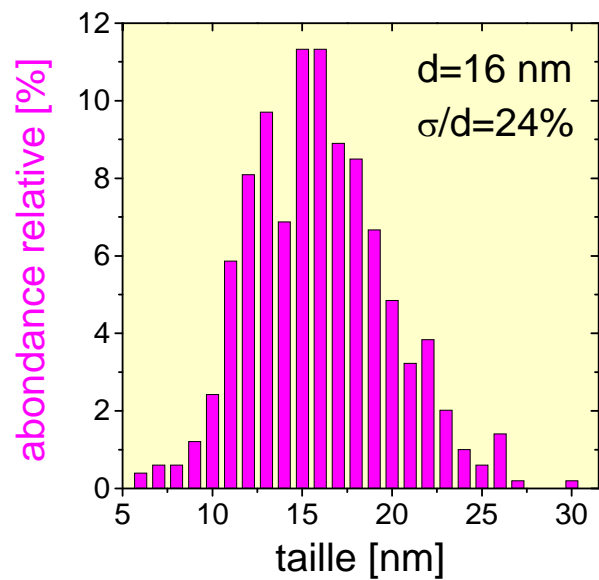


$T_s^{\text{dépôt}}=430^\circ\text{C}$ ,  $t^{\text{dépôt}}=10\text{ min}$

► morphologie majoritaire:



► distribution de taille:



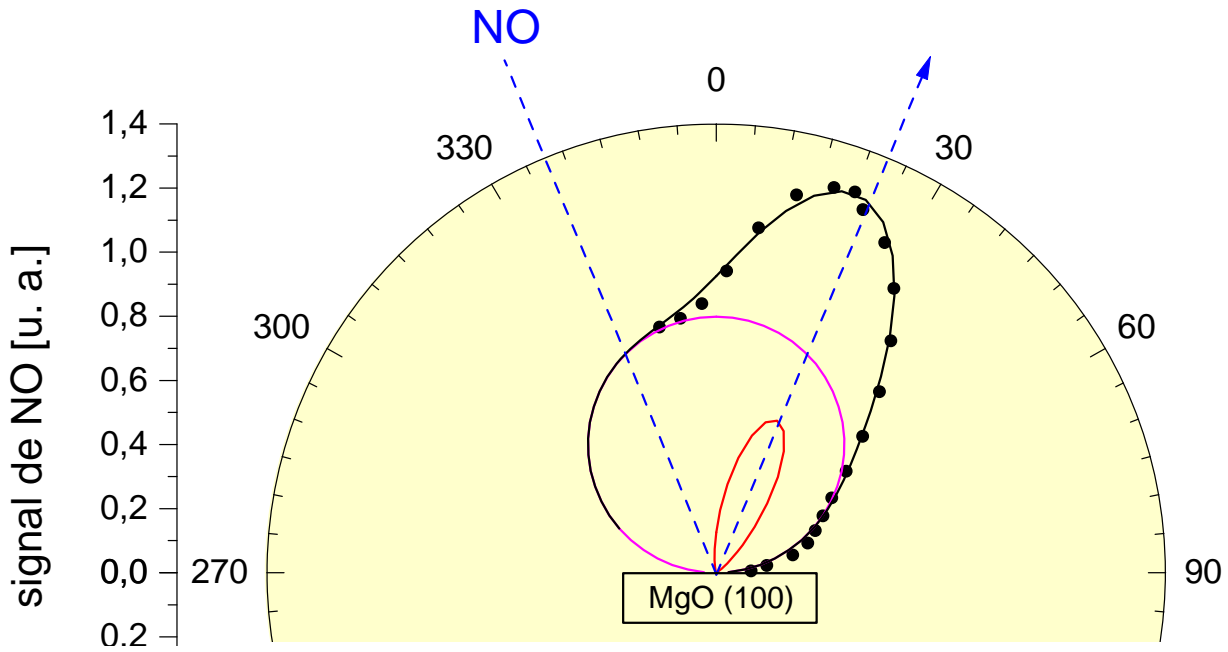


→ Adsorption du NO

Réaction CO+NO

Réaction CO+O<sub>2</sub>

# NO/MgO(100)



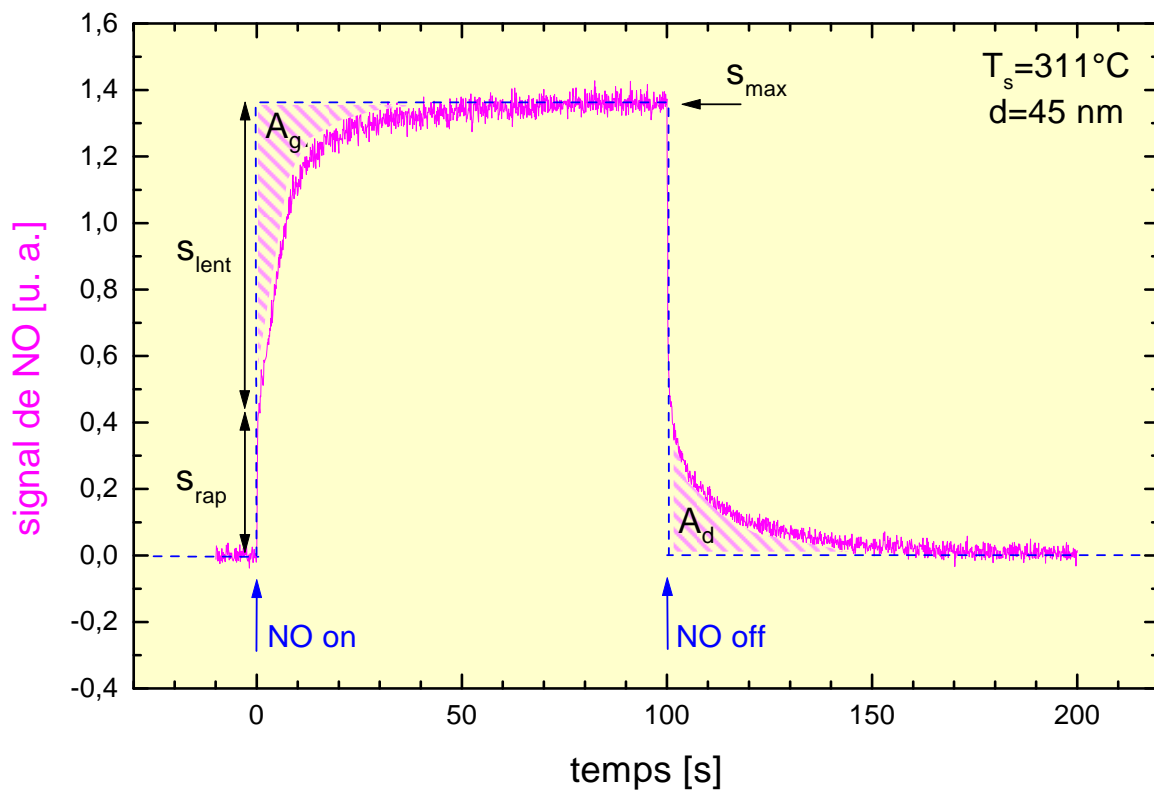
MgO clivé sous ultravide,  $T_s=27^\circ\text{C}$

$$\Phi_{\text{NO/MgO}}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\pi} F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \left[ \alpha_{\text{NO/MgO}} \cos(\theta) + \beta(\varphi) \cos^n(\theta - \theta_d) \right]$$

physisorption:  $\alpha_{\text{NO/MgO}} = 0.56 \pm 0.03$

réflexion spéculaire  
quasi élastique

# NO/Pd/MgO(100): analyse des signaux



$S_{\text{rap}} \Rightarrow$  flux de désorption/réflexion de NO sur **MgO** ( $\tau < \sim 10^{-9}$  s)

$S_{\text{lent}} \Rightarrow$  flux d'adsorption de NO sur **Pd**

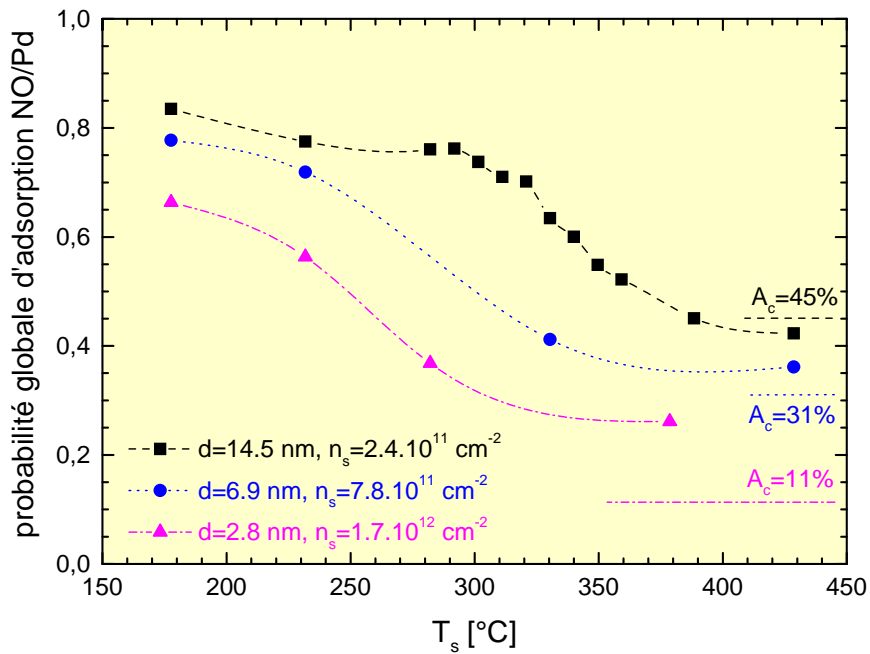
$S_{\text{max}} \Rightarrow$  flux de NO incident sur l'échantillon

