

N° ordre :

## THESE

Présentée à l'

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

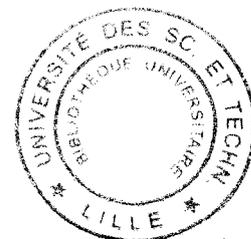
Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE**

**STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS**

Par

**ANNE-SOPHIE MAMEDE**



**PHASES ET SITES ACTIFS, INTERMEDIAIRES REACTIONNELS ET  
ESPECES ADSORBEES EN CATALYSE SUR PARTICULES  
METALLIQUES : ANALYSES SPECTROSCOPIQUES *IN SITU***

Date de soutenance prévue le 16 décembre 2003 devant la Commission d'Examen :

MM. J.-C. BERTOLINI, Directeur de Recherche (IRC, Villeurbanne)  
F. GARIN, Directeur de Recherche CNRS (LMSPC, Strasbourg)  
J.-P. HUVENNE, Professeur (LASIR, Lille)  
M. DATURI, Professeur (LCS, Caen)  
P. GRANGER, Professeur (LCL, Lille)  
J. GRIMBLLOT, Professeur (ENSCL, Lille)  
E. PAYEN, Professeur (ENSCL, Lille)

*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*

## SOMMAIRE

### CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE .....2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....5

### CHAPITRE II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX .....9

I. CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS .....9

II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) ..... 11

II.1. Principe ..... 11

II.1.a. La photoémission ..... 11

II.1.b. Analyse quantitative..... 12

Généralités ..... 12

Déplacement chimique ..... 13

Détermination de l'énergie de liaison - Choix d'une référence ..... 13

Echantillonnage..... 14

Neutralisation de l'effet de charge ..... 14

II.2. Instrumentation ..... 15

II.3. Protocole expérimental..... 16

III. SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES ..... 16

III.1. Rappels théoriques ..... 16

III.1.a. Interaction matière-rayonnement..... 16

III.1.b. Activités en absorption IR et en diffusion Raman ..... 17

III.2. Spectroscopie infrarouge ..... 18

III.2.a. Principe de l'absorption ..... 18

III.2.b. Instrumentation et protocole expérimental.....	18
<u>III.3. Spectroscopie Raman.....</u>	<u>19</u>
III.3.a. Avantages et limitations .....	19
III.3.b. Principe de la diffusion .....	22
III.3.c. Autres effets Raman.....	23
Effet Raman de résonance.....	23
Effet Raman exalté de surface .....	24
III.3.d. Instrumentation .....	24
Spectromètre Raman .....	24
Cellule Raman .....	26
III.3.e. Protocole expérimental.....	27
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</u>	<u>28</u>

<p><b>CHAPITRE III. BIBLIOGRAPHIE : CARACTERISATIONS ET REACTIVITES DE SURFACES DE PALLADIUM ..... 31</b></p>
---

<u>I. DEPOLLUTION AUTOMOBILE TROIS VOIES.....</u>	<u>31</u>
<u>I.1. Formulation d'un catalyseur trois voies.....</u>	<u>32</u>
I.1.a. Transformation catalytique des polluants.....	32
I.1.b. Phase active, support et promoteurs .....	33
I.1.c. Vieillissement du catalyseur .....	34
<u>II. LE PALLADIUM EN POST COMBUSTION AUTOMOBILE .....</u>	<u>35</u>
<u>II.1. Introduction .....</u>	<u>35</u>
II.1.a. Le palladium.....	35
II.1.b. L'adsorption.....	36
<u>II.2. Réactivité des monocristaux de palladium vis-à-vis de CO, O<sub>2</sub>, NO, CO+NO et N<sub>2</sub>O .....</u>	<u>37</u>
II.2.a. Adsorption de CO .....	39

II.2.b. Adsorption de O <sub>2</sub> .....	41
II.2.c. Adsorption de NO.....	42
II.2.d. Réaction CO+NO.....	48
II.2.e. Adsorption de N <sub>2</sub> O.....	52
<u>II.3. Caractérisations et réactivité sur palladium supporté.....</u>	<u>54</u>
<u>II.4. Oxyde de palladium.....</u>	<u>62</u>
II.4.a. Analyse XPS.....	62
II.4.b. Spectroscopie Raman de résonance.....	63
<u>CONCLUSION.....</u>	<u>69</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>70</u>

## **CHAPITRE IV. CATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM :**

### **REACTIVITE EN PRESENCE DE NO ET NO+CO..... 77**

<u>I. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.....</u>	<u>79</u>
<u>I.1. Adsorption de NO à température ambiante - Influence de la pression partielle.....</u>	<u>79</u>
I.1.a. Palladium massique.....	79
I.1.b. Palladium supporté sur alumine.....	83
10% en poids de métal.....	84
1% en poids de métal.....	85
<u>I.2. Décomposition de NO sur Pd(1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</u>	<u>86</u>
I.2.a. Résultats.....	86
I.2.b. En résumé.....	88
<u>I.3. Réaction CO+NO en montée de température.....</u>	<u>89</u>
I.3.a. Palladium massique.....	89
I.3.b. Palladium supporté sur alumine.....	91
10% en poids de métal.....	91

1% en poids de métal .....	92
I.3.c. En résumé.....	94
<u>I.4. Discussion.....</u>	<u>95</u>
<u>II. ETUDE <i>IN SITU</i> PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN TRANSMISSION.....</u>	<u>101</u>
<u>II.1. Introduction .....</u>	<u>101</u>
II.1.a. Espèces de type nitrate, nitrite et carbonate .....	101
II.1.b. Espèces nitrosyle et carbonyle adsorbés sur métal.....	105
<u>II.2. Adsorption de NO en montée de température .....</u>	<u>109</u>
II.2.a. Pd(1% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	109
II.2.b. Pd(10% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	114
<u>II.3. Réaction CO+NO en montée de température.....</u>	<u>118</u>
II.3.a. Pd(1% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	119
II.3.b. Pd(10% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	120
<u>II.4. Discussion.....</u>	<u>122</u>
<u>III. ETUDE <i>IN SITU</i> PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE RESONANCE .....</u>	<u>125</u>
<u>III.1. L'oxyde de palladium .....</u>	<u>125</u>
III.1.a. Effet Raman de résonance .....	125
III.1.b. Spectre de référence de PdO.....	126
III.1.c. Effet de la température en mode statique.....	130
<u>III.2. Palladium massique .....</u>	<u>133</u>
III.2.a. Exposition sous NO de PdO massique pré-réduit en montée de température .....	133
III.2.b. Exposition sous NO sur noir de Pd pré-réduit en montée de température .....	139
III.2.c. Exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO sur palladium massique pré-réduit en montée de température .....	143
<u>III.3. Palladium supporté sur alumine .....</u>	<u>146</u>
III.3.a. Exposition sous flux de NO sur alumine après traitement réducteur en montée de température.....	147

III.3.b. Exposition sous flux de NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température .....	148
III.3.c. Expositions successives sous flux de NO puis CO sur Pd1 pré-réduit en montée de température.....	151
III.3.d. Exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température.....	154
<u>III.4. Discussion.....</u>	<u>156</u>
<u>CONCLUSION.....</u>	<u>159</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>161</u>

**CHAPITRE V. DISCUSSION GENERALE : APPORT DES SPECTROSCOPIES ATOMIQUE ET VIBRATIONNELLES *IN SITU* A LA COMPREHENSION DU SYSTEME REACTIONNEL**

<b><u>« Pd / NO+CO » .....</u></b>	<b><u>165</u></b>
------------------------------------	-------------------

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>172</u>
---	------------

**CHAPITRE VI. EXTENSION VERS D'AUTRES SYSTEMES REACTIONNELS : COMBUSTION DU METHANE SUR Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

<b><u>.....</u></b>	<b><u>175</u></b>
---------------------	-------------------

<u>I. INTRODUCTION.....</u>	<u>175</u>
-----------------------------	------------

<u>II. PUBLICATION.....</u>	<u>177</u>
-----------------------------	------------

CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE..... 188

ANNEXE. GLOSSAIRE..... ii

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

## CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui la technologie du pot catalytique pour éliminer le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> et les hydrocarbures imbrûlés est largement répandue. Son efficacité est optimale pour un fonctionnement dans les conditions stœchiométriques. La généralisation de la dépollution catalytique et l'étendue du marché automobile conduisent à consommer 90% du rhodium produit dans le monde<sup>1</sup>. Les solutions alternatives visant à remplacer le rhodium sont restreintes. Parmi celles-ci le remplacement du platine et du rhodium par le palladium a été exploré. L'introduction d'additifs permettant d'améliorer les performances des métaux nobles s'inscrit dans une autre stratégie. Quelle que soit la solution envisagée, les gains d'activité, surtout de sélectivité, de transformation de NO en N<sub>2</sub> au cours du démarrage à froid sont insuffisants. Dans ces conditions la formation de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), reconnu pour être un gaz à effet de serre, doit être minimisée. Une des raisons de ces échecs est sans doute une connaissance insuffisante des mécanismes de formation et de consommation de N<sub>2</sub>O au cours du processus global de transformation de NO en N<sub>2</sub> où interviennent des réactions compétitives et successives avec formation intermédiaire de N<sub>2</sub>O. Dans le cas particulier des catalyseurs à base de palladium, l'efficacité pour éliminer simultanément les oxydes d'azote, CO et les hydrocarbures imbrûlés est limitée particulièrement en milieu réducteur. En revanche, le palladium se caractérise par sa plus grande résistance à la désactivation comparée à celle du platine. Une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et une meilleure définition de la phase active est une étape préalable indispensable pour ensuite améliorer les performances catalytiques. Une première approche, de nature fondamentale, consiste à caractériser des surfaces modèles après divers traitements par des techniques d'analyse de surface telles que la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) ou encore la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). L'inconvénient majeur reste

l'incertitude quant à l'extrapolation de ces résultats à un catalyseur fonctionnant en conditions réelles. Une autre approche, plus appliquée, consiste à étudier des catalyseurs sous environnements réactionnels afin d'obtenir des informations directement utilisables pour la définition du système catalytique. La technique de caractérisation la plus employée est la spectroscopie infrarouge (IR). Pourtant cette technique, précieuse dans l'apport de données vibrationnelles d'espèces adsorbées en surface, présente des inconvénients majeurs et en particulier sur la difficulté de caractériser les phases actives supportées ou les liaisons métal-adsorbat. En raison de sa faible sensibilité, la diffusion Raman n'a été que très peu employée jusqu'alors pourtant elle se présente comme la technique adaptée pour l'obtention de données vibrationnelles à la fois sur la nature des espèces adsorbées comme la spectroscopie IR et sur la nature de la phase active comme l'XPS. Elle permet d'autre part une caractérisation du système dans les conditions réactionnelles. L'ensemble de ces limitations met en avant l'importance de développer une approche multi-techniques de caractérisation spectroscopique *in situ* pour l'obtention d'informations sur les systèmes catalytiques dans les conditions proches de celles d'un catalyseur en fonctionnement. Dans cette optique, nous avons étudié plus particulièrement les catalyseurs à base de palladium, ceux-ci étant peu sélectifs. Des tentatives de corrélation entre les informations obtenues à partir de mesures spectroscopiques et catalytiques permettent d'apporter des éléments de discussion à ce propos.

Ce mémoire est constitué principalement de cinq chapitres. Le chapitre II est consacré à la présentation des trois techniques de caractérisation employées : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, la spectroscopie infrarouge en transmission et la spectroscopie Raman de résonance, mettant en avant les avantages et les limitations de chaque méthode de caractérisation. Les protocoles expérimentaux utilisés y sont également détaillés. Une étude bibliographique (Chapitre III) met en évidence de nombreuses divergences dans la littérature quant à la caractérisation et à la réactivité de nombreuses surfaces de palladium. Elles sont dues en particulier au type de palladium utilisé (monocristal, poudre, film, oxyde), à la morphologie et aux caractéristiques de

surface (type de faces exposées, présence de défauts et d'impuretés), aux conditions expérimentales (vide, température, composition de la phase gaz) et aux techniques de caractérisation. Dans le chapitre IV, nous présentons l'ensemble des données spectroscopiques obtenues en conditions *in situ* par spectroscopies IR et Raman ou quasi *in situ* par XPS. Nous avons étudié différents catalyseurs à base de palladium au cours de la décomposition de NO et de sa réduction avec CO. La spectroscopie IR apporte des informations sur la nature des molécules adsorbées, leur géométrie d'adsorption et leur évolution sous environnement réactionnel. De manière indirecte, l'évolution de ces espèces de surface nous permet de caractériser l'état de la surface catalytique et de corrélérer avec les résultats obtenus par spectroscopie XPS même si les conditions d'analyse sont très différentes. Enfin, par spectroscopie Raman de résonance, nous avons caractérisé à la fois des espèces de surface et également la formation d'oxyde de palladium, PdO. D'une certaine façon, cette technique apporte des informations complémentaires à la fois à la spectroscopie IR et à l'XPS. Dans le chapitre V, l'ensemble de ces résultats a été confronté aux performances catalytiques des catalyseurs dans une discussion générale au regard des mécanismes réactionnels proposés dans la littérature concernant la réaction CO+NO sur les métaux nobles. Enfin, dans le chapitre VI, nous présentons le couplage de la spectrométrie Raman *in situ* avec une analyse simultanée des performances catalytiques grâce à l'installation en ligne d'un spectromètre de masse. Cette méthodologie expérimentale, définie comme spectroscopie *operando*<sup>2</sup>, a été appliquée ici à l'étude de l'oxydation du méthane sur un catalyseur palladium supporté sur alumine<sup>1</sup>. Les évolutions de l'état de surface du catalyseur sous atmosphères réactionnelles sont directement corrélées aux mesures simultanées d'activité du catalyseur. Finalement, une conclusion générale sera dédiée à la complémentarité des techniques d'analyse pour l'étude *in situ* des surfaces catalytiques, plus particulièrement leur composition en espèces adsorbées et les répercussions aux niveaux des performances en terme d'activité et de sélectivité.