$A_g \Rightarrow$  quantité de NO **adsorbé** durant l'impulsion

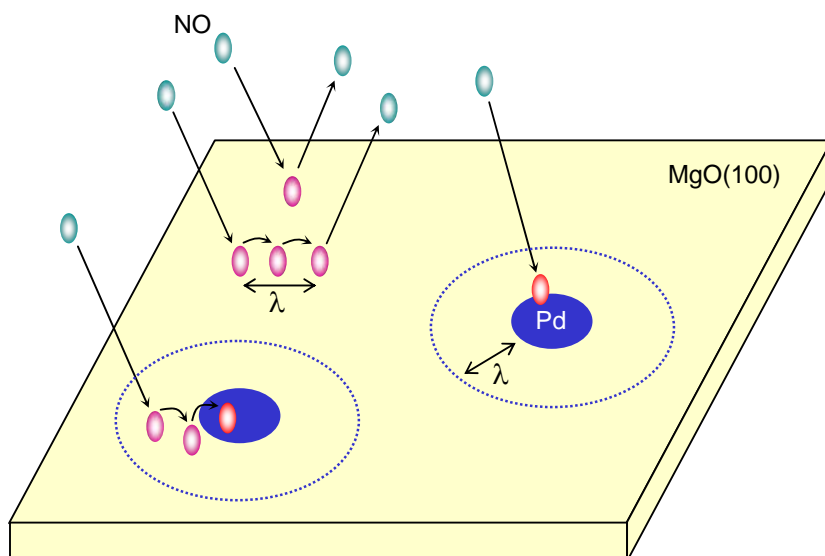
$A_d \Rightarrow$  quantité de NO **désorbé** après l'impulsion

# Diffusion - capture

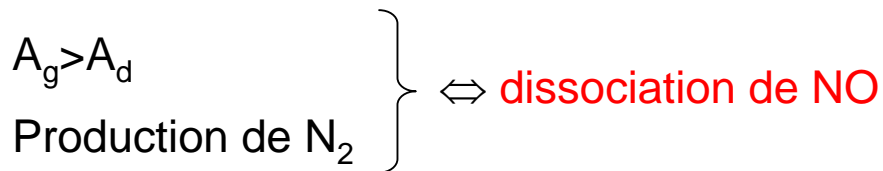
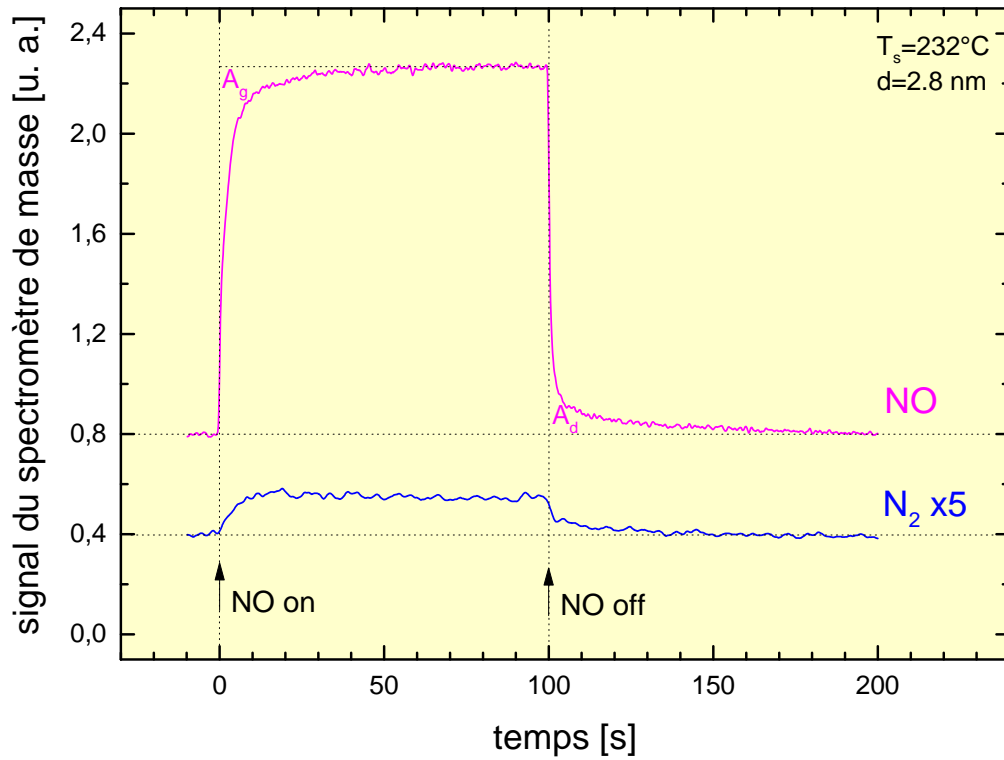
$$\alpha_g \equiv \frac{F_{\text{NO/Pd}}^{\text{total}}}{F_{\text{NO}}^{\text{inc}}} = \frac{S_{\text{lent}}}{S_{\text{max}}}$$



- ▶  $\alpha_g \geq A_c \Rightarrow \exists$  adsorption *via le support*
- ▶  $\alpha_g$  dépend de  $T_s$
- ▶  $\alpha_g$  dépend de  $d$  et  $n_s$