---

<sup>1</sup> Etude réalisée en collaboration avec l'Unité de catalyse et chimie des matériaux divisés de l'Université de Louvain La Neuve, Belgique.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

<sup>1</sup> K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457.

<sup>2</sup> B. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) vi.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION  
ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

<b>CHAPITRE II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX .....9</b>
--

<b>I. <u>CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS</u></b> .....	<b>9</b>
<b>II. <u>SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)</u></b> .....	<b>11</b>
<b>II.1. <u>Principe</u></b> .....	<b>11</b>
II.1.a. La photoémission .....	11
II.1.b. Analyse quantitative.....	12
Généralités .....	12
Déplacement chimique .....	13
Détermination de l'énergie de liaison - Choix d'une référence .....	13
Echantillonnage.....	14
Neutralisation de l'effet de charge .....	14
<b>II.2. <u>Instrumentation</u></b> .....	<b>15</b>
<b>II.3. <u>Protocole expérimental</u></b> .....	<b>16</b>
<b>III. <u>SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES</u></b> .....	<b>16</b>
<b>III.1. <u>Rappels théoriques</u></b> .....	<b>16</b>
III.1.a. Interaction matière-rayonnement.....	16
III.1.b. Activités en absorption IR et en diffusion Raman .....	17
<b>III.2. <u>Spectroscopie infrarouge</u></b> .....	<b>18</b>
III.2.a. Principe de l'absorption .....	18
III.2.b. Instrumentation et protocole expérimental.....	18
<b>III.3. <u>Spectroscopie Raman</u></b> .....	<b>19</b>
III.3.a. Avantages et limitations .....	19
III.3.b. Principe de la diffusion .....	22
III.3.c. Autres effets Raman.....	23

Effet Raman de résonance.....	23
Effet Raman exalté de surface .....	24
III.3.d. Instrumentation .....	24
Spectromètre Raman .....	24
Cellule Raman .....	26
III.3.e. Protocole expérimental.....	27

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</u>	<u>28</u>
--	-----------

## CHAPITRE II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

### I. CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

Les catalyseurs utilisés pour ces différentes études sont d'origine commerciale. Il s'agit d'échantillons de :

- Palladium massif, le noir de palladium (Sigma).
- Palladium supporté sur  $\gamma$ -alumine à 10% en poids de métal (Fluka).
- Palladium supporté sur  $\gamma$ -alumine à 1% en poids de métal (Alfa Aesar).

Ils seront ensuite respectivement nommés noir de Pd, Pd10 et Pd1 pour simplifier l'écriture.

Les résultats des caractérisations physico-chimiques de ces catalyseurs sont résumés dans le Tableau II - 1. Les aires spécifiques ont été mesurées par physisorption de  $N_2$  à  $-196^\circ C$  par la méthode BET. La taille moyenne des particules de palladium sur Pd1 et Pd10 a été évaluée à partir de mesures par microscopie électronique en transmission (TEM), ce qui nous a ensuite permis d'estimer les valeurs de dispersion du métal. La dispersion du métal sur noir de Pd est calculée à partir de la surface spécifique obtenue par la méthode BET.

	Aire spécifique ( $m^2 g^{-1}$ )	Dispersion	Taille moyenne des particules ( $\text{Å}$ )
Noir de Pd	58	0,10	100
Pd10	100	0,25	40
Pd1	74	0,40	25

Tableau II - 1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs à base de palladium.

L'analyse XPS de ces catalyseurs commerciaux met en évidence des traces d'impuretés telles que molybdène, potassium, sodium, calcium, chlore et soufre en faibles quantités en surface. De plus elle montre que sans traitement préalable, il y a présence d'espèces palladium oxydé qui induit un glissement vers des valeurs supérieures en énergie de liaison (de 335,2 à 335,6 eV) ou l'apparition d'une nouvelle contribution à 336,9 eV, comme le montre la Figure II - 1. Ces valeurs en énergie de liaison seront discutées ultérieurement dans le chapitre IV. Ce résultat est, en outre, confirmé par diffusion Raman où apparaît le spectre de l'oxyde de palladium, PdO que nous détaillerons dans le chapitre IV.

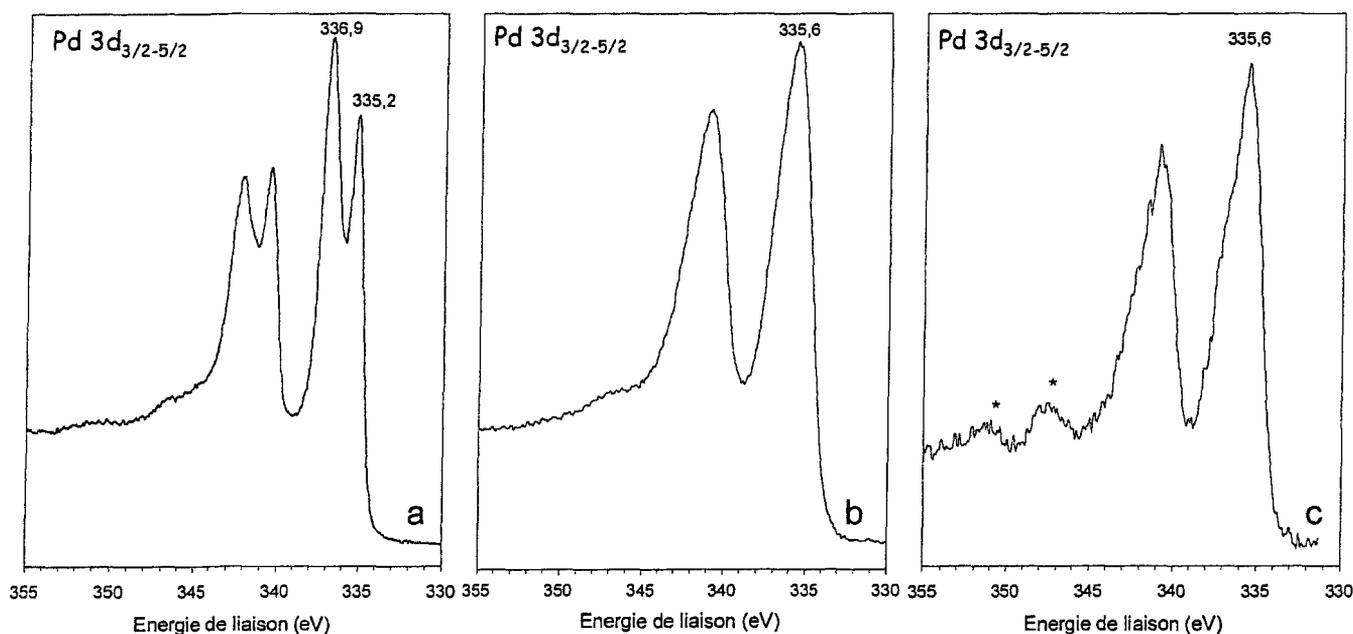


Figure II - 1. Spectres XPS du doublet Pd  $3d_{3/2-5/2}$  des catalyseurs commerciaux étudiés :  
 (a) noir de palladium, (b) Pd(10% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (c) Pd(1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (où \* correspond au doublet Ca 2p).

Outre, l'étude de ces trois catalyseurs à base de palladium, nous avons également analysé, par spectroscopie Raman, un composé de référence d'oxyde de palladium massique, PdO (Interchim, 21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et ainsi qu'un deuxième échantillon de palladium massique (Pd ≥ 99,9%, Degussa - Merck, 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

## II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), encore connue sous son premier nom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est la technique couramment utilisée pour les analyses de surfaces. La profondeur maximale d'analyse est estimée à environ 10 nm<sup>1</sup>. Cette technique est principalement utilisée pour l'analyse des solides qui seront obligatoirement placés sous ultravide (Ultra High Vacuum, UHV). Tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium, sont détectables. Cette méthode est la plus facile des techniques d'analyse quantitative de surface. En effet les limites de détection sont, en concentration atomique, en moyenne de 0,1% du volume analysé<sup>1</sup>. Enfin l'analyse XPS permet de déterminer le degré d'oxydation d'un élément et son environnement chimique. Ainsi la méthode XPS est bien adaptée pour suivre les transformations chimiques des différents éléments présents en surface des catalyseurs en fonction des traitements.

### II.1. Principe

#### II.1.a. La photoémission

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X d'énergie  $h\nu$  et à mesurer l'énergie cinétique,  $E_{cin}$ , des électrons émis par photoémission. Le principe de la conservation de l'énergie est respecté et la formule reliant l'énergie cinétique d'un électron à l'énergie de liaison,  $E_i$ , de l'orbitale atomique  $(X, n_lj)$ <sup>2</sup> dont il provient s'écrit en première approximation :

$$E_{cin} = h\nu - E_i(X, n_lj) \quad (1)$$

Où  $E_{cin}$  désigne l'énergie cinétique de l'électron photoémis à partir de l'orbitale (atomique ou de valence) considérée

$h\nu$  l'énergie des photons X incidents où  $h$  et  $\nu$  sont respectivement la constante de Planck et la fréquence de la radiation utilisée

$E_i$  l'énergie de liaison de l'électron sur l'orbitale donnée

Connaissant  $h\nu$  et mesurant  $E_{cin}$ , il est aisé d'en déduire  $E_i$  qui est caractéristique de l'élément et d'une orbitale à partir de laquelle s'est faite la photoémission.  $h\nu$  est connu par le choix de la source d'excitation choisie. Les sources X, anodes en magnésium ou en aluminium, sont les plus utilisées et doivent être, dans la mesure du possible, monochromatiques. Ensuite les photoélectrons émis seront séparés dans un analyseur hémisphérique en fonction de leur énergie cinétique, ce qui permet de mesurer  $E_{cin}$ .

### II.1.b. Analyse quantitative

#### Généralités

L'ensemble des énergies de liaison des niveaux électroniques n'est caractéristique que d'un élément et dans la mesure où l'énergie des photons X incidents leur est supérieure, la spectroscopie XPS permet de détecter et d'identifier tous les éléments constituant le matériau analysé exceptés H et He.

La Figure II - 2 représente un spectre XPS global caractéristique d'un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pics peuvent se présenter sous la forme de singulets (O 1s, C 1s) ou de doublets (Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub>), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage spin orbite  $\bar{L}-\bar{S}$ . Certaines de ces raies sont accompagnées de pics satellites situés du côté des basses énergies cinétiques par rapport au pic principal. En outre les électrons ayant perdu de l'énergie cinétique par des chocs inélastiques durant la traversée du solide, provoquent l'apparition d'un fond continu sur lequel reposent les pics de photoémission. Enfin il existe des structures qui ont pour origine la désexcitation « Auger » et dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie des photons X incidents.

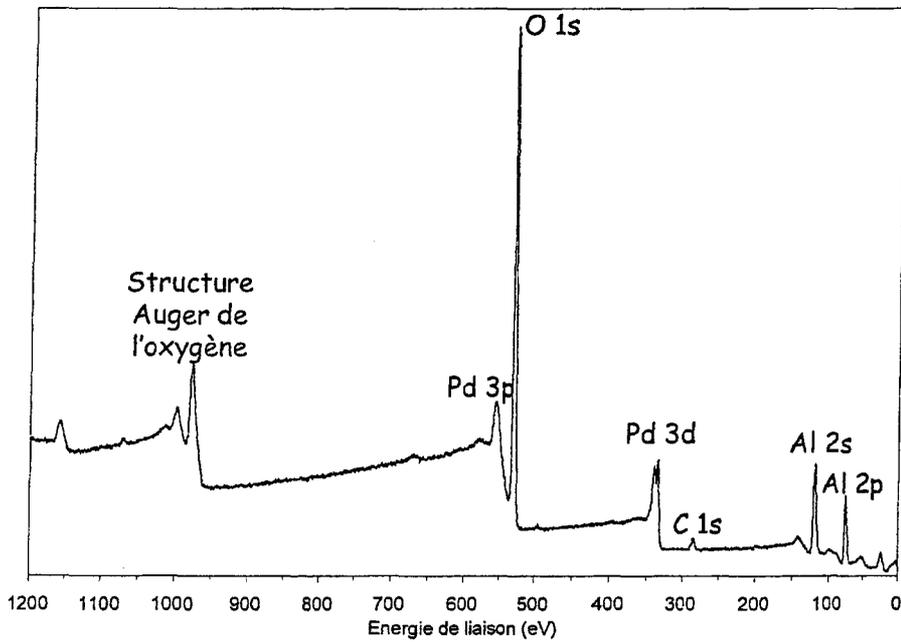


Figure II - 2. Spectre XPS global du catalyseur Pd10 avant traitement.

### Déplacement chimique

La spectroscopie XPS permet également de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome.

### Détermination de l'énergie de liaison - Choix d'une référence

D'après la formule (1) présentée dans le paragraphe II.1.a, on peut déterminer l'énergie de liaison  $E_i$  si l'on connaît  $E_{cin}$  et  $h\nu$ . En réalité il faut compléter cette égalité en introduisant l'énergie d'extraction :

$$E_i = h\nu - E_{cin} - \Phi_{SP} \quad (2)$$

Où  $\Phi_{SP}$  est la fonction d'extraction du spectromètre.

D'autre part, le processus de photoéjection des électrons induit un appauvrissement de la région de surface en porteurs libres et crée, au niveau des premières couches de l'échantillon semi-conducteur ou isolant (cas de l'alumine par exemple), un potentiel positif qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. C'est l'effet de charge.

Il existe plusieurs méthodes pour le choix d'une énergie de référence :

- Utilisation d'un étalon interne en contact intime ou constitutif du matériau analysé. Par exemple, l'aluminium dans des catalyseurs supportés sur alumine.
- Dépôt d'or utilisé comme référence, sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon.
- Utilisation du carbone de contamination s'il ne subit pas de transformation chimique durant l'analyse.

Pour les catalyseurs supportés sur alumine, nous avons choisi la première méthode en utilisant le niveau Al 2p à 74,6 eV de l'alumine comme référence.

### Echantillonnage

Tout d'abord il faut, au cours de la procédure d'échantillonnage, éviter toute source de contamination pour ne pas polluer la surface de l'échantillon à analyser. La poudre est légèrement compressée puis insérée dans une enveloppe en or ayant un diamètre d'ouverture de 2 mm.

### Neutralisation de l'effet de charge

La méthode par compensation à l'aide d'un faisceau d'électrons de faible énergie (flood gun) est actuellement adoptée. Pour un échantillon très isolant et un faisceau X monochromatique, donc avec un effet de charge sévère, l'utilisation d'un cache métallique avec un diaphragme de diamètre suffisant (2 mm) pour l'analyse, plaqué sur

l'échantillon, peut aider à améliorer la conductivité à la surface et l'écoulement des charges.

## **II.2. Instrumentation**

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectromètre Vacuum Generators Escalab 220XL, équipé d'une source monochromatique d'aluminium ( $Al K_{\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$ ). Une puissance de 80W permet un diamètre du faisceau de rayons X de  $\sim 500\mu\text{m}$ . L'analyseur a été utilisé en mode d'énergie passante, constante à 40 eV et la lentille en mode électromagnétique. Ceci correspond à une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV pour le niveau  $Ag 3d_{5/2}$ . Une source d'électrons (« flood gun ») (6 - 8 eV) a été appliquée pour les catalyseurs supportés pour compenser l'effet de charge induit par le support au cours de l'analyse. Les énergies de liaison ( $E_i$ )  $Al 2p$  (74,6 eV) et  $O 1s$  (531,4 eV) de l'alumine ont été utilisées comme référence interne. L'échelle d'énergie de liaison du spectromètre a été initialement calibrée par les niveaux :  $Au 4f_{7/2}$  (84,0 eV),  $Ag 3d_{5/2}$  (368,3 eV) et  $Cu 2p_{3/2}$  (932,7 eV). La pression de la chambre d'analyse était proche de  $10^{-8} \text{ Pa}$  au cours des analyses. Une simulation des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme de « peak fit », inclus dans le logiciel d'exploitation fourni par VG Scientific, avec des composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes. Enfin des données quantitatives ont pu être calculées en opérant au préalable une soustraction de ligne de base non linéaire de type Shirley<sup>3</sup> et en corrigeant les pics respectifs par les facteurs de sensibilité de Scofield<sup>4</sup>.

Un réacteur est installé dans la chambre de préparation ( $10^{-6} \text{ Pa}$ ) qui est directement couplée à la chambre d'analyse ( $10^{-8} \text{ Pa}$ ) de l'appareillage XPS. Cette particularité technique permet de transférer les échantillons du réacteur vers la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant.

### **II.3. Protocole expérimental**

Les différents traitements détaillés ci-dessous ont eu lieu sous flux à pression atmosphérique dans ce réacteur, à savoir :

- Traitement préalable de réduction sous hydrogène à 500°C pendant 2 heures.

L'échantillon est ensuite exposé soit à :

- Un flux de NO dilué dans l'hélium à température ambiante pendant 1 heure sous différentes pressions partielles de NO ( $P_{NO}$ ) variant de 0,5 à 5 kPa.
- Un flux de mélange stœchiométrique CO+NO dilué dans l'hélium ( $P_{CO} = P_{NO} = 0,5$  kPa) pendant 30 minutes à différentes températures de réaction comprises entre 25 et 300°C.

Alors que la technique d'analyse de surface XPS permet de caractériser les atomes et indirectement leur environnement, les techniques d'analyses vibrationnelles infrarouge et Raman, qui caractérisent plutôt un volume de matière, apportent une information moléculaire.

## **III. SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES**

### **III.1. Rappels théoriques**

#### **III.1.a. Interaction matière-rayonnement**

L'interaction entre un rayonnement, flux de photons d'énergie  $h\nu$ , et une molécule dans un état donné est à l'origine de différents phénomènes : l'absorption, la diffusion et l'émission qui sont schématisées dans la Figure II - 3.

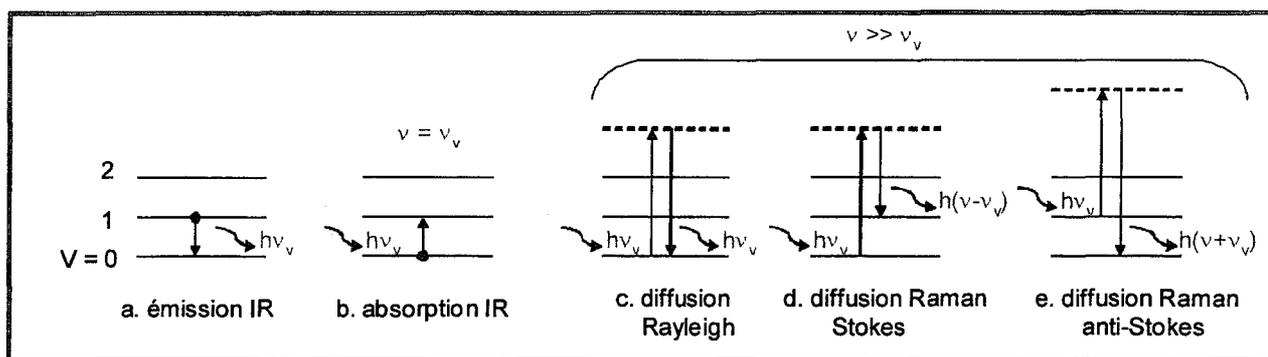


Figure II - 3. Diagrammes de niveaux d'énergie vibrationnelle.

L'absorption et la diffusion contribuent à la diminution de l'intensité du faisceau traversant la matière alors que l'émission correspond au rayonnement thermique émis par tout corps en équilibre thermique avec son environnement à la température T.

### III.1.b. Activités en absorption IR et en diffusion Raman

Un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  comporte un champ magnétique sinusoïdal  $H$  et un champ électrique de même fréquence  $E$ . Ce rayonnement interagit avec la matière, en se couplant avec tout mouvement moléculaire, faisant intervenir une variation des propriétés liées à l'état électronique de la molécule : moment dipolaire et polarisabilité moléculaire.

Un mouvement de vibration de la molécule peut donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge s'il modifie le moment dipolaire  $\bar{\mu}$  de la molécule. Le phénomène inverse est appelé émission. Enfin lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire  $\nu_v$ , c'est le phénomène de diffusion qui intervient, lié à une variation de la polarisabilité moléculaire. L'interaction de la molécule avec le rayonnement incident, crée un moment dipolaire électrique induit noté  $\bar{P} = \bar{\alpha} \bar{E}$  où  $\bar{\alpha}$  est le tenseur de polarisabilité et  $\bar{E}$  le vecteur champ électrique.

### III.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. En effet, cette méthode est rapide et sensible. De plus, son utilisation est simple.

#### III.2.a. Principe de l'absorption

Une molécule peut-être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or sous l'action de l'agitation thermique (caractérisée par l'énergie thermique  $E_{\text{therm}} = kT$  avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin), les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques. Les vibrations des liaisons chimiques se font à différentes fréquences ( $\nu_{\text{vib}}$ ) qui dépendent de la nature des liaisons. De plus il est à noter que la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de vibration  $\nu_{\text{vib}}$  de la molécule.

#### III.2.b. Instrumentation et protocole expérimental

Cette étude a été effectuée en collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC, à Villeurbanne). L'adsorption de NO et sa réaction avec CO ont été suivies sur un spectromètre Brucker. Les catalyseurs ont été préalablement réduits *in situ* sous  $H_2$  à  $400^\circ\text{C}$  (4h) puis dégazés sous vide à  $350^\circ\text{C}$  (1h) avant d'être exposés aux différentes atmosphères (1,3 kPa NO, 1,3 kPa CO, 1,3 kPa CO + 1,3 kPa NO) pour des températures comprises entre  $25^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ .

### III.3. Spectroscopie Raman

#### III.3.a. Avantages et limitations

D'un point de vue théorique, les spectroscopies infrarouge et Raman sont considérées comme complémentaires, puisque les règles de sélection impliquées sont différentes. En effet, les modes de vibration en spectroscopie Raman sont dus à une variation de la polarisabilité des entités observées alors qu'ils sont dus à une variation de leur moment dipolaire en spectroscopie IR. Par conséquent, certains modes pourront n'être actifs qu'en Raman, d'autres qu'en IR ou encore actifs en Raman et IR.

En catalyse hétérogène, la spectroscopie IR reste la plus largement utilisée et généralement la plus efficace des méthodes spectroscopiques pour la caractérisation d'espèces adsorbées, aussi bien sur des surfaces de monocristaux bien définis que sur des particules métalliques supportées. Elle permet également la détection des réactifs et aussi des produits, en phase gaz. Cet avantage devient vite un inconvénient si les bandes de vibration-rotation d'espèces en phase gaz masquent le signal des espèces adsorbées. Comme la nature des espèces adsorbées est étroitement liée à l'état de surface des sites auxquels les espèces se coordinent, les spectres IR de ces adsorbats peuvent fournir des informations, non seulement sur la structure de ces espèces adsorbées mais aussi sur l'état de la surface catalytique. Il est alors essentiel d'étudier la nature des adsorbats et l'état de la phase active sous conditions réactionnelles, c'est-à-dire de mener des études *in situ*, afin de parvenir à identifier les espèces catalytiquement actives de celles qui ne sont que spectatrices ou poisons et d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes des réactions catalytiques. De nombreuses cellules-réacteurs IR, répertoriées dans la littérature<sup>5</sup> existent, pour une utilisation dans une large gamme de température et de pression, quelque soit le mode choisi : transmission-absorption, réflexion diffuse, ATR, réflexion spéculaire, ... Pour la fenêtre de la cellule, elles requièrent l'utilisation d'un matériau inerte et transparent au faisceau IR, dont le choix dépend des exigences expérimentales. Les fenêtres, principalement en KBr, présentent des inconvénients. En effet, le matériau, sensible à l'eau, rend

nécessaire une purge du spectromètre et entraîne une coupure en dessous de  $450\text{ cm}^{-1}$ <sup>6</sup>. Généralement, une préparation minutieuse de l'échantillon est demandée<sup>5</sup>. Dans notre cas, pour le mode en transmission, l'échantillon, sous forme de poudre, est intimement broyé avec une poudre de bromure de potassium puis le mélange est pressé sous forme de disque. La transparence de KBr à l'irradiation IR signifie qu'il ne contribuera pas au spectre d'absorption mais des effets dus à ses impuretés peuvent intervenir. La principale impureté à laquelle nous devons faire attention est l'eau. En effet, KBr est très adsorbant et hygroscopique, ce qui se manifestera par deux bandes d'absorption à  $3440$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Il faut alors faire preuve de prudence quant à l'interprétation des spectres. Enfin, dans notre étude de catalyseurs à base de palladium, la spectroscopie IR en transmission n'a permis l'étude que des surfaces de particules métalliques supportées sur alumine, le palladium massif présentant une forte absorption et un frittage trop accentué lors du pré-traitement sous hydrogène. De même, en raison d'une très forte absorption du support alumine, le domaine spectral inférieur à  $1200\text{ cm}^{-1}$  est inaccessible.

La spectroscopie Raman est présentée comme une des techniques les plus adaptées pour l'étude *in situ* de surfaces catalytiques sous conditions réactionnelles<sup>6,7</sup>. Cependant, son usage est moins répandu. En effet, son utilisation a souffert d'une limitation des techniques de spectrométrie Raman. Des développements technologiques importants (sources laser dans les années 1960) et constants dans divers domaines (optique, microélectronique, ...) ont permis la mise au point de spectromètres de hautes performances et ainsi la pleine expansion de la technique Raman. Aujourd'hui, l'emploi de fibres optiques permet l'acquisition de spectres Raman à distance jusqu'au cœur de réacteurs catalytiques. La spectroscopie Raman est pourvue de nombreux avantages pour une application *in situ* mais aussi de certaines limitations. Elle permet, comme la spectroscopie IR, de caractériser les espèces moléculaires adsorbées et par ailleurs de sonder dans le domaine des bas nombres d'onde, dont la région spectrale inférieure à  $1000\text{ cm}^{-1}$  est inaccessible par IR et où sont localisés les modes de vibrations de réseau, les modes des liaisons métal-adsorbat ( $\leq 500\text{ cm}^{-1}$ ) et les modes de déformation d'angle des espèces moléculaires, donnant ainsi la possibilité de distinguer entre différentes

structures. La conception de cellules-réacteurs Raman est moins contraignante que celle de cellules IR. En effet, de simples cellules en quartz<sup>8</sup> peuvent être utilisées. Les systèmes catalytiques peuvent être étudiés par spectroscopie Raman dans des conditions de pression et de température plus élevées qu'en IR. En effet, la spectroscopie IR à haute température est limitée par l'émission de l'échantillon, ce qui n'est pas un problème en spectroscopie Raman quand la source excitatrice se trouve dans le visible<sup>7</sup>. Contrairement à l'IR, aucune préparation particulière de l'échantillon n'est requise. Un spectre Raman peut être obtenu à partir de n'importe quel état : gazeux, liquide ou solide. De plus cette technique est non destructive et ne demande qu'une faible quantité d'échantillon (de l'ordre du micromètre cube). Alors que les absorptions des phases gaz et de l'eau peuvent interférer et compliquer les spectres IR, ces derniers diffusent très peu en Raman, rendant cette technique également adaptée pour l'étude de solutions aqueuses. Enfin, une meilleure résolution spatiale d'1  $\mu\text{m}$  est atteinte lorsque le faisceau laser est focalisé, par un microscope Raman, à la surface de l'échantillon.