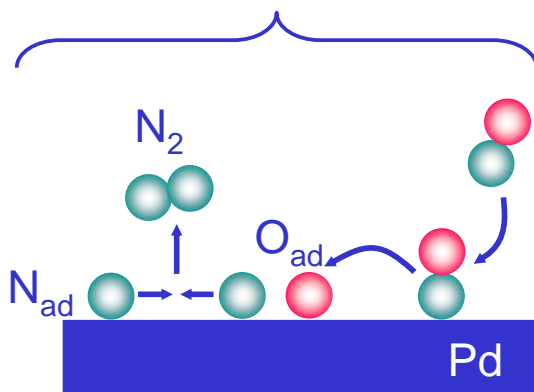


# Dissociation de NO: cinétique



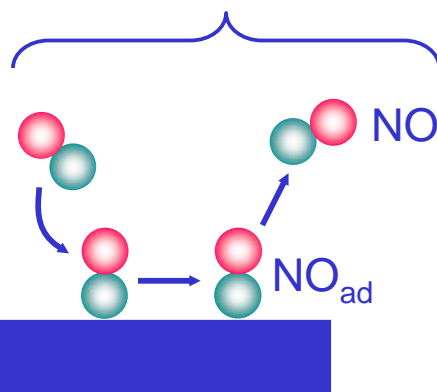
Adsorption/dissociation de NO

faible recouvrement



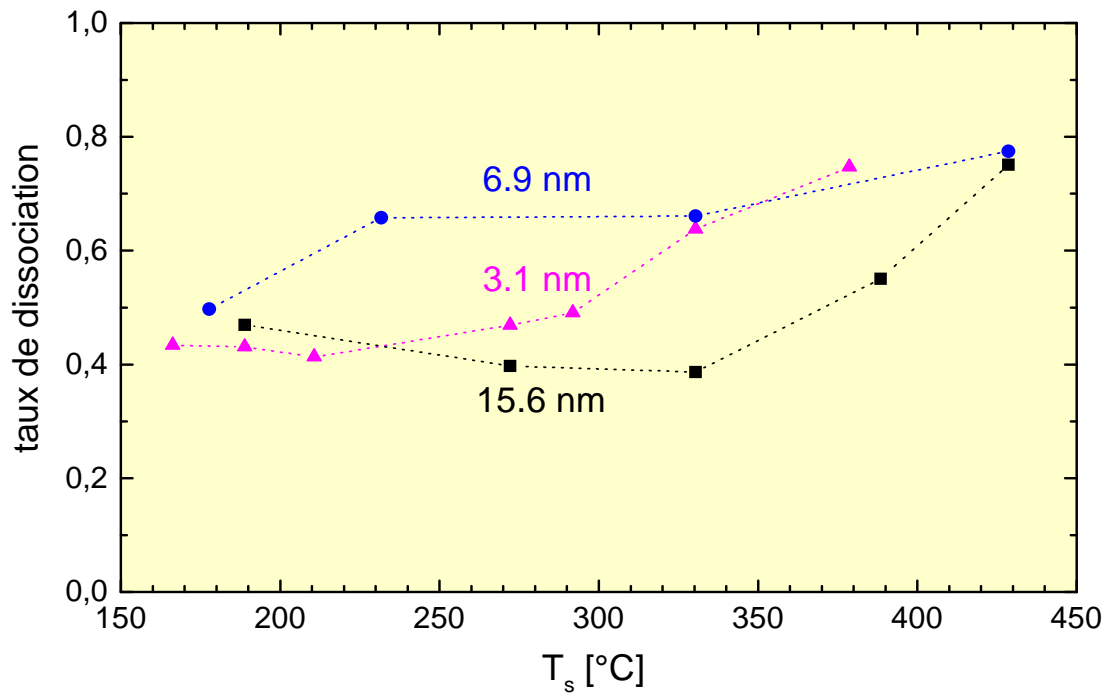
Adsorption/désorption de NO

fort recouvrement



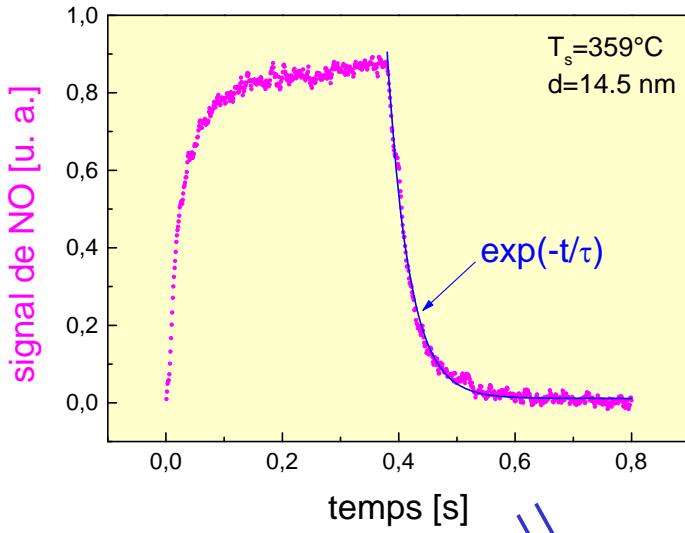
# Dissociation de NO: effet de taille

$$T_{\text{diss}} \equiv \frac{N_{\text{NO}}^{\text{ads}}(\text{on}) - N_{\text{NO}}^{\text{dés}}(\text{off})}{N_{\text{NO}}^{\text{ads}}(\text{on})} = \frac{A_g - A_d}{A_g}$$



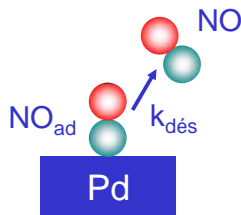
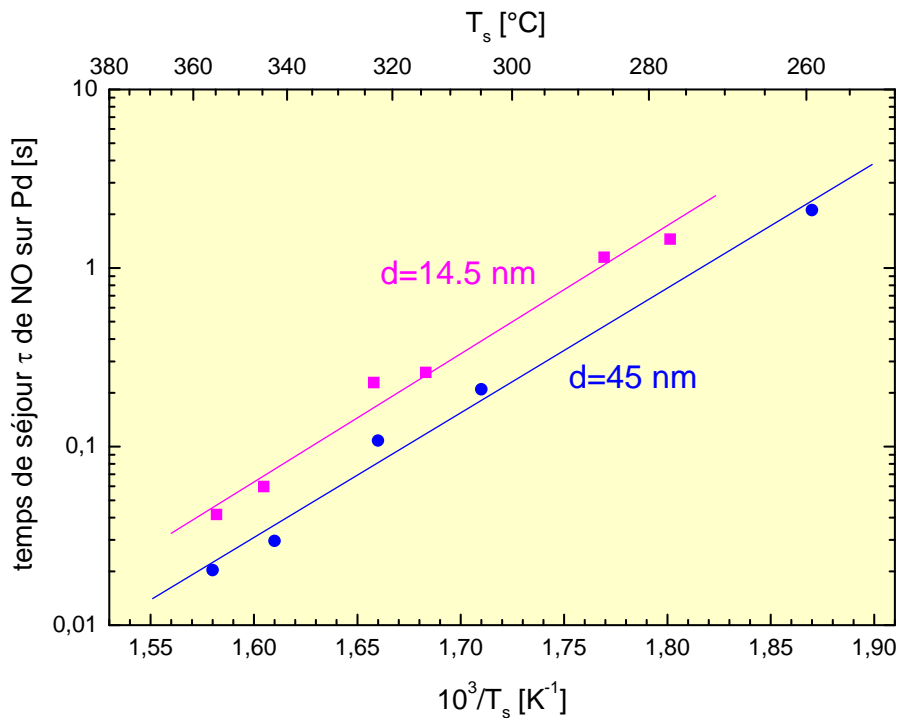
⇒ conséquences pour la réaction CO+NO

# Désorption de NO



modulation périodique

$$\Rightarrow \theta_{\text{NO}} = \theta_{\text{NO}}^{\text{moy}} \pm \Delta\theta_{\text{NO}}$$



$$k_{\text{dés}} = v_{\text{dés}} \exp\left(-\frac{E_{\text{dés}}}{k_B T_s}\right) = \frac{1}{\tau}$$

$$\Rightarrow v_{\text{dés}} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ et } E_{\text{dés}} = 32 \text{ kcal/mol pour: } 0.01 < \theta_{\text{NO}} < 0.1$$