Pourtant, de nombreux problèmes peuvent intervenir au moment d'enregistrer le spectre Raman de matériaux catalytiques. La diffusion Raman présente une faible sensibilité, inhérente à l'effet, due aux faibles sections efficaces de diffusion Raman, comparées aux coefficients d'absorption IR. Cette faible sensibilité peut être améliorée en s'appuyant sur d'autres effets Raman, comme les effets Raman de résonance et Raman exalté de surface (SERS), nécessitant des conditions expérimentales particulières. Une analyse quantitative est pratiquement impossible puisque les sections efficaces de diffusion ne sont pas connues, et plus particulièrement dans le cas d'un effet d'exaltation. La température de l'échantillon, sur lequel le faisceau laser est focalisé, n'est pas exactement connue. Cet échauffement dû au laser peut entraîner des modifications, par exemple une déshydratation, et même une dégradation de l'échantillon. Il peut être diminué en appliquant des lasers de faible puissance ou encore en défocalisant légèrement le faisceau laser. Enfin, le problème majeur en spectroscopie Raman est l'apparition possible d'un fond intense, appelée fluorescence. Elle peut être due à des impuretés contenues dans l'échantillon, à des groupes hydroxyles de surface, à

l'échantillon lui-même ou aux espèces adsorbées sur sa surface. En principe, on peut s'affranchir ou réduire cet effet en changeant la longueur d'onde du rayonnement d'excitation.

A présent, des études *in situ* de réactions catalytiques sont mises en œuvre et des études *operando*<sup>9</sup> sont réalisées où données spectroscopiques et catalytiques sont directement corrélées grâce à l'étude du catalyseur « au travail » sous conditions réactionnelles. Les mesures d'activité et/ou de sélectivité étant réalisées par spectrométrie de masse (SM) et/ou chromatographie gazeuse (CPG) des gaz en sortie de cellule-réacteur. Cette approche a été utilisée pour l'étude de la combustion du méthane, présentée dans le chapitre VI.

### III.3.b. Principe de la diffusion

L'effet Raman normal est observé suite à l'illumination de l'échantillon par une radiation excitatrice, le plus souvent une source laser dont la fréquence  $\nu_0$  est connue avec précision. Une fraction des photons incidents est adsorbée ou réfléchi tandis qu'une faible partie est diffusée dans toutes les directions. Une majorité des photons diffusés aura la même fréquence que l'excitatrice : ce phénomène de diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement de fréquence, est connu sous le nom de diffusion Rayleigh. On observe également une diffusion avec un changement de fréquence, correspondant alors à l'effet Raman. Si la fréquence des photons diffusés est inférieure à celle de l'excitatrice alors c'est la diffusion Raman Stokes ( $\nu_0 - \nu_v$ ) et si la fréquence des photons diffusés est supérieure, c'est la diffusion Raman anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_v$ ). Les fréquences  $\nu_v$  correspondent aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée. Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante que celles des raies anti-Stokes.

Il est d'usage d'utiliser le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), grandeur proportionnelle à la fréquence  $\nu$  :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

où  $c$  vitesse de la lumière ( $2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ),

$\lambda$  longueur d'onde du rayonnement.

De plus, plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombre d'onde absolu soit  $\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_v$ , des normes ont été établies afin de mettre en évidence la grandeur  $\bar{\nu}_v$ , qui est caractéristique de la molécule et indépendante du choix de l'excitatrice  $\bar{\nu}_0$ . Donc c'est l'écart de nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre la raie Rayleigh et la raie Raman Stokes,  $\Delta\bar{\nu}$ , qui apparaît sur les spectres.

### III.3.c. Autres effets Raman

#### Effet Raman de résonance

L'effet Raman de résonance est un cas particulier de l'effet Raman. Lorsque la longueur d'onde de la radiation incidente est proche de celle d'une transition électronique (Figure II - 4) de la molécule étudiée, intervient alors un effet d'exaltation important de l'intensité diffusée des raies dues aux vibrations du chromophore, c'est-à-dire de la fonction impliquée dans la transition électronique.

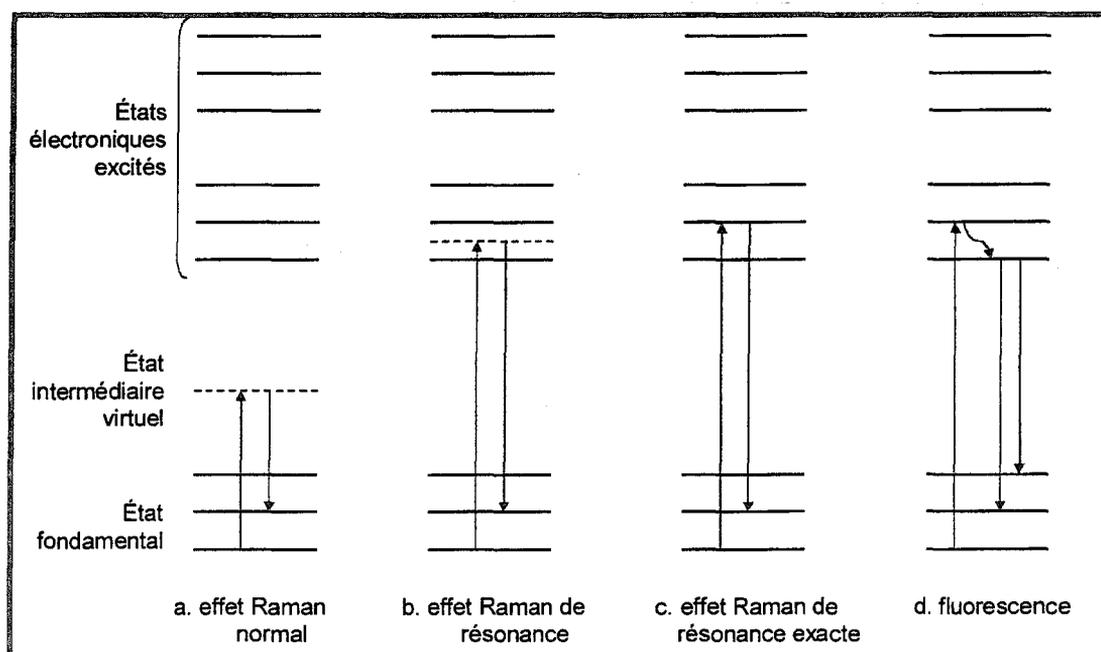


Figure II - 4. Schémas des différentes transitions impliquées dans les effets Raman.

### Effet Raman exalté de surface

D'un point de vue théorique, l'effet Raman exalté de surface n'est pas encore parfaitement compris. Il est reconnu qu'il met en jeu deux types de phénomènes, l'un d'ordre électromagnétique et l'autre chimique, ce qui permet d'obtenir des facteurs d'exaltation d'intensité pouvant atteindre  $10^6$ . Malheureusement l'utilisation de cette méthode requiert un mode de préparation spécifique (nature et rugosité du substrat ; nature des adsorbats). Ce phénomène est aussi connu sous le nom anglais de Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS).

#### **III.3.d. Instrumentation**

### Spectromètre Raman

Le spectromètre Raman utilisé, de type microsonde, comprend :

- Une source laser (longueur d'onde dans le domaine du visible) dont le faisceau est acheminé par une optique spécifique puis focalisé sur l'échantillon à analyser.
- Un porte-échantillon où peut être aisément adaptée une cellule d'analyse *in situ* sous le microscope.
- Une optique de collection de la lumière diffusée, couplée au dispositif d'analyse spectrale.
- Un système d'analyse spectrale ou spectrographe dispersif.
- Un détecteur de rayonnement très sensible : détection multicanale CCD.
- Une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales par le logiciel LabSpec.

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées sur un microspectromètre LabRAM Infinity (Jobin Yvon). Il est équipé de deux sources laser dans le domaine du visible :

- Un laser solide Nd-YAG, doublé en fréquence, dont la longueur d'onde est de 532,16 nm (vert).
- Un laser HeNe de longueur d'onde 632,86 nm (rouge).

Un microscope optique, équipé d'objectifs Olympus à fort grossissement (x100 et x50) et de plus ou moins courte distance focale, permet de visualiser l'échantillon, de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser, garantissant un éclairage local plus intense, et de collecter la lumière diffusée. De plus les propriétés de la microscopie confocale permettent d'améliorer la résolution spatiale en discriminant un certain volume en profondeur. En effet le principe de confocalité permet d'éliminer, grâce à un filtrage spatial, de la lumière provenant de régions situées au-dessus et au-dessous du point de focal de l'échantillon.

Après l'optique de collection et avant l'entrée du spectrographe, un dispositif de filtrage permet d'éliminer la raie excitatrice qui pourrait masquer les faibles raies Raman. Cette coupure est obtenue par un filtre optique coupe-bande appelé filtre « notch » (signifiant réponse en créneau).

Ensuite les différentes composantes de la lumière diffusée sont dispersées par le spectrographe sur le détecteur multicanal CCD (Charge Coupled Devices), refroidi à l'azote liquide. La très bonne sensibilité de détection de ce dispositif permet de diminuer la puissance de l'excitatrice, ce qui réduit les risques d'échauffement local, de détérioration, voire de destruction de l'échantillon.

Le spectromètre est calibré quotidiennement utilisant la raie principale de Si à  $521 \text{ cm}^{-1}$  et sa résolution spectrale est d'environ  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Le temps d'acquisition d'un spectre est variable et est de l'ordre de 2 à 3 minutes pour l'étude des phases adsorbées.

Cellule Raman

La cellule Raman utilisée, schématisée dans la Figure II - 5, a été conçue et construite au Laboratoire de Catalyse de Lille<sup>10</sup>.

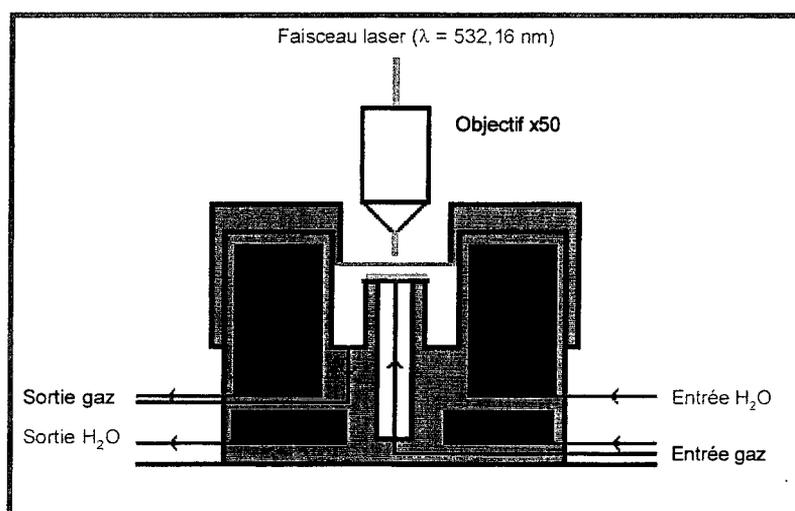


Figure II - 5. Représentation schématique de la cellule Raman.

Cette cellule en acier inoxydable (refroidi par une circulation d'eau permanente) permet de travailler sous atmosphères contrôlées à différentes pressions et/ou entre température ambiante et 500°C. Elle est directement adaptable sur la platine d'échantillonnage du microscope Raman. L'échantillon est sous forme de poudre afin de favoriser la diffusion des gaz. Il est déposé sur un disque de fritté qui est en contact avec la partie cylindrique qui peut être chauffé jusqu'à 500°C par une résistance électrique Thermocoax. La température est contrôlée par une sonde thermique Thermocoax chromel-alumel, fixée juste sous le fritté. Les gaz sont ainsi préchauffés avant contact avec l'échantillon et passent au travers du porte-échantillon en fritté. La fenêtre en Pyrex optiquement poli a une épaisseur de 1,8 mm. L'irradiation laser et la collection de la lumière diffusée sont réalisées grâce à un objectif de longue frontale (Olympus x50). Enfin la puissance au niveau de l'échantillon est inférieure à 5 mW.

### III.3.e. Protocole expérimental

Les débits entrant sont réglés et contrôlés par des débitmètres massiques.

Les échantillons ont été préalablement traités sous hydrogène ( $30 \text{ ml min}^{-1}$ ) à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2h. Seul le noir de Pd a été réduit à plus basse température, à  $200^\circ\text{C}$ . En effet, à plus haute température de réduction, le noir de Pd présente un phénomène important de frittage. Ensuite, les échantillons sont ramenés à température ambiante en régime statique. Enfin les échantillons sont exposés à température ambiante et à pression atmosphérique au flux réactionnel ( $30 \text{ ml min}^{-1}$ ) constitué de :

- NO/He ( $P_{\text{NO}} = 5 \text{ kPa}$ ).
- CO/He ( $P_{\text{CO}} = 5 \text{ kPa}$ ).
- Mélange stoechiométrique CO + NO/He ( $P_{\text{CO}} = P_{\text{NO}} = 5 \text{ kPa}$ ).

Ces expositions sont suivies en montée de température jusqu'à la température maximale de  $300^\circ\text{C}$ .

Enfin tous les spectres ont été enregistrés aux températures et atmosphères réactionnelles considérées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- <sup>1</sup> T.M. Duc, "Analyse de surface par ESCA : analyse élémentaire et applications", Techniques de l'ingénieur, P 2626.
- <sup>2</sup> J. Grimblot, "L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques", Collection Mesures Physiques, Ed. Masson, Paris (1995).
- <sup>3</sup> D.A. Shirley, Phys. Rev. B5 (1972), 4709.
- <sup>4</sup> J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 8 (1976) 129.
- <sup>5</sup> J. Ryczkowski, Catal. Today 68 (2001) 263.
- <sup>6</sup> G. Mestl, J. Mol. Catal. A 158 (2000) 45.
- <sup>7</sup> H. Knözinger, Catal. Today 32 (1996) 71.
- <sup>8</sup> J.H. Lunsford, X. Yang, K. Haller, J. Laane, G. Mestl, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 97 (1993) 13810.
- <sup>9</sup> O. Demoulin, M. Navez, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, A.-S. Mamede, P. Granger, E. Payen, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 4394.
- <sup>10</sup> E. Payen, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Appl. Spectrosc. 36 (1982) 30.

CHAPITRE III

BIBLIOGRAPHIE : CARACTERISATIONS  
ET REACTIVITES DE SURFACES DE PALLADIUM

<b>CHAPITRE III. BIBLIOGRAPHIE : CARACTERISATIONS ET                  REACTIVITES DE SURFACES DE PALLADIUM ..... 31</b>
---

<b>I. <u>DEPOLLUTION AUTOMOBILE TROIS VOIES ..... 31</u></b>	<b>31</b>
I.1. <u>Formulation d'un catalyseur trois voies..... 32</u>	<b>32</b>
I.1.a. Transformation catalytique des polluants..... 32	<b>32</b>
I.1.b. Phase active, support et promoteurs ..... 33	<b>33</b>
I.1.c. Vieillissement du catalyseur ..... 34	<b>34</b>
<b>II. <u>LE PALLADIUM EN POST COMBUSTION AUTOMOBILE..... 35</u></b>	<b>35</b>
II.1. <u>Introduction ..... 35</u>	<b>35</b>
II.1.a. Le palladium ..... 35	<b>35</b>
II.1.b. L'adsorption ..... 36	<b>36</b>
II.2. <u>Réactivité des monocristaux de palladium vis-à-vis de CO, O<sub>2</sub>, NO, CO+NO et N<sub>2</sub>O..... 37</u>	<b>37</b>
II.2.a. Adsorption de CO ..... 39	<b>39</b>
II.2.b. Adsorption de O <sub>2</sub> ..... 41	<b>41</b>
II.2.c. Adsorption de NO..... 42	<b>42</b>
II.2.d. Réaction CO+NO ..... 48	<b>48</b>
II.2.e. Adsorption de N <sub>2</sub> O..... 52	<b>52</b>
II.3. <u>Caractérisations et réactivité sur palladium supporté ..... 54</u>	<b>54</b>
II.4. <u>Oxyde de palladium ..... 62</u>	<b>62</b>
II.4.a. Analyse XPS..... 62	<b>62</b>
II.4.b. Spectroscopie Raman de résonance ..... 63	<b>63</b>
<b>CONCLUSION.....69</b>	<b>69</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....70</b>	<b>70</b>

## CHAPITRE III. BIBLIOGRAPHIE : CARACTERISATIONS ET REACTIVITES DE SURFACES DE PALLADIUM

### I. DEPOLLUTION AUTOMOBILE TROIS VOIES

Au cours du siècle précédent, le parc automobile mondial a connu un développement important. Pourtant il a fallu attendre les premières conséquences sous la forme de « smog » en Californie dans les années 1970 pour que les premières mesures législatives soient prises en matière de limitations de rejets de polluants. Depuis, les normes d'émission évoluent continuellement devenant de plus en plus restrictives. Les industries automobile et pétrolière ont alors apporté des solutions diverses : meilleure formulation des carburants avec notamment diminution de la teneur en soufre, amélioration des processus de combustion au niveau des moteurs et traitement des effluents gazeux en sortie avant rejet dans l'atmosphère par l'adoption de pots catalytiques.

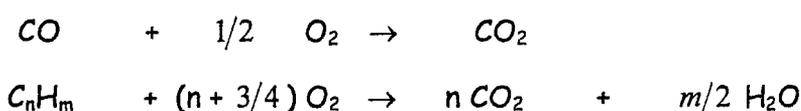
Dans un moteur à combustion de type idéal, les hydrocarbures du carburant sont oxydés complètement pour ne former que du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Pourtant dans les conditions réelles d'utilisation, en raison de la température de travail du moteur, la combustion est incomplète et produit du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), mais aussi des oxydes d'azote,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ) voire  $\text{N}_2\text{O}$ . Enfin une fraction des hydrocarbures ( $\text{HC}$ ) est imbrûlée. Par conséquent le pot catalytique doit être performant dans le traitement simultané de ces trois polluants. Il faut noter que ces gaz nocifs ne participent que pour un faible pourcentage dans la composition du gaz d'échappement :  $\text{HC}$  imbrûlés (0,5 - 1%),  $\text{CO}$  (0,1 - 6%) et  $\text{NO}_x$  (0,04 - 0,4%), le reste étant essentiellement constitué de  $\text{N}_2$  (70 - 75%),  $\text{CO}_2$  (10 - 14%) et  $\text{H}_2\text{O}$  (10 - 12%).

## I.1. Formulation d'un catalyseur trois voies

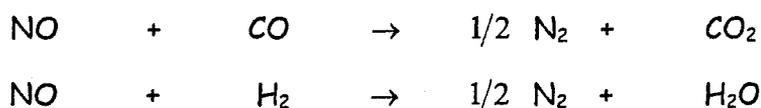
### I.1.a. Transformation catalytique des polluants

Un catalyseur trois voies doit convertir simultanément les trois types de polluants principaux (les hydrocarbures imbrûlés, CO et les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>) en CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les réactions promues à la surface du catalyseur sont les suivantes.

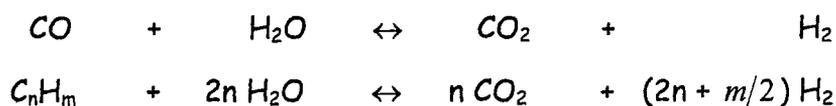
Les polluants monoxyde de carbone et hydrocarbures imbrûlés sont transformés par oxydation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O :



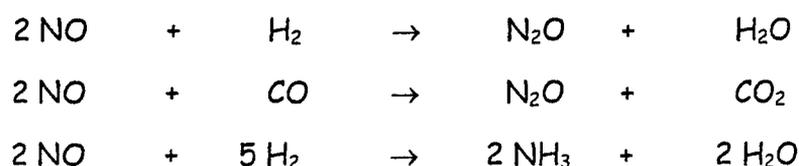
et les polluants d'oxydes d'azote sont réduits en N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O :



Des réactions supplémentaires peuvent intervenir, comme la réaction de gaz à l'eau et le reformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures imbrûlés :



ou encore la formation de protoxyde d'azote, N<sub>2</sub>O, et d'ammoniac, NH<sub>3</sub> :



L'examen de la Figure III - 1 montre que l'efficacité est optimale dans les conditions stœchiométriques. En milieu riche, les réactions d'oxydation sont défavorisées alors que les réactions de réduction des NO<sub>x</sub> sont favorisées et vice versa en milieu pauvre. Pour

maintenir un régime proche de la stœchiométrie une vis d'alimentation en oxygène commandée par une sonde permet la régulation.

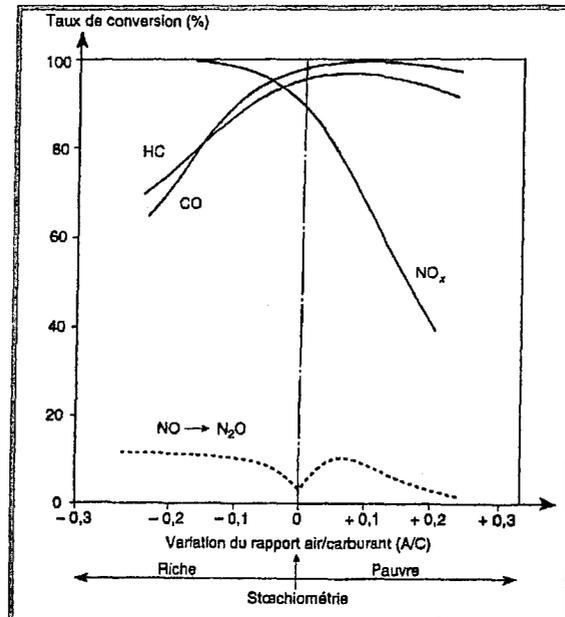


Figure III - 1. Variation de l'efficacité d'un pot catalytique trois voies en fonction des écarts à la stœchiométrie du rapport air/carburant à l'admission du moteur (température : 450°C).

L'étape critique est le démarrage à froid car les métaux ne commencent à être actifs qu'au-delà de 300°C (température d'allumage, définie pour une conversion de 50%). Cela signifie que c'est durant la mise en température du pot que la charge polluante émise par le moteur est la moins transformée.

### I.1.b. Phase active, support et promoteurs

La phase active de ces catalyseurs est constituée de métaux nobles tels que Rh, Pt et Pd. Les réactions d'oxydation sont catalysées par le platine et le palladium tandis que le rhodium permet la réduction des oxydes d'azote.

La catalyse hétérogène étant un phénomène de surface, il est essentiel d'augmenter le nombre de sites actifs métalliques. Il est donc très important d'obtenir une bonne

dispersion de ces particules métalliques et d'éviter tout phénomène de frittage. Pour cela, les métaux, en faible quantité, sont déposés sur des supports oxydes inertes de grande aire spécifique restant stables à très haute température (900 - 1100°C). Les alumines répondent à ces critères puisqu'elles présentent une grande aire spécifique (100 - 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et une bonne stabilité thermique.

L'ajout de promoteur améliore les performances des catalyseurs dans une fenêtre de fonctionnement plus large autour de la stœchiométrie. Par exemple, la cérine CeO<sub>2</sub>, connue pour ses propriétés d'oxydoréduction, a la capacité de stocker l'oxygène et de le restituer ensuite lorsque le mélange issu du moteur est dit pauvre. L'introduction d'éléments stabilisateurs tels que la zircone<sup>1</sup> renforce la stabilité thermique de la cérine et augmente sa capacité de stockage.

### **I.1.c. Vieillissement du catalyseur**

Deux aspects sont à considérer en ce qui concerne la désactivation des catalyseurs constitués de métaux précieux. Le premier est lié à une occupation des sites actifs par des espèces dites poison (plomb, soufre). Enfin, le vieillissement du catalyseur, soumis au mélange réactionnel à haute température, peut entraîner des modifications de son état de surface. En effet, Granger *et al.*<sup>2</sup> ont démontré, au cours d'une étude cinétique de la réaction CO+NO, des modifications importantes des performances de catalyseurs trois voies Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dues à une variation de leur composition de surface. Un vieillissement thermique en présence d'eau a conduit à un enrichissement en Rh de la surface et à un frittage important des particules métalliques, plus important pour celles de Pt.

## II. LE PALLADIUM EN POST COMBUSTION AUTOMOBILE

### II.1. Introduction

#### II.1.a. Le palladium

Le palladium Pd ( $Z = 46$ ) est un élément de transition de la deuxième période. Il est situé entre le rhodium et l'argent, sous le nickel et au-dessus du platine. Sa structure électronique est en  $4d^{10} 5s^0$ . Le métal cristallise dans le système cubique à faces centrées. Cet élément est couramment employé comme phase active dans plusieurs procédés catalytiques utilisés dans l'industrie pour la conversion de polluants gazeux. Tout comme le platine, le palladium présente des températures d'allumage ou températures de « light off » basses pour la réaction d'oxydation des hydrocarbures<sup>3,4,5,6,7</sup>, par exemple le palladium est reconnu comme étant le catalyseur le plus actif pour la combustion du méthane<sup>8</sup>. De plus il est plus résistant au frittage au cours de traitements thermiques que le platine<sup>9</sup>. En revanche, il présente une sensibilité plus importante à l'empoisonnement par le soufre<sup>5,10</sup> ou le plomb<sup>11</sup>.