Adsorption du NO

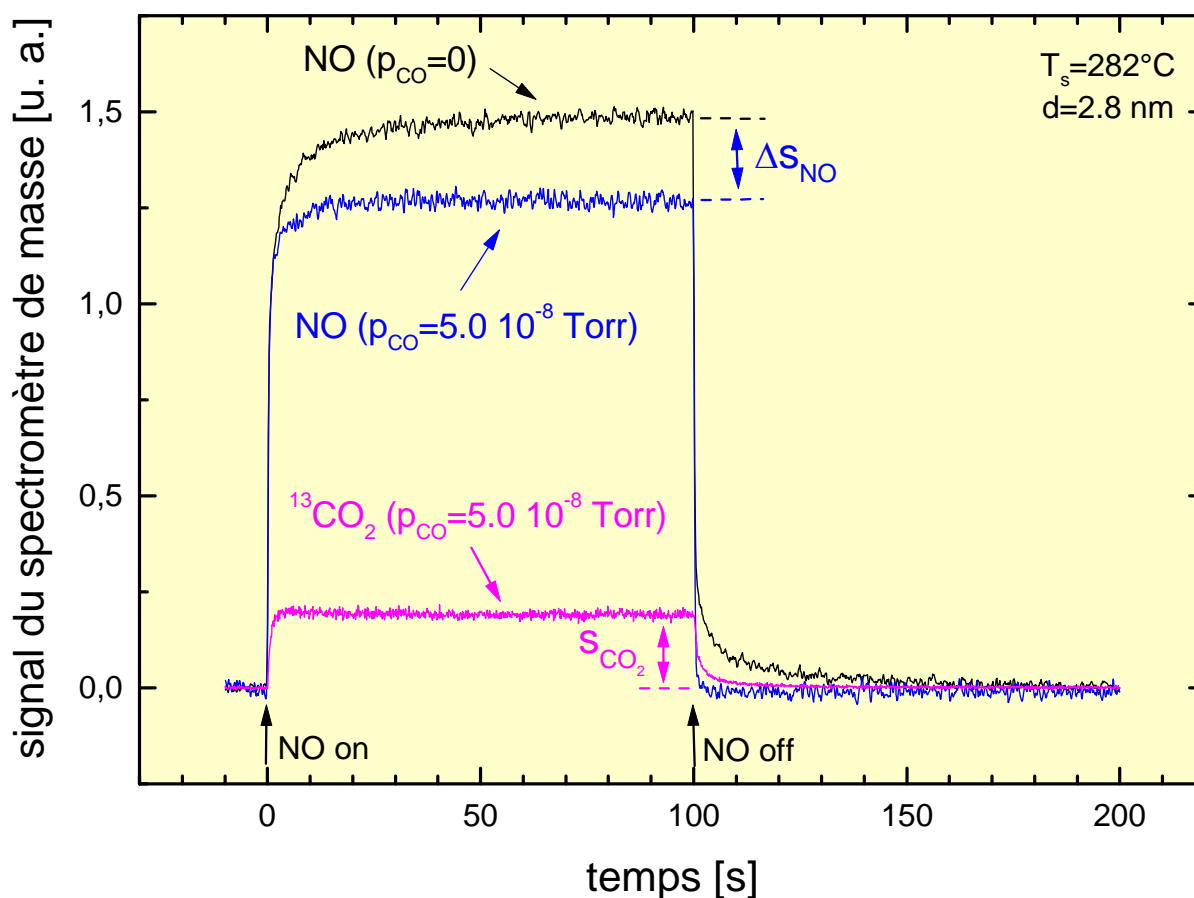
→ Réaction CO+NO

Réaction CO+O<sub>2</sub>



# (CO+NO)/Pd/MgO(100): analyse des signaux

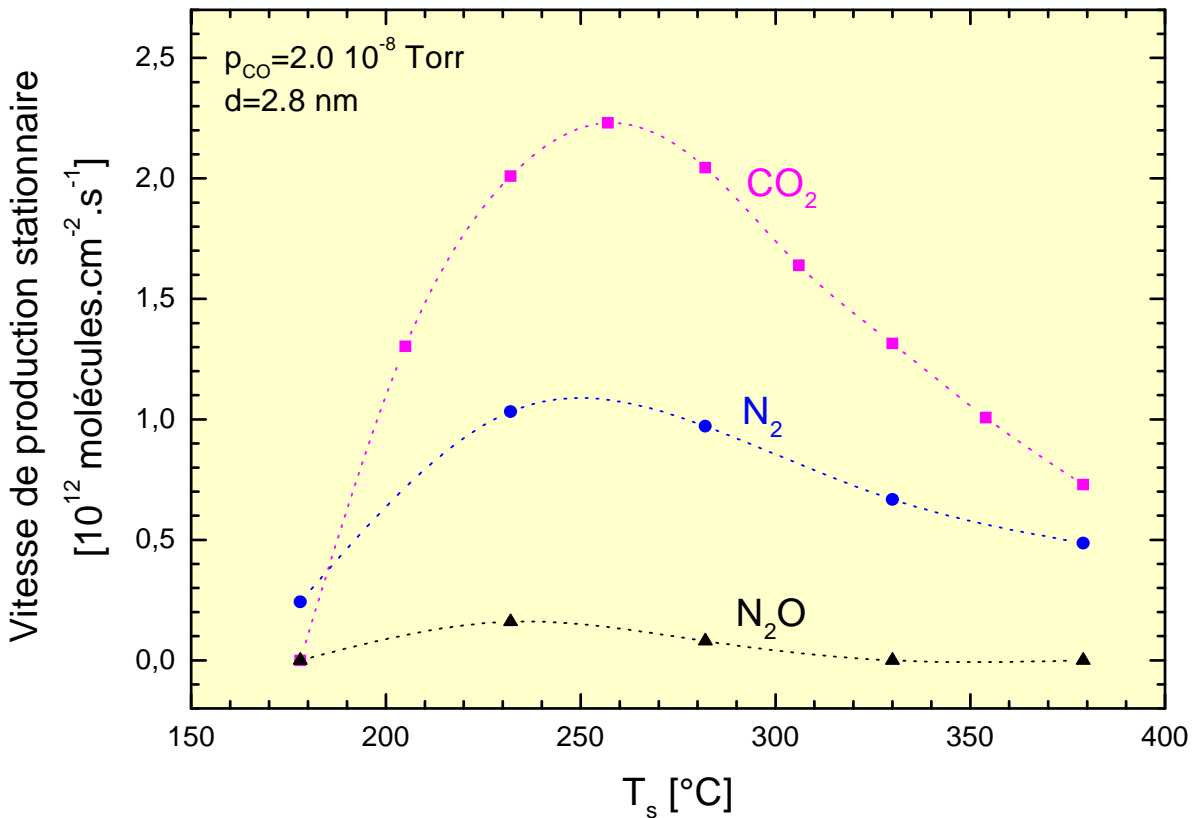
pression isotrope de CO + jet de NO



$\Delta S_{\text{NO}} \Rightarrow$  vitesse stationnaire de **consommation de NO**

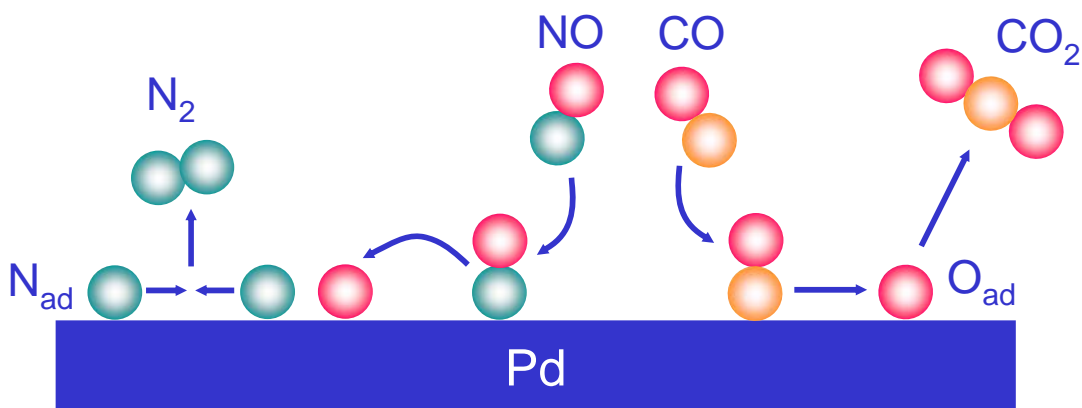
$S_{\text{CO}_2} \Rightarrow$  vitesse stationnaire de **production de  $\text{CO}_2$**

# Cinétique de réaction stationnaire & mécanisme



► Réaction globale:  $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$  (+  $\varepsilon \text{N}_2\text{O}$ )

► Mécanisme:

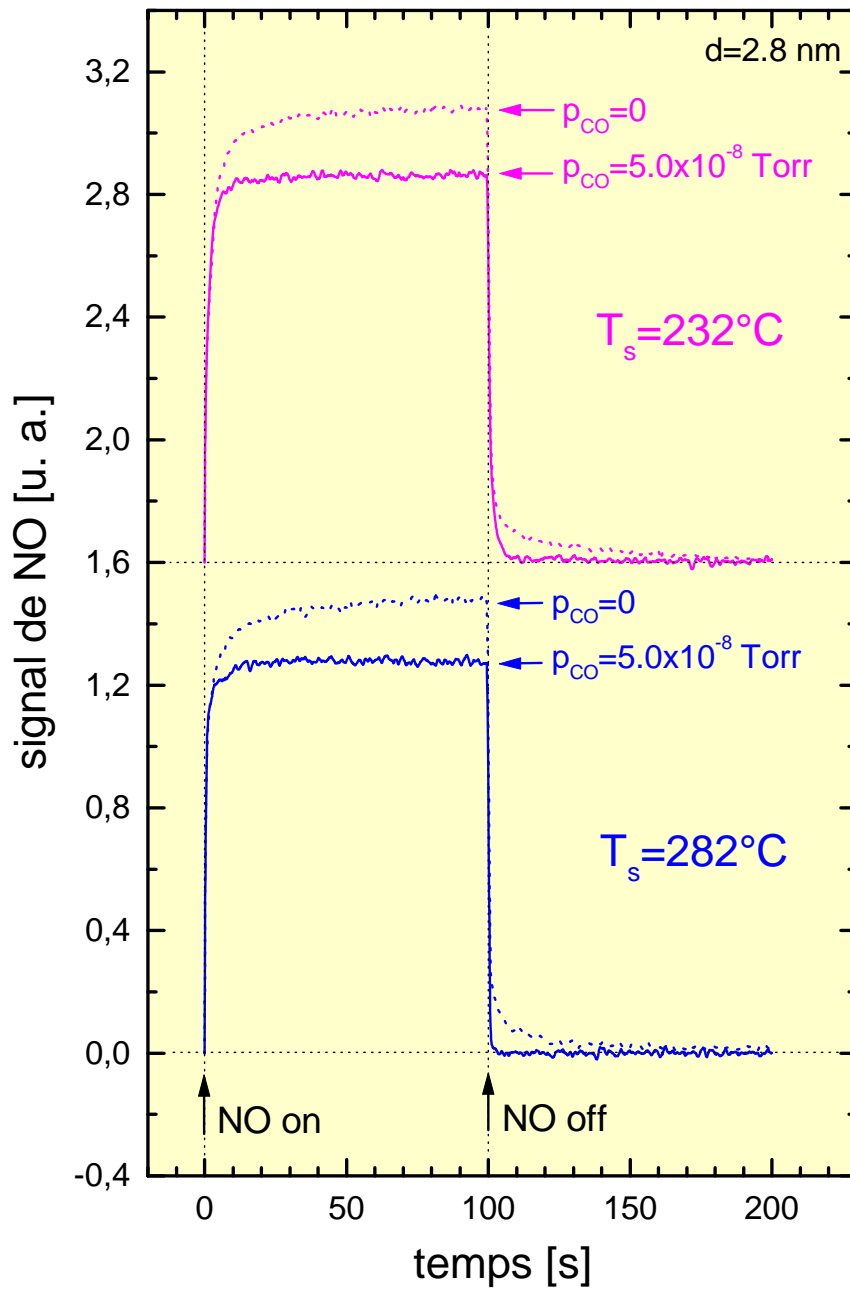


► Maximum d'activité catalytique:  $T_s^{\text{max}} \approx 260^\circ\text{C}$

$T_s < T_s^{\text{max}}$ :  $\theta_i$  trop élevés  $\Rightarrow$  dissociation de  $\text{NO} \searrow$   
 $T_s > T_s^{\text{max}}$ :  $\theta_{\text{CO}}$  trop faible  $\Rightarrow$  réaction  $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}} \searrow$