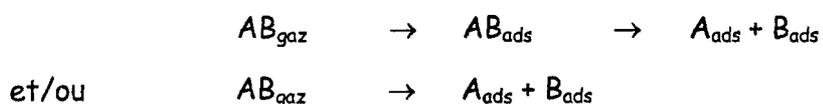
Il y a quelques années le palladium pouvait présenter un intérêt économique. En effet, son coût était moindre que celui du platine et ce facteur, non négligeable, pouvait être déterminant aussi bien pour son étude (de nombreuses recherches ont été alors menées sur des catalyseurs à base uniquement de palladium pour des applications automobiles<sup>12,13</sup>) que pour ses applications industrielles. Cette différence de coût n'est plus en sa faveur aujourd'hui.

Les catalyseurs trois voies sont typiquement composés de petites particules de Rh associé à du Pt comme phase active. Cependant, il a été montré qu'un catalyseur à base uniquement de Pd était aussi efficace qu'un simple catalyseur trois voies pour la conversion simultanée de NO, CO et d'HC<sup>13,14</sup>. En effet, depuis le début des années 1990, des catalyseurs trois voies à base de palladium (composé uniquement de particules de Pd

ou associé à des particules de Rh) ont remplacé certaines formulations de catalyseurs trois voies, constitué de Pt et Rh, plus particulièrement aux Etats-Unis<sup>15,16</sup>.

### II.1.b. L'adsorption

L'adsorption de molécules diatomiques sur une surface métallique peut être considérée comme une compétition entre une adsorption moléculaire et une adsorption dissociative :



L'adsorption dissociative ne peut avoir lieu que si la liaison métal - atome adsorbé est plus forte que la liaison métal - molécule adsorbée. Par exemple les molécules H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> sont assez, voire, très faiblement adsorbées sur les métaux de transition alors que les atomes adsorbés H, O ou N sont fortement liés sur beaucoup de surfaces métalliques.

Les adsorptions moléculaires de CO et de NO sont relativement fortes sur plusieurs surfaces métalliques. Les chaleurs d'adsorption pour NO et CO moléculairement adsorbés sont de l'ordre, respectivement, de 110<sup>16</sup> et 130<sup>16,20</sup> kJ mol<sup>-1</sup> pour les métaux du groupe VIII. Ces espèces peuvent être à la fois sous forme dissociée ou moléculaire sur la même surface, tout dépend des conditions expérimentales. L'adsorption moléculaire est le plus souvent observée à basse température tandis que l'adsorption dissociative serait favorisée à haute température. L'adsorption dissociative requiert la présence en surface d'atomes métalliques libres, c'est-à-dire non occupés et adjacents ou du moins suffisamment proches. Par conséquent la dissociation a souvent lieu quand le recouvrement de la surface est faible tandis que l'adsorption moléculaire serait favorisée après avoir atteint un taux de recouvrement donné. Ceci tendrait à montrer que les deux adsorptions, moléculaire et dissociative, peuvent avoir lieu en même temps sous certaines conditions de température et de pression.

Il est reconnu qu'une molécule diatomique adsorbée avec une géométrie parallèle à la surface du substrat est dans un état de transition favorable pour conduire à sa

dissociation. Inversement, le complexe d'adsorption le plus fréquemment rencontré pour des molécules comme CO sur des surfaces métalliques (métaux du groupe VIII) est celui dont l'axe de la molécule est perpendiculaire à la surface (ou légèrement incliné)<sup>16</sup>.

## II.2. Réactivité des monocristaux de palladium vis-à-vis de CO, O<sub>2</sub>, NO, CO+NO et N<sub>2</sub>O

Il faut tout d'abord remarquer que les conditions dans lesquelles les études de surfaces de monocristaux bien définies, présentées ci-dessous, ont été menées, sont très éloignées de celles sous lesquelles fonctionne un catalyseur trois voies. L'étude de surfaces modèles peut ainsi révéler des comportements singuliers. Ces différences de comportement sont souvent l'indice de la présence d'une grande quantité de défauts de structure dans les catalyseurs. D'autres aspects sont également à prendre en compte comme la présence d'impuretés ou les effets dus au support et aux différents additifs.

Un point intéressant à noter est le rôle des sites actifs. Ce concept a été initialement introduit par Taylor<sup>17</sup> et est particulièrement lié aux imperfections de structure telles que les marches, les bords, etc., qui sont présentes en quantité importante à la surface d'un vrai catalyseur. Elles sont schématisées<sup>18</sup> sur la Figure III - 2.

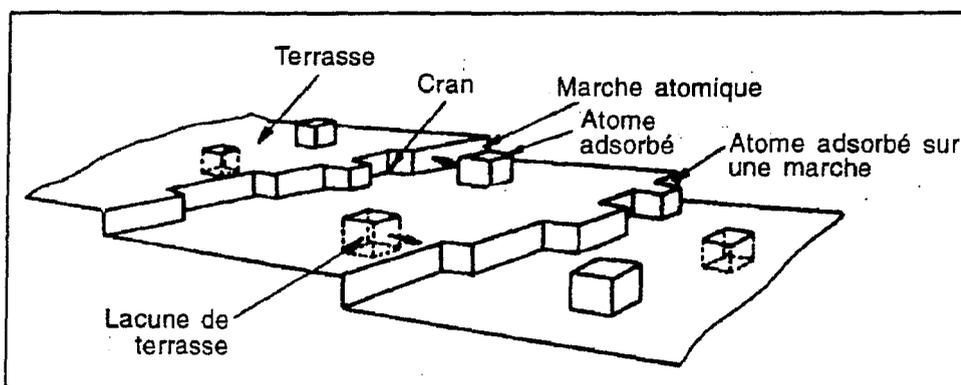


Figure III - 2. Modèle d'une surface hétérogène d'un solide représentant des sites superficiels différents.

Afin de mieux visualiser les différentes natures de sites d'adsorption possibles à la surface d'un monocristal en fonction du plan exposé, elles sont représentées dans la Figure III - 3 suivant différentes vues des plans (111), (100) et (110).

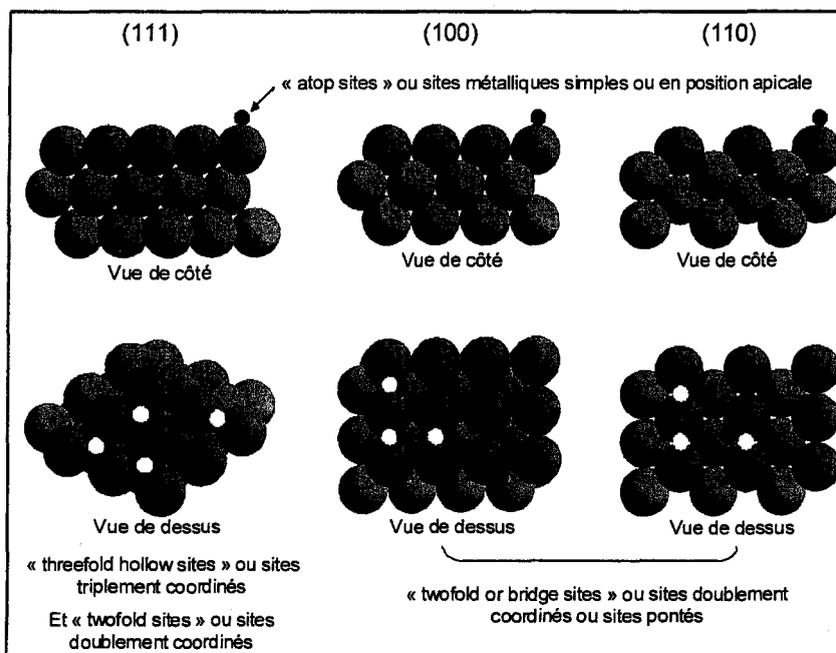


Figure III - 3. Vues de côté et de dessus des faces (111), (100) et (110) du système cubique à faces centrées (cfc).

A noter enfin que les sigles ou acronymes anglo-saxons, rencontrés pour les différentes techniques de la science des surfaces, sont repris tels quels dans la suite de ce paragraphe. En effet, ces derniers sont devenus d'usage courant dans le langage scientifique français. Toutefois les définitions exactes et leur traduction sont présentées en annexe.

Beaucoup d'études présentées dans cette partie ont été menées par spectroscopie infrarouge (IR). En effet cette technique permet à la fois de mettre en évidence les espèces adsorbées, de déterminer leur géométrie moléculaire et enfin de connaître leur réactivité afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel qui s'effectue à la surface de la phase métallique. Elle ne permet toutefois qu'une vue indirecte de ces espèces et de leurs sites d'adsorption, et par conséquent les attributions faites des bandes d'absorption ne peuvent être considérées comme définitives.

A l'opposé, très peu d'études ont été menées par spectroscopie Raman en raison du phénomène de fluorescence ou encore de la faible sensibilité inhérente à la technique. La diffusion Raman est certainement l'une des techniques les plus efficaces pour la caractérisation de catalyseurs d'oxydes de métaux supportés, car elle permet de sonder les bas nombres d'onde, qui restent inaccessibles par IR en raison de la forte absorption du support alumine. Il est aisé de construire des réacteurs afin d'étudier de façon *in situ* les modifications de la phase active, de monter en température pour pouvoir suivre les réactions, sans interaction avec la phase gaz ni le support. Ainsi la spectroscopie Raman est parfaitement adaptée pour caractériser les changements de structure qui ont lieu sur le catalyseur pendant qu'il « travaille » puisque cette technique vibrationnelle est sensible aux espèces cristallines et moléculaires.

### **II.2.a. Adsorption de CO**

Le monoxyde de carbone, CO, est une molécule diatomique hétéronucléaire donc la vibration de la liaison sera à la fois active en absorption infrarouge et en diffusion Raman. La fréquence fondamentale de la vibration C-O en phase gaz est observée à  $2143 \text{ cm}^{-1}$ <sup>19</sup>.

CO est certainement la molécule dont les propriétés d'adsorption ont été les plus étudiées. En effet en 1979, Engel et Ertl<sup>20</sup> compilaient déjà l'ensemble des résultats sur l'oxydation catalytique de CO sur les métaux nobles et en particulier sur le palladium. CO s'adsorbe sur le métal de façon moléculaire et il n'a pas été mis en évidence que la dissociation de CO intervenait dans le mécanisme réactionnel de la formation de CO<sub>2</sub>. La formation de la liaison d'adsorption suit le modèle proposé par Blyholder<sup>21</sup> représenté dans la Figure III - 4 et consiste en un transfert concerté d'électrons entre l'orbitale moléculaire de CO la plus peuplée ( $5\sigma$ ) vers le métal et une rétrodonation des électrons d du métal vers l'orbitale moléculaire la moins peuplée de CO (niveau  $2\pi^*$  anti-liant).

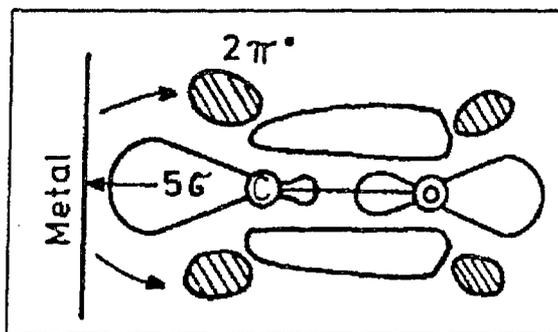


Figure III - 4. Représentation schématique du modèle de rétrodonation pour l'adsorption de la molécule CO sur une surface métallique<sup>16</sup>.

Les premières données sur les propriétés électroniques de ces adsorbats sur Pd ont été obtenues par UPS<sup>22,23,24,25</sup>. Une conséquence de l'effet rétrodonateur est l'affaiblissement de la liaison C-O mis en évidence par une diminution du nombre d'onde du mode d'élongation de C-O par rapport à la valeur obtenue pour la molécule CO « libre » à 2143 cm<sup>-1</sup>. En effet, à faible taux de recouvrement, les nombres d'onde des modes d'élongation de C-O sont observés à 1823, 1895 et 1878 cm<sup>-1</sup> pour des surfaces de Pd(111), Pd(100) et Pd(210) respectivement<sup>26,27</sup>. De plus il est généralement accepté que la molécule se chimisorbe par l'atome de carbone et que l'axe de la molécule soit perpendiculaire au plan de la surface du métal<sup>28</sup>. La géométrie des sites d'adsorption peut donc être déduite à partir des données de spectroscopie vibrationnelle. En effet, par exemple sur la surface Pd(111), le nombre d'onde du mode d'élongation de C-O observée à 1823 cm<sup>-1</sup> à faible taux de recouvrement, indique la présence de molécules CO triplement coordonné<sup>26</sup>. L'augmentation progressive du taux de recouvrement de la surface par CO entraîne une compression de cette couche d'adsorbat. Cette compression est reliée à un déplacement important de la fréquence IR (de 1823 cm<sup>-1</sup> à plus de 1900 cm<sup>-1</sup>), ce qui suggère que les molécules CO se soient déplacées en des sites pontés. Cependant sur la surface Pd(100), CO s'adsorbe uniquement sur des sites pontés<sup>29,30,31</sup>. Des données IR révèlent la présence unique de ces espèces à 1895 cm<sup>-1</sup> à faible taux de recouvrement alors que pour un taux de recouvrement de 0,5, le déplacement de la bande est observé jusqu'à 1949 cm<sup>-1</sup>. Cette variation positive en nombre d'onde peut s'expliquer par un effet répulsif des molécules CO<sub>ads</sub> à la surface.

Ramsier *et al.*<sup>32</sup> ont aussi étudié l'adsorption de CO sur Pd(112) (surface à marches). Ils ont ainsi mis en évidence que CO s'adsorbe préférentiellement sur les sites de marche à faible taux de recouvrement alors qu'à taux de recouvrement élevé, les sites de marche et de terrasse sont tous deux occupés.