}  $\Rightarrow$  vitesse  $\searrow$

## Etape limitante à basse température

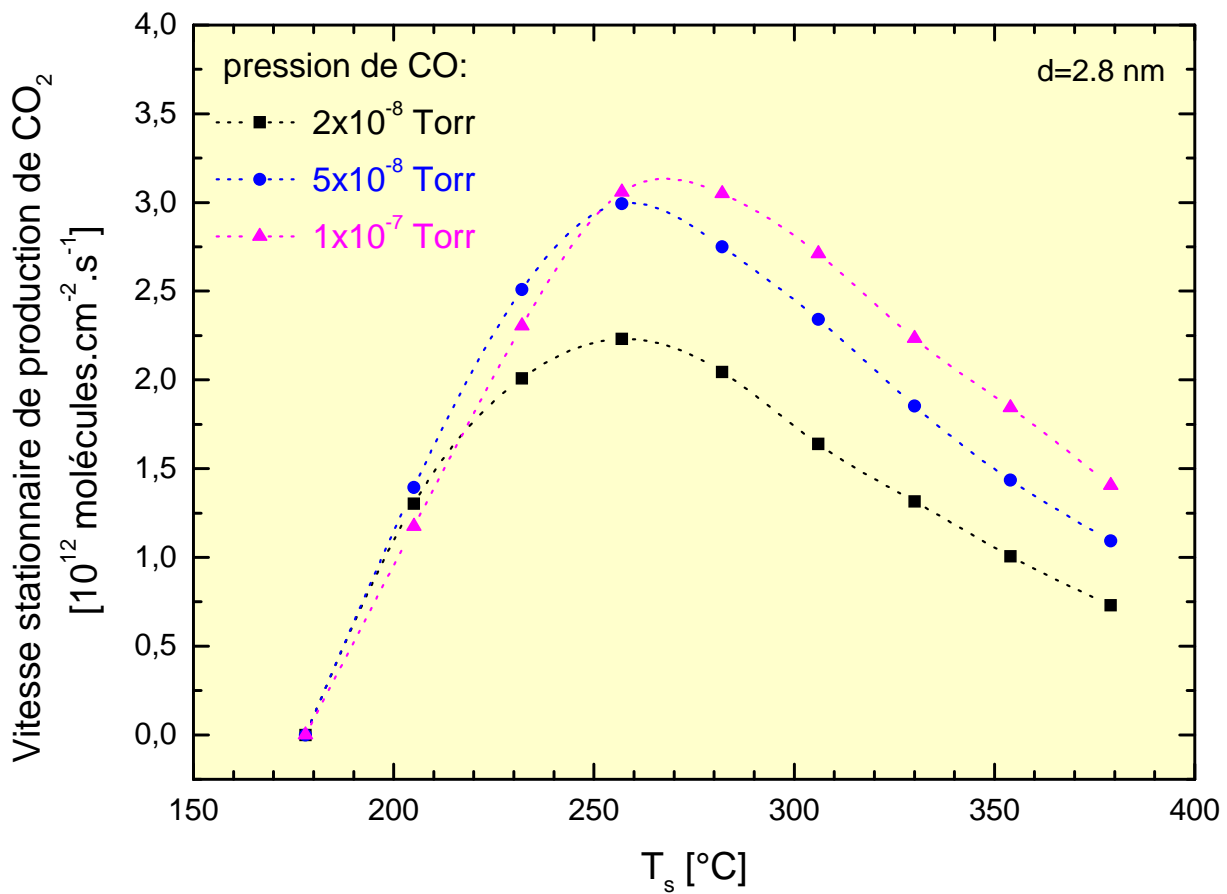


▶  $T_s > T_s^{\text{max}}$ : NO entièrement dissocié

▶  $T_s < T_s^{\text{max}}$ :  $\exists$  NO moléculaire

$\Leftrightarrow$  Etape limitante à basse  $T_s$ : dissociation du NO

## Etape limitante à haute température

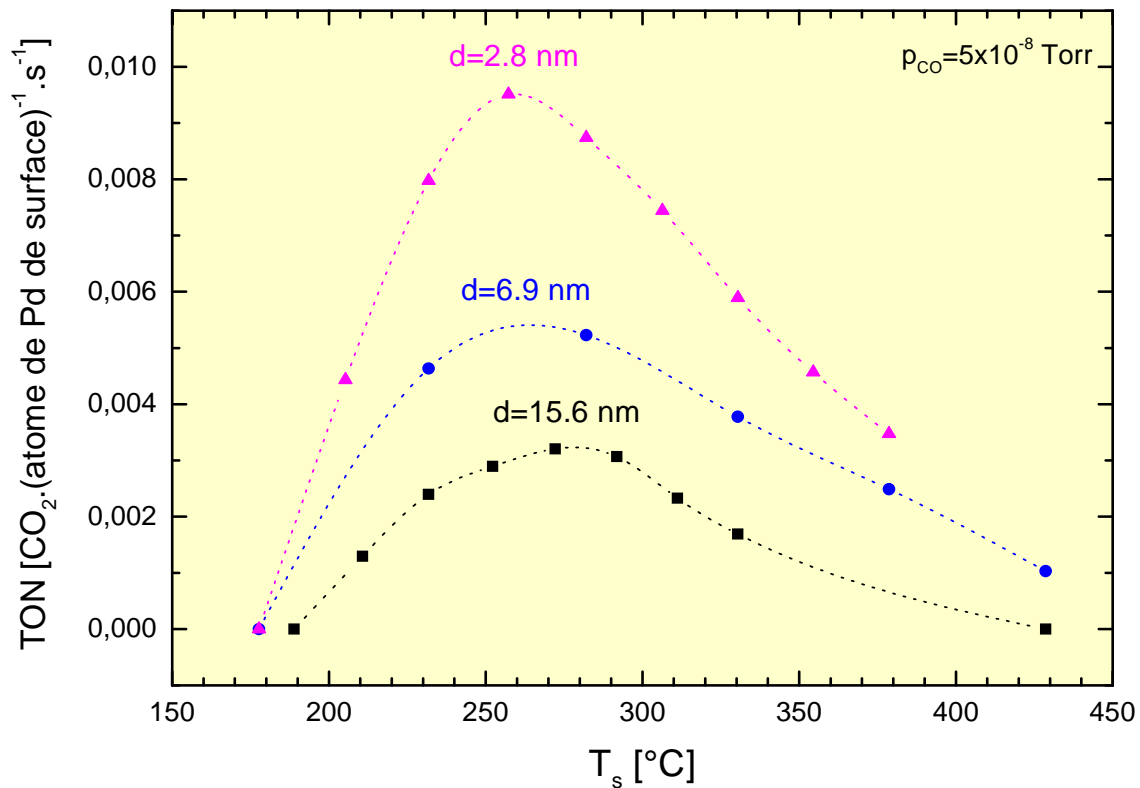


$T_s > T_s^{\text{max}}$  :  $p_{\text{CO}} \uparrow \Rightarrow$  vitesse  $\uparrow$

$\Rightarrow$  étape limitante à haute  $T_s$ : **adsorption du CO**

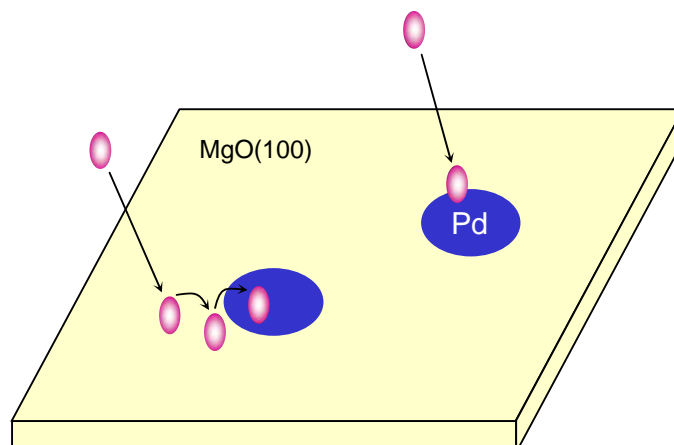
# Effet de taille: "turnover number"

$$\text{TON}_{\text{CO}_2} \equiv \frac{V_{\text{CO}_2}}{N_{\text{Pd}}} \leftarrow \text{TEM}$$



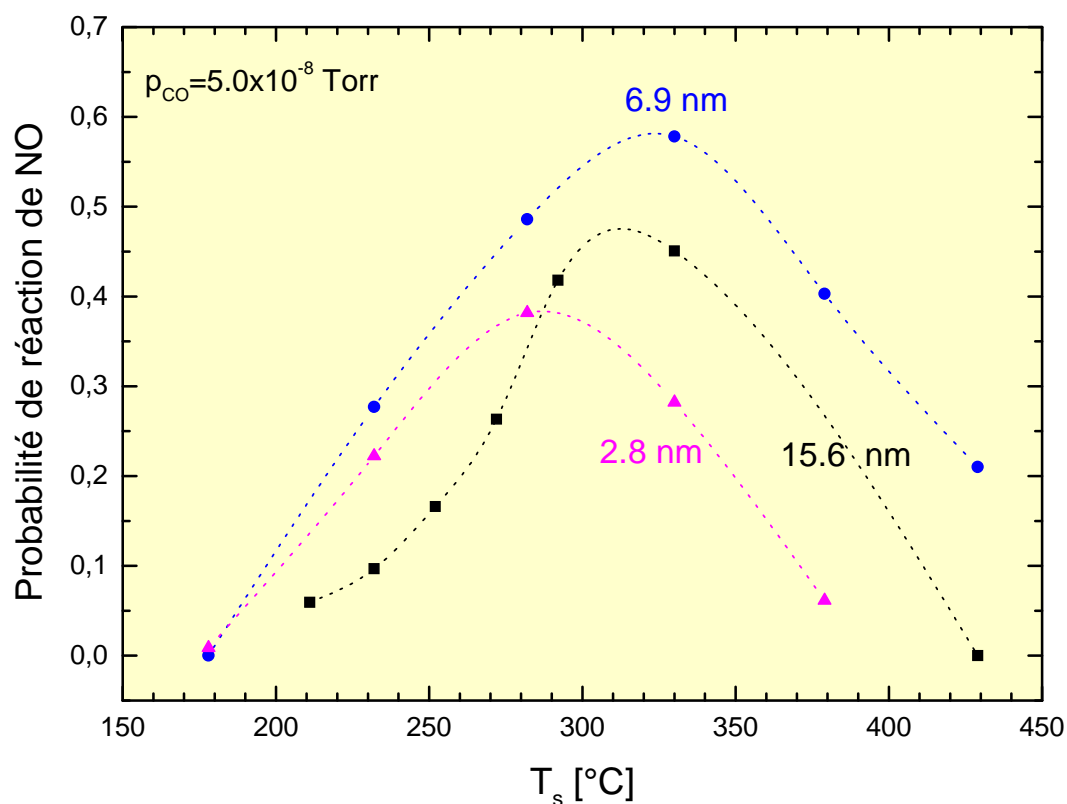
► taille  $\searrow$   $\Rightarrow$  TON  $\nearrow$