### II.2.b. Adsorption de O<sub>2</sub>

Le dioxygène, O<sub>2</sub>, est une molécule diatomique homonucléaire donc la vibration de la liaison sera inactive en absorption infrarouge mais active en diffusion Raman. La fréquence fondamentale de la vibration O-O en phase gaz est observée à 1555 cm<sup>-1</sup> <sup>19</sup>.

L'adsorption de O<sub>2</sub> sur les métaux nobles apparaît plus complexe que celle de CO parce que plusieurs phénomènes simultanés ou successifs tels que l'adsorption moléculaire, la chimisorption dissociative et la formation d'oxyde sont possibles sur une surface donnée sous différentes conditions de température et de pression. L'oxygène s'adsorbe de manière dissociative sur les métaux nobles pour des températures supérieures à -173°C. La force de la liaison O-Me dépend également des gammes de température et de pression auxquelles l'adsorption a lieu. En outre, une distinction doit être faite entre une espèce d'oxygène chimisorbé à la surface et une espèce d'oxygène lié à la surface sous forme d'oxyde, qui est dans ce cas équivalent à l'adsorption à la surface suivi de son incorporation sous la surface (notion de « place exchange »). Cette distinction entre de l'oxygène chimisorbé et de l'oxygène incorporé a été mis en évidence par AES, XPS et UPS qui ont révélé des structures électroniques de l'oxygène différentes ainsi que par leur différente réactivité envers H<sub>2</sub> et CO. Ainsi il a pu être démontré que les atomes d'oxygène chimisorbé sont beaucoup plus réactifs dans l'oxydation catalytique de CO.

### II.2.c. Adsorption de NO

Le monoxyde d'azote, NO, est une molécule diatomique hétéronucléaire donc la vibration de la liaison sera active en absorption infrarouge et en diffusion Raman. La fréquence fondamentale de la vibration N-O en phase gaz est observée à  $1876 \text{ cm}^{-1}$ <sup>19</sup>.

De nombreuses études ont été menées sur la réactivité de NO, et en particulier sa décomposition directe en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ , sur des surfaces modèles : monocristaux de métaux nobles tels que le Pd<sup>33,34,35,36,37</sup>, le Pt<sup>38,39,40,41,42</sup> ou encore le Rh<sup>43,44,45,46,47</sup>.

Nakamura *et al.*<sup>33</sup> ont étudié par IRAS l'adsorption et la dissociation de NO sur Pd(111), Pd(100) et Pd(311). L'adsorption de NO a été menée à  $47^\circ\text{C}$  sous une exposition de NO variant de  $7 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  à  $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ . Ces auteurs caractérisent différents modes d'adsorption par le mode d'élongation de la liaison NO. NO s'adsorbe moléculairement sur Pd(111) avec un mode de vibration variant de  $1539$  à  $1581 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit d'une adsorption sur un site vacant triplement coordonné. Pour les adsorptions sur des sites pontés, le mode de vibration varie de  $1631$  à  $1661 \text{ cm}^{-1}$  sur Pd(100) et de  $1639$  à  $1674 \text{ cm}^{-1}$  sur la marche (100) de la surface Pd(311). Le nombre d'onde du mode d'élongation varie suivant le taux de recouvrement. La fréquence de vibration de la liaison N-O permet de distinguer la nature du site d'adsorption de NO<sup>48</sup>. Nakamura *et al.*<sup>33</sup> ont ainsi mis en évidence que l'adsorption de NO est sensible à la structure de la surface, comme l'avait déjà montré auparavant Ramsier *et al.*<sup>49</sup>. De plus la décomposition à  $47^\circ\text{C}$  de NO en  $\text{N}_2$  et la formation d'une faible quantité de  $\text{N}_2\text{O}$  n'a été observée que sur la surface Pd(311). Les atomes d'oxygène résultant de la dissociation de NO restent sur le métal et diffusent sous la surface ou dans la masse. En effet des résultats par HREELS présentés par Ramsier *et al.*<sup>49,50</sup> montrent qu'il se forme sur des surfaces de Pd(111) et Pd(112) des atomes d'oxygène lié à la surface, résultant de la décomposition de NO, avec des pertes d'énergie comprises entre  $500$  et  $525 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant la migration d'atomes d'oxygène sous la première couche de métal et la formation d'une sous-surface en oxygène n'ont été observées que sur le Pd(112). De plus, que ce soit les espèces oxygène lié en surface ou celles de la sous-surface, elles diffusent toutes les

deux dans la masse lors de la montée en température à 277°C. L'adsorption de NO est inhibée de manière significative par la forte adsorption d'oxygène produit lors de la dissociation de NO.

Bertolo et Jacobi<sup>51</sup> ont étudié l'adsorption de NO sur Pd(111) par HREELS, LEED et UPS pour des températures comprises entre -253 et 27°C. Ils observent distinctement trois états d'adsorption, caractérisés en HREELS par des raies à 1589, 1613 et 1750 cm<sup>-1</sup>. Ils ont de plus expliqué leurs résultats par un modèle dans lequel 2/3 des molécules NO sont adsorbées sur des sites simples (ou en position apicale, Figure III - 3) et 1/3 sur des sites doublement coordonnés, ces derniers sites ne donnant lieu qu'à une adsorption non dissociative.

Wickham *et al.*<sup>52</sup> ont aussi étudié l'adsorption de NO ainsi que celle de NO<sub>2</sub> sur Pd(111) par HREELS et TPD. Pour une surface saturée en NO à -173°C, deux espèces NO sont observées avec des modes d'élongation N-O à 1575 et 1735 cm<sup>-1</sup>, attribués respectivement à des espèces NO adsorbé sur des sites doublement coordonnés et des sites métalliques simples.

Jorgensen *et al.*<sup>34</sup> ont détecté par EELS sur Pd(100) trois modes de vibration différents à 1510, 1720 et 1750 cm<sup>-1</sup> qu'ils ont attribués respectivement à l'adsorption de NO sur un site ponté, sur un site métallique simple et à NO faiblement lié.

De même Nyberg et Uvdal<sup>53</sup> ont étudié par HREELS et LEED l'adsorption de NO sur Pd(100). Ils ont observé à faible recouvrement des pertes d'énergie à 306 et 1492 cm<sup>-1</sup> et à recouvrement élevé des pertes à plus hautes énergies à 331 et 1678 cm<sup>-1</sup>. L'observation de ces deux différentes pertes dans la région des hautes énergies (1492 et 1678 cm<sup>-1</sup>), correspondant à l'élongation N-O, est caractéristique de la présence de deux espèces NO différentes en surface. Elles peuvent être attribuées à des espèces NO monomères et dimères ou alors à des espèces NO adsorbé sur des sites doublement coordonnés et des sites métalliques simples. Contrairement à Jorgensen *et al.*<sup>34</sup>, Nyberg et Uvdal<sup>53</sup> proposent que les molécules NO forment des espèces monomères à faible

recouvrement et qu'à recouvrement élevé, elles forment des dimères sur la surface Pd(100).

Dans une autre étude Nyberg et Uvdal<sup>54</sup> ont étudié, par HREELS et LEED, l'adsorption de NO sur une surface de Pd(100) pré-recouverte en oxygène adsorbé. Les propriétés vibrationnelles des molécules NO adsorbé sur cette surface ne sont que très légèrement modifiées par rapport à celles observées lors de l'adsorption de NO sur une surface propre de Pd(100). Cependant la structure des oxygènes de surface subit une influence due à la présence en surface de molécules NO. En effet, pour une concentration en NO et une température données, il leur a été possible d'isoler une nouvelle forme d'espèce d'oxygène, attribuée à des oxygènes adsorbés en position pontée alors que les structures observées, lors de la pré-adsorption d'oxygène sur la surface de Pd(100), correspondaient à des atomes d'oxygène adsorbé dans des lacunes ou défauts de structure.

Raval *et al.*<sup>36</sup> ont étudié l'adsorption de NO sur Pd(110) par IRAS, TDS et LEED entre -93 et 87°C. Leurs données vibrationnelles sont complexes car elles montrent des effets importants dus à la température et au recouvrement de la surface en NO. Ils invoquent alors une reconstruction de la surface de Pd(110) induite par les adsorbats lorsque le taux de recouvrement en NO est supérieur à 0,5 monocouche pour des températures supérieures à -13°C. Ils ont ainsi mis en évidence la vulnérabilité de cette surface de Pd(110) au phénomène de reconstruction.

Sugai *et al.*<sup>35</sup> ont étudié la chimisorption de NO sur des surfaces de Pd(100), Pd(111) et Pd(110) par AES, XPS et UPS. Leurs résultats indiquent qu'une partie de NO s'adsorbe de manière dissociative et que les espèces NO<sub>ads</sub> moléculaire, N<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub> atomiques coexistent à température ambiante sur Pd(100). En effet les résultats XPS, présentés dans une de leurs études précédentes<sup>55</sup>, montrent deux photopics dans la région N 1s à 400,4 et 397,0 eV, qui sont respectivement attribués à NO moléculaire et N atomique adsorbés à température ambiante sur Pd(100). Les atomes d'azote et d'oxygène diffusent dans la masse dès la température ambiante et NO moléculaire se décompose

thermiquement au-delà de 87°C mais ne désorbe pas. Cependant sur Pd(111) et Pd(110), NO s'adsorbe moléculairement à température ambiante et une partie de NO se désorbe de manière moléculaire tandis que l'autre se décompose au cours de la montée en température. Les atomes N et O résultant de la décomposition thermique de NO diffusent en partie dans la masse. Sur les surfaces Pd(111) et Pd(110) qui sont moins actives que Pd(100), les espèces N atomique ne sont pas observées par XPS. Enfin les atomes d'azote rétrodiffusent vers la surface vers 530°C mais une partie, encore plus profondément implantée dans la masse, ne rétrodiffuse vers la surface que vers 730°C. D'autre part les atomes d'oxygène forment un oxyde de palladium et désorbent sous forme d' « oxyde » alors que certains atomes restent dans la masse. Il est à noter que Conrad *et al.*<sup>56</sup> expliquent leurs résultats LEED obtenus après exposition de NO sur Pd(111) à haute température par la formation d'une couche de PdO de type (100) en épitaxie et parallèle au substrat de Pd(111). Ils ont en outre montré qu'à faible pression, seules les espèces NO doublement coordonné existaient à la surface.

Sharpe *et al.*<sup>37</sup> ont montré que NO s'adsorbait moléculairement sur une surface de Pd(110) pour  $T < 167^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température, les étapes de désorption et de dissociation de NO entrent en compétition et ils observent la production de  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ . Des atomes d'oxygène, résultant de la dissociation, restent adsorbés en surface et conduisent ainsi à un blocage des sites actifs qui empêche la réaction de se poursuivre. Cependant la surface peut être de nouveau activée par consommation de ces atomes d'oxygène par  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$ . Pour  $T > 327^\circ\text{C}$ , ils obtiennent 100% de sélectivité en  $\text{N}_2$  mais la réaction n'a lieu que sur certains sites, probablement les sites de marche. En effet des études précédentes<sup>49,57</sup> menées sur des surfaces à marches de Pd montraient que les sites de marche étaient très actifs pour la dissociation. De plus Sharpe *et al.*<sup>37</sup> observent trois pics de désorption pour NO en fonction de la température à -13, 67 et 207°C qu'ils attribuent en accord avec Raval *et al.*<sup>36</sup> à, respectivement, NO sous forme dimère, à NO sur un site métallique superficiel et à NO sur un site ponté.

Ramsier *et al.*<sup>49</sup> ont montré qu'à faible taux de recouvrement, NO s'adsorbe moléculairement sur les sites de terrasse de la surface Pd(112) avec l'axe de la molécule NO perpendiculaire aux terrasses et avec l'augmentation du taux de recouvrement NO s'adsorbe sur des sites de marche avec l'axe de la molécule NO incliné selon la direction de la descente de la marche. Ceci indique que NO adsorbé sur les sites de terrasse est plus fortement lié à la surface Pd(112) que NO adsorbé sur des sites de marche.

Irokawa *et al.*<sup>58</sup> ont aussi étudié par UPS l'adsorption de NO sur la surface à marches Pd(112). La surface (112) est composée d'atomes de terrasse avec une orientation (111) et d'atomes de marche en (001). Les résultats UPS indiquent que, à faible taux de recouvrement, NO s'adsorbe sur les sites de terrasse. En augmentant le taux de recouvrement, NO s'adsorbe alors sur les sites de marche de la surface Pd(112). Ceci indique que la liaison N-O de la molécule NO adsorbé sur un site de terrasse (faible taux) est plus faible que celle sur un site de marche (taux élevé). Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales par HREELS de Ramsier *et al.*<sup>49</sup> qui se réfèrent à la fréquence de vibration de NO pré-adsorbé à 1520-1550 cm<sup>-1</sup> (terrasse) inférieure à la fréquence de vibration de NO à taux de recouvrement élevé à 1641-1655 cm<sup>-1</sup> (marche).