► Problème : adsorption des réactifs *via* le support  $\Rightarrow$  TON pas forcément pertinent pour comparer les **activités intrinsèques**

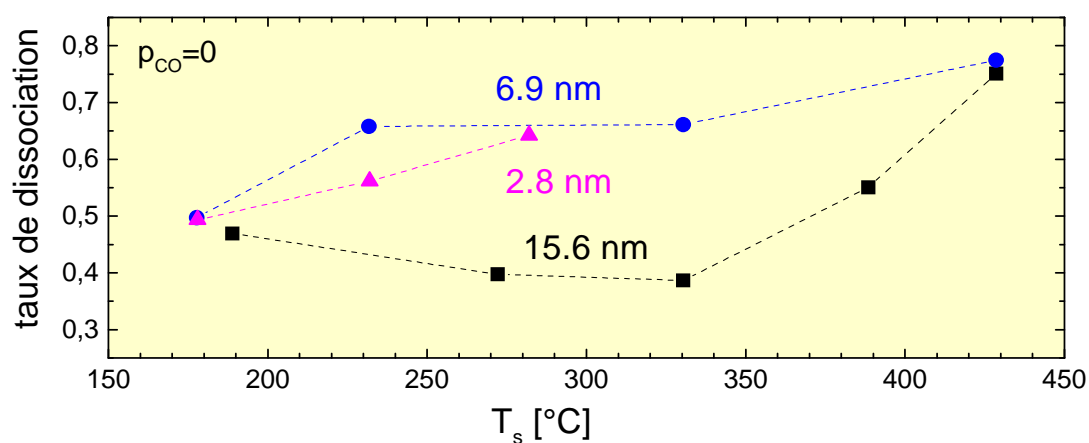


# Effet de taille: probabilité de réaction de NO

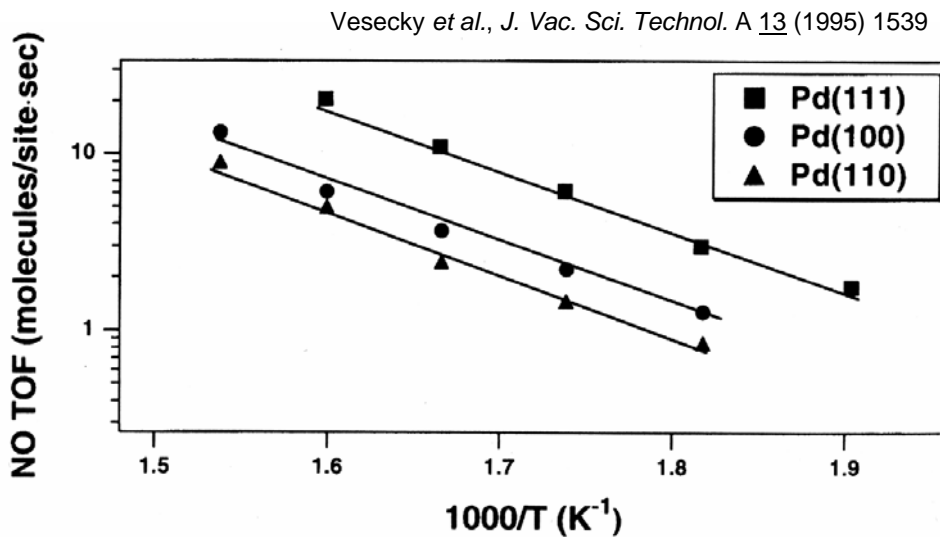
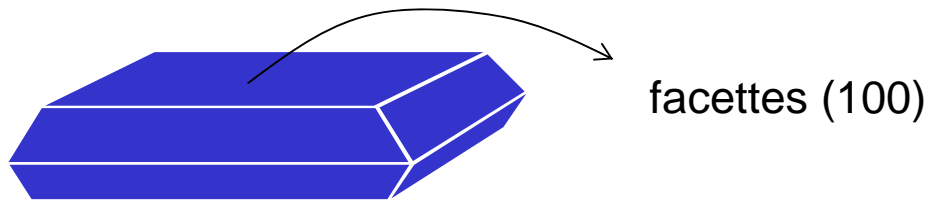
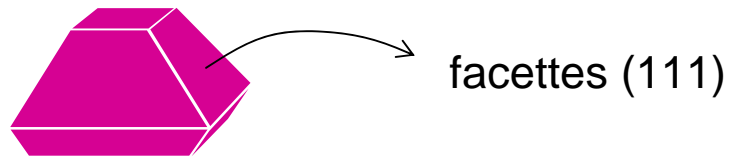
$$P_{\text{NO}}^{\text{réac}} \equiv \frac{V_{\text{NO}}^{\text{réac}}}{F_{\text{NO/Pd}}^{\text{total}}} = \frac{V_{\text{NO}}^{\text{réac}}}{\alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}}}$$



- ▶ Effet de taille intrinsèque: réduit et modifié
  - ▶ Basse  $T_s$  : agrégats moyens > petits > gros
- ↔ **corrélation avec la dissociation de NO:**



# Effet de taille: interprétation



Corrélation morphologie-réactivité:

facettes (111) + réactives  $\Rightarrow$  agrégats de taille moyenne + réactifs

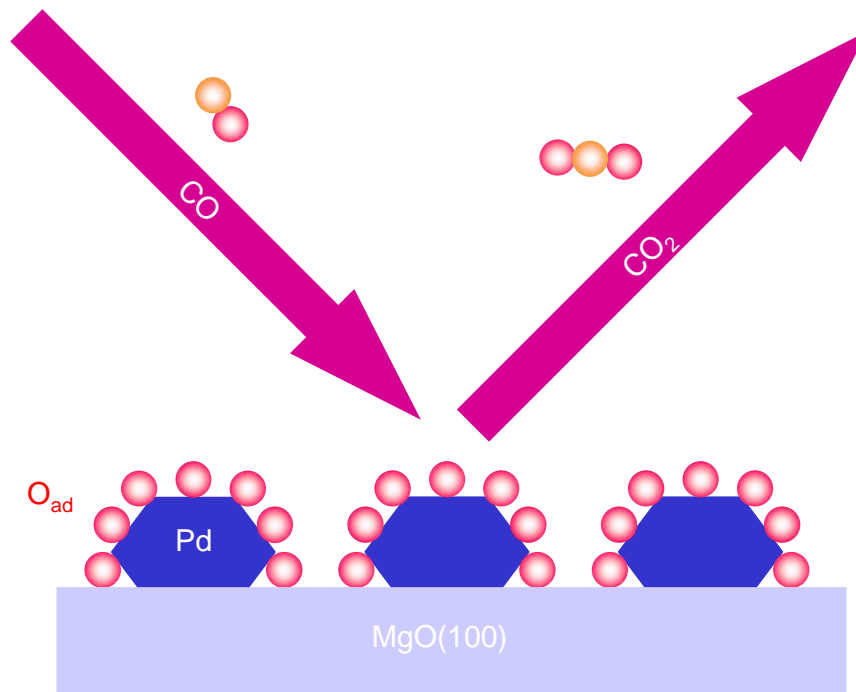
Adsorption du NO

Réaction CO+NO

**→ Réaction CO+O<sub>2</sub>**

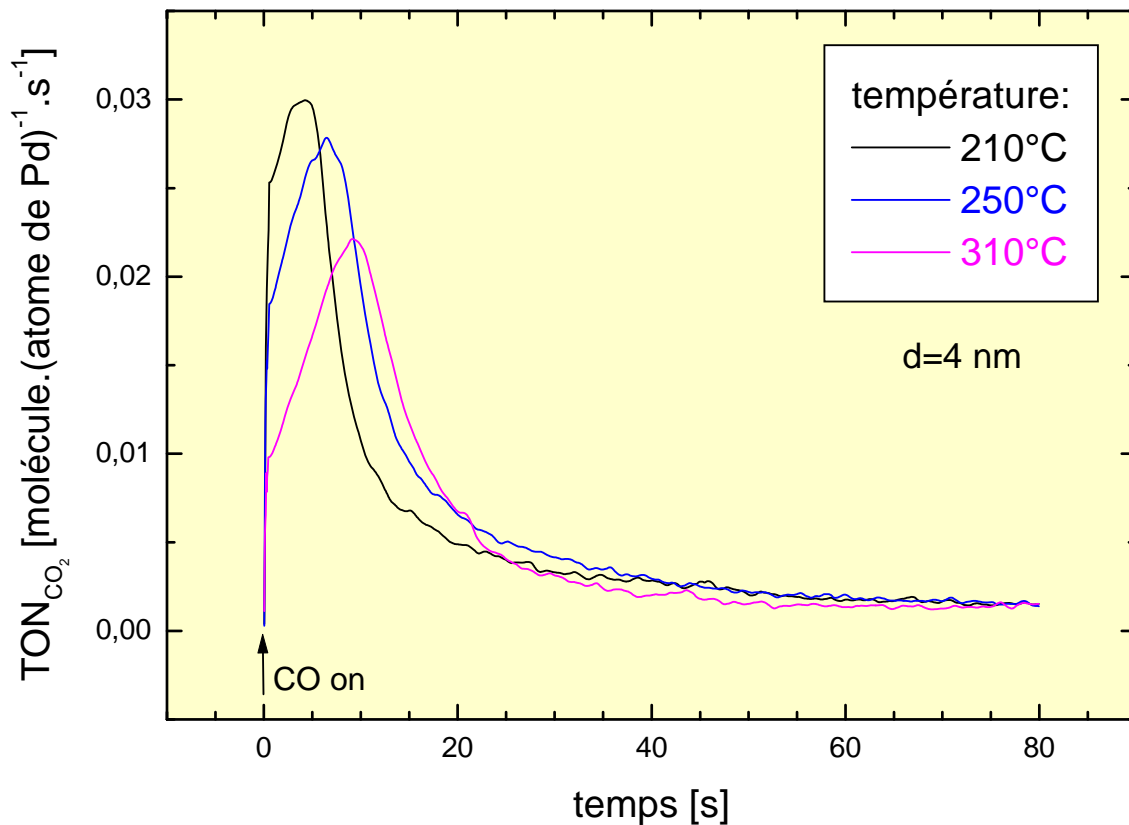


# Expérience: couche d 'oxygène + jet de CO



- 1) Exposition de O<sub>2</sub> à saturation (30 Langmuir)
- 2) Pompage de O<sub>2</sub> résiduel
- 3) Jet de CO jusqu'à  $\theta_{\text{O}}=0$

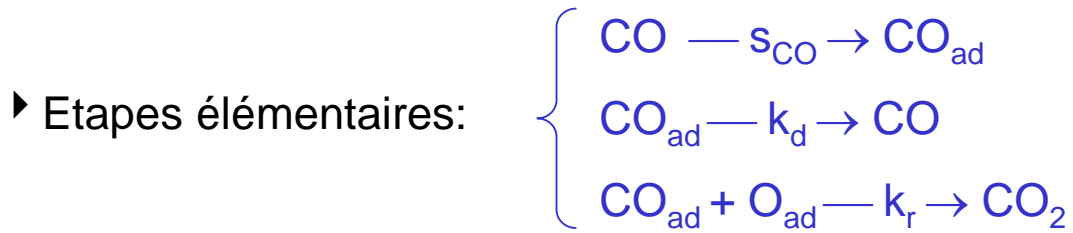
# Cinétique de réaction transitoire



- ▶ ∃ "période d'inhibition" ...
  - ... qui s'allonge lorsque  $T_s \nearrow$
  - ... et non observée sur Pd(111) ( $\theta_{\text{O}}^{\text{max}}=0.25$ )
- ▶ Cinétique  $\forall$  taille ( $d > \approx 4$  nm)
- ▶ Recouvrement d'oxygène à saturation:  $\theta_{\text{O}}^{\text{max}}=0.4$

⇒ période d'inhibition  $\leftrightarrow$  fort  $\theta_{\text{O}}^{\text{max}}$

## Modélisation: équations



▶ Equations:

coefficient de collage du CO

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = F_{\text{CO}}^{\text{inc}} s_{\text{CO}} - k_d \theta_{\text{CO}} - \underbrace{k_r \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}}_{v_{\text{CO}_2}} \\ \frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = - \underbrace{k_r \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}}_{v_{\text{CO}_2}} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta_{\text{CO}}(t=0) = 0 \\ \theta_{\text{O}}(t=0) = \theta_{\text{O}}^{\text{max}} \end{array} \right.$$

▶ Constantes de vitesse:

$$k_d = v_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_s}\right)$$

$$k_r = v_r \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T_s}\right)$$

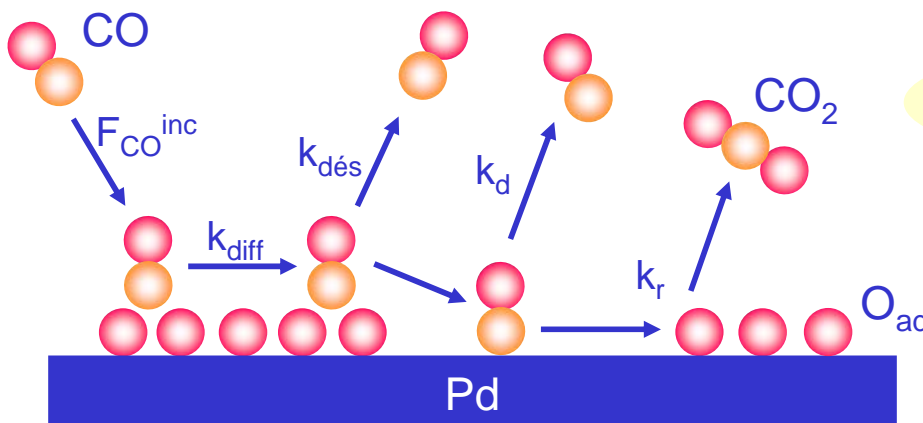
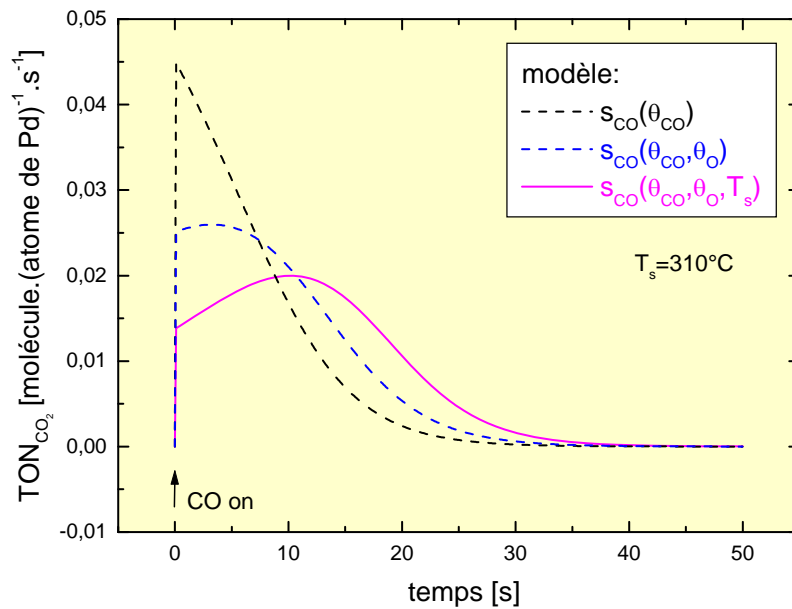
▶ Valeurs numériques: littérature sur monocristaux de Pd

# Modélisation: choix du coefficient de collage du CO

Blocage de la chimisorption de CO à fort  $\theta_O \Rightarrow$   ~~$s_{CO} = s_{CO}^0 \left( 1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} \right)$~~

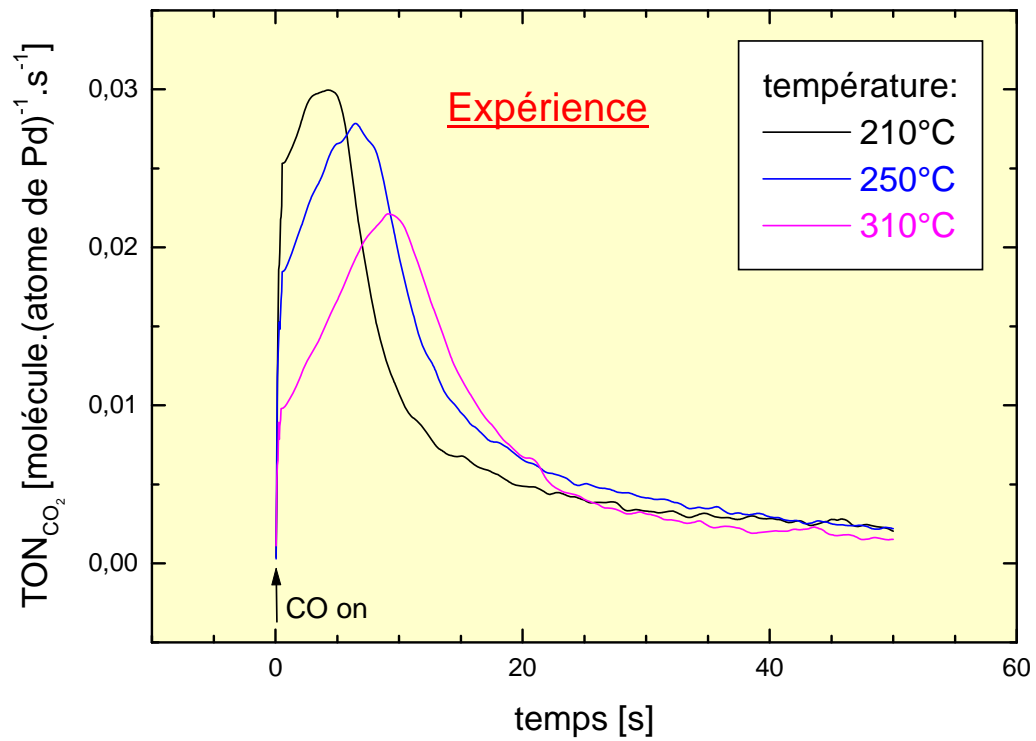
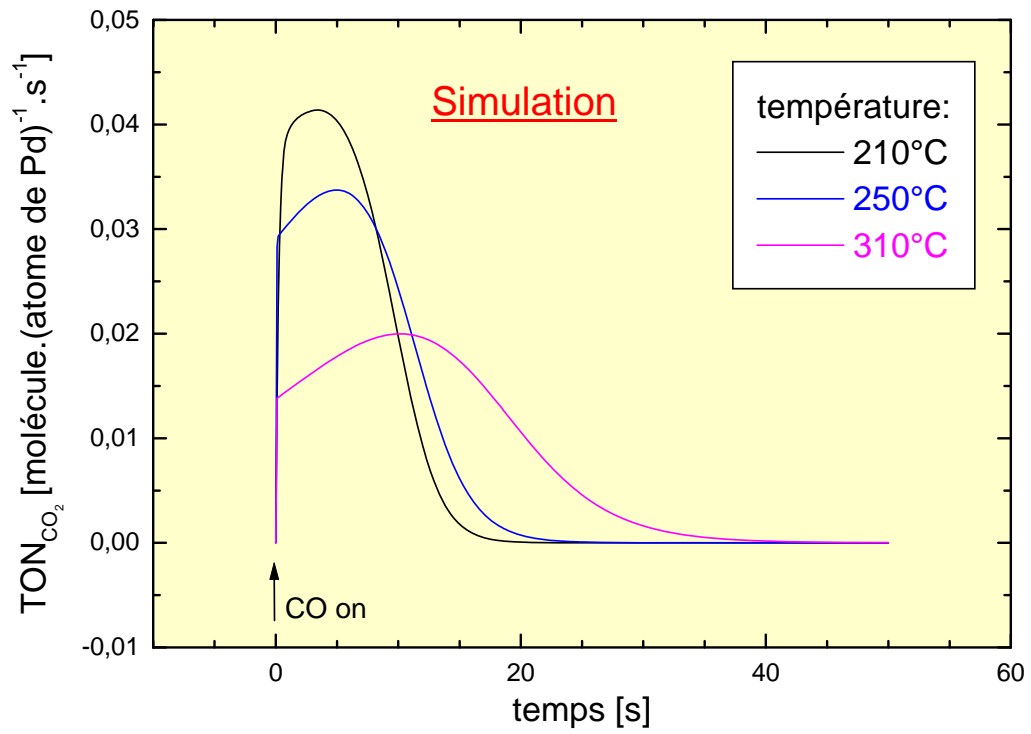
Blocage  $\nearrow$  quand  $T_s \nearrow \Rightarrow$   ~~$s_{CO} = s_{CO}^0 \left( 1 - \frac{\theta_{CO} + \theta_O}{\theta_{CO}^{max} + \theta_O^{max}} \right)$~~

$\Rightarrow$  
$$s_{CO} = s_{CO}^0 \left( 1 - \frac{\theta_{CO} + \theta_O}{\theta_{CO}^{max} + \theta_O^{max}} \right) \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT_s}\right)$$



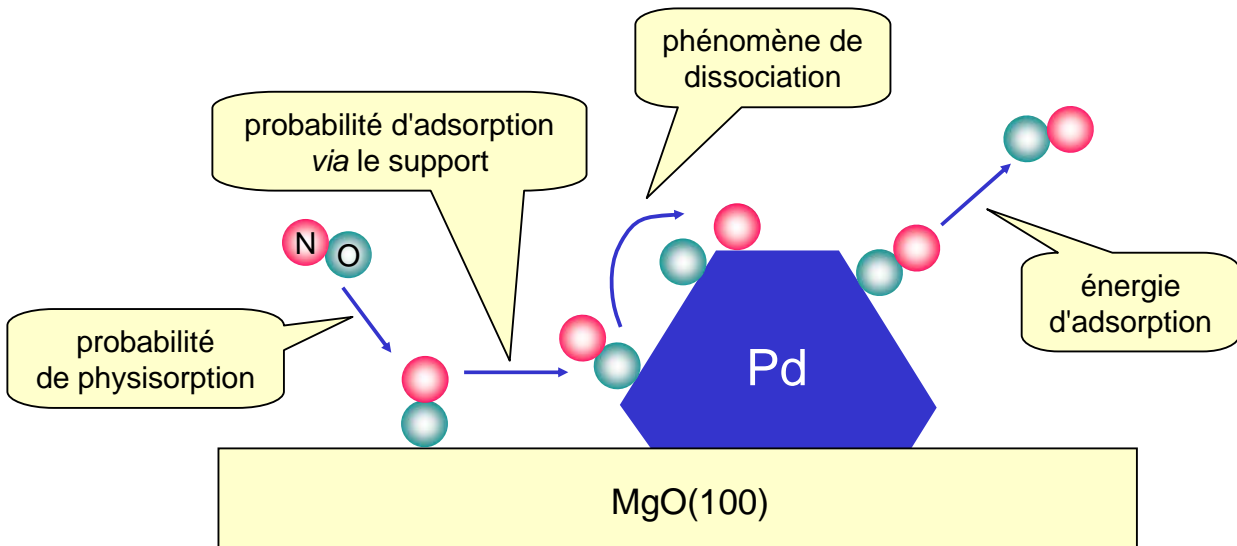
$E_{app} = E_{dés} - E_{diff}$

# Résultats de la simulation

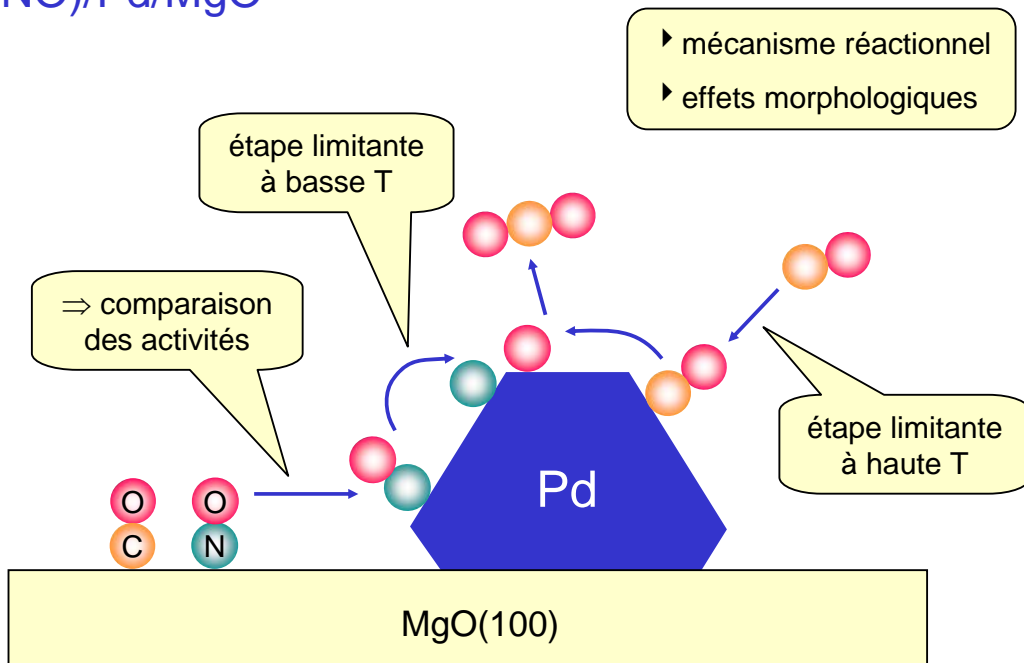


# Conclusions

## ► NO/Pd/MgO



## ► (CO+NO)/Pd/MgO



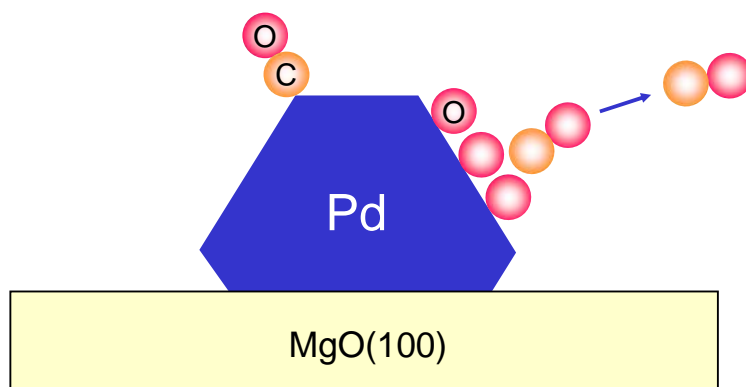
► (CO+O<sub>2</sub>)/Pd/MgO

basse température:

CO fortement lié sur les arêtes ⇒  
blocage de la chimisorption de O<sub>2</sub> à fort  $\theta_{CO}$

haute température:

désorption de CO physisorbé sur O<sub>ad</sub> ⇒  
blocage de la chimisorption de CO à fort  $\theta_O$



# Perspectives

## Réaction CO+NO:

- ▶ Expériences complémentaires : Jet de CO +  $^{13}\text{NO}$  isotrope  
⇒ probabilité de réaction du CO, effet de la pression de NO sur la vitesse, etc.
- ▶ Simulation ⇒ meilleure analyse du régime transitoire

## Elaboration des catalyseurs modèles:

- ▶ Réseau périodique d'agrégats tous identiques :  
support = MgO(111) "nano-structuré"

## Caractérisation *in-situ*, en conditions de réaction (ultravide → 1 atm):

- ▶ Morphologie des agrégats: AFM, STM, TEM "environnemental"...
- ▶ Nature et concentration des adsorbats: FTIR, SFG...

⇒ meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et des effets de taille