Cependant, des études sur l'adsorption de NO sur Pd(112) démontrent que, bien que la nature des sites de marche ait un effet favorable pour la dissociation de NO, l'adsorption de NO se réalise préférentiellement sur des sites de terrasse plutôt que sur des sites de marche<sup>50</sup>. Le comportement thermique de NO sur Pd(320) est similaire à celui de NO sur Pd(110)<sup>37</sup> ou encore à celui d'agrégats de Pd (particules de ~25 nm de diamètre moyen) supportés sur SiO<sub>2</sub><sup>59</sup>. En outre dans cette étude sur des catalyseurs modèles supportés sur silice, Xu et Goodman<sup>59</sup> ont montré que la dissociation de NO et sa réaction avec CO dépendaient fortement de la taille de la particule métallique. Leurs résultats indiquent que les petites particules de Pd sont plus actives pour la dissociation de NO que les grandes particules et plus sélectives pour la formation en N<sub>2</sub>. Le même comportement a pu être observé sur des catalyseurs modèles supportés sur alumine<sup>60</sup>.

De façon théorique, les chemins réactionnels pour la dissociation de NO sur différentes surfaces (100) de Rh, Pd et Pd<sub>3</sub>Mn afin d'amener un éclaircissement quant à l'origine de leurs réactivités catalytiques différentes ont été comparés par Loffreda *et al.*<sup>61</sup>. NO se chimisorbe généralement de manière verticale, l'atome N interagissant avec la surface. Sur la surface Pd(100), ils ont mis en évidence deux types de sites de chimisorption pour la molécule NO : en site ponté et en site interstitiel pseudo-triplement coordiné. Ils ont alors calculé les nombres d'onde du mode d'élongation correspondant à la liaison N-O à 1644 et 1499 cm<sup>-1</sup>. Enfin cette structure pseudo-triplement coordiné est accompagnée d'un phénomène de relaxation des atomes de surface.

Les aspects dynamiques et géométriques de la chimisorption de NO sur certains métaux de transition (Rh, Pt et Pd) en vue d'expliquer la meilleure efficacité du Rh pour la réduction des oxydes d'azote, par rapport au Pd et au Pt, ont aussi été considérés par Mannstadt et Freeman<sup>62</sup>. Suivant la surface cristallographique du substrat, l'adsorption dissociative peut être promue ou inhibée. En outre la nature des sites d'adsorption peut dépendre de la température et du recouvrement. Et les résultats expérimentaux sont parfois considérés comme sujet à controverse. Ils ont calculé par la méthode FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave), pour des films minces de Rh, Pd et Pt, les nombres d'onde du mode d'élongation de la liaison NO lié au métal ainsi que le nombre d'onde de la liaison azote-métal, qui sont reportées dans le Tableau III - 1.

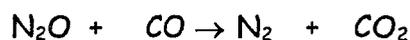
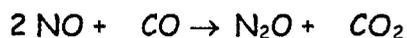
	Rh	Pd	Pt
$\nu_{\text{NO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1634	1709	1699
$\nu_{\text{N-Me}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	337	523	632

**Tableau III - 1. Fréquences de vibration de la molécule NO chimisorbé sur film mince en fonction du métal (Me).**

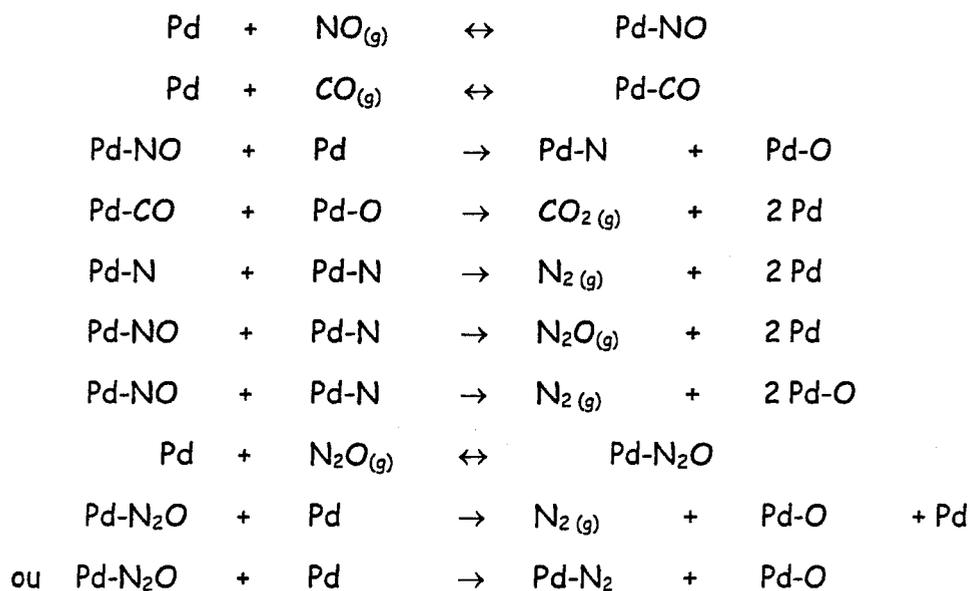
Un mode d'élongation de la liaison N-O à plus bas nombre d'onde correspond généralement à une liaison plus faible. Ceci implique que la molécule NO est plus fortement adsorbée sur Rh et que la dissociation de NO est plus facile.

### II.2.d. Réaction CO+NO

CO sert d'agent réducteur pour la réduction de NO et la réaction en phase gaz peut globalement s'écrire :



Les étapes élémentaires suivantes ont souvent été considérées pour décrire la réaction catalytique NO+CO sur une surface de Pd métallique<sup>63</sup> :



La formation du produit CO<sub>2</sub> à partir des réactifs NO et CO implique la réaction entre la molécule CO adsorbé avec un atome d'O adsorbé qui résulte de la dissociation de NO. La formation de N<sub>2</sub> implique la recombinaison de deux atomes d'azote adsorbé produits par la molécule NO dissocié et/ou par réaction entre N et NO adsorbés. Bien que ce mécanisme simplifié rende bien compte du déroulement de la réaction, certaines questions sont encore à approfondir : quelle est la nature exacte des espèces NO et CO adsorbés (i.e. NO chargé positivement et négativement, NO linéaire, NO triplement et doublement coordonnés, CO linéaire, CO doublement coordonné) qui participent en tant

qu'espèces actives et non en tant qu'espèces spectatrices à la réaction  $\text{NO}+\text{CO}$  ? Et quelle est l'étape limitante ?

La réaction  $\text{CO}+\text{NO}$  sur palladium a été expérimentalement étudiée sur différents systèmes modèles : des monocristaux de  $\text{Pd}^{64,65}$ , des agrégats de Pd sur supports comme  $\text{Pd}/\text{MgO}(100)^{66,67}$ .

La surface  $\text{Pd}(111)$  est présentée comme plus réactive que la surface  $\text{Pd}(100)$  pour la réaction  $\text{CO}+\text{NO}$ . Ceci serait dû à la formation sur  $\text{Pd}(100)$  d'espèces  $\text{N}_{\text{ads}}$  inactives<sup>64,67,68</sup>, qui ont pu être mises en évidence par une étude XPS. En effet sur  $\text{Pd}(111)$ , Rainer *et al.*<sup>64</sup> n'observent entre 77 et 277°C qu'un photopic dans la région N 1s à 400,7 eV attribué à une espèce NO moléculairement adsorbé,  $\text{NO}_{\text{ads}}$ . Au contraire sur  $\text{Pd}(100)$ , un pic apparaît d'abord à 400,7 eV à 77°C puis disparaît à 277°C en faveur d'une nouvelle contribution à 397,8 eV qui est attribuée à une espèce N atomique adsorbé,  $\text{N}_{\text{ads}}$ . La surface  $\text{Pd}(100)$  semble être tout à la fois plus active pour la dissociation de NO, plus sensible à l'empoisonnement par ces espèces  $\text{N}_{\text{ads}}$  et moins active pour la réaction  $\text{CO}+\text{NO}$  que la surface  $\text{Pd}(111)$ .

Une analyse par TPD de NO adsorbé sur  $\text{Pd}(211)$  montre la désorption de NO mais aussi sa décomposition conduisant à la formation de  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}^{49,69}$ . Sur  $\text{Pd}(111)$ , la TPD aboutit exclusivement à la désorption de NO. Ceci montre que la dissociation de NO est facilitée sur les marches de la surface de  $\text{Pd}(211)$ , qui compte des terrasses (111) et des marches (100), alors qu'aucune dissociation n'est observée sur la terrasse (111) seule<sup>49</sup>. La TPD de  $\text{NO}+\text{CO}$  sur  $\text{Pd}(320)$ , qui compte des faces (110) et des marches (100), aboutit à la production de  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  en grande quantité ce qui démontre que la réduction de NO par CO est favorisée sur les sites de marche.

Les résultats de calculs théoriques de Hammer<sup>70</sup> fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour modéliser la réaction  $\text{NO}+\text{CO}$  sur quatre structures différentes de surfaces de Pd, sont en accord avec les résultats expérimentaux présentés ci-dessus. En effet, il a mis en évidence que les atomes de marche monoatomique et de bord représentent les sites les plus actifs pour la

dissociation de NO et la formation de N<sub>2</sub> alors que sur la surface Pd(100), les atomes de Pd de bord sont les plus actifs pour la formation de CO<sub>2</sub>.

Hirsimäki *et al.*<sup>65</sup> ont étudié l'adsorption, la désorption et la réaction en surface entre CO et NO co-adsorbé sur la surface à marches Pd(320). CO s'adsorbe de manière moléculaire à 27°C et désorbe de façon réversible suivant la montée en température. NO s'adsorbe moléculairement entre 27 et 127°C. Au-delà de 227°C, la désorption de NO et les réactions superficielles conduisant à la formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O sont activées. NO et CO réagissent, suivant la montée en température, pour produire CO<sub>2</sub> vers 197°C.

Xu *et al.*<sup>71</sup> ont étudié par IRAS la co-adsorption de CO et NO sur Pd(100), Pd(111) et Pd/SiO<sub>2</sub>/Mo(110). Sur Pd(100), deux bandes IR à 1630 - 1672 et 1894 - 1973 cm<sup>-1</sup> sont observées pour des températures comprises entre -173 et 227°C. Elles sont attribuées respectivement à NO et CO adsorbés sur des sites doublement coordonnés. En effet des études antérieures sur les adsorptions de NO et de CO ont montré, pour des conditions similaires de pression, que CO s'adsorbe seulement sur les sites pontés de Pd(100) avec une fréquence d'élongation à 1940 - 1995 cm<sup>-1</sup><sup>27,72,73</sup> dont la valeur augmente avec le taux de recouvrement en CO et que NO s'adsorbe sur des sites pontés pour des températures supérieures à 2°C<sup>34,53</sup> avec des fréquences d'élongation à 1630 - 1670 cm<sup>-1</sup> dont la valeur augmente aussi avec le taux de recouvrement. On peut noter que lors de la descente en température de 227 à -173°C, l'intensité de la bande CO augmente au détriment de celle de NO. Par conséquent, on peut en déduire que sur Pd(100), CO déplace NO à basse température ou autrement dit, que la compétition d'adsorption entre CO et NO est en faveur de CO à basse température.

Sur Pd(111) la co-adsorption de NO et CO aboutit à la détection de quatre bandes IR à ~ 1550, 1750, 1900 et 2070 cm<sup>-1</sup>. La bande à 1550 cm<sup>-1</sup>, observée pour des températures supérieures à 27°C, est attribuée à l'adsorption de NO sur des sites vacants triplement coordonnés de Pd(111). La bande à 1750 cm<sup>-1</sup>, qui est observée pour des températures inférieures à 27°C, correspond à l'adsorption de NO sur des sites métalliques superficiels de Pd(111). Ces attributions sont en accord avec une autre étude<sup>74</sup> menée

sur l'adsorption seule de NO sur Pd(111) par IRAS qui montre qu'à taux de recouvrement élevé et à basse température, NO n'occupe que les sites métalliques superficiels avec une fréquence d'élongation à  $1758\text{ cm}^{-1}$  et qu'à faible taux de recouvrement, NO occupe les sites doublement et triplement coordonnés avec des fréquences d'élongation comprises entre  $1530$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes à  $\sim 1900$  et  $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$  observées pour la co-adsorption de NO et CO sont attribuées respectivement à CO doublement coordonné et CO en position apicale<sup>27,75</sup>. On peut en déduire que sur Pd(111), il existe une compétition d'adsorption entre les deux espèces NO et CO. Enfin sur le catalyseur modèle palladium supporté sur silice, les spectres observés pour la co-adsorption de CO et NO résultent de la combinaison des spectres caractéristiques des faces de Pd(100) et Pd(111). A  $227^\circ\text{C}$ , deux bandes IR sont observées à  $1630$  et  $1520\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , attribuées respectivement à l'adsorption de NO sur des sites doublement coordonnés sur Pd(100) et sur des sites triplement coordonnés sur Pd(111). En diminuant la température à  $127^\circ\text{C}$ , de faibles bandes apparaissent à  $2060\text{ cm}^{-1}$  (sites métalliques superficiels) et  $1900\text{ cm}^{-1}$  (sites pontés). En dessous de  $-23^\circ\text{C}$ , de fines bandes sont observées à  $1735$  et  $1970\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à l'adsorption de NO qui s'est déplacé vers des sites métalliques superficiels des faces Pd(111) ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) et à l'adsorption de CO sur des sites pontés des faces Pd(100) ( $1970\text{ cm}^{-1}$ ).

Raval *et al.*<sup>76</sup> ont étudié par IRAS la co-adsorption de CO et NO sur Pd(110). A  $27^\circ\text{C}$ , CO s'adsorbe sur Pd(110) avec une bande d'absorption IR intense à  $1914\text{ cm}^{-1}$ . L'adsorption successive de NO entraîne la disparition de cette bande en faveur d'une nouvelle bande fine à  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est dû à une migration d'espèces CO adsorbé sur des sites pontés vers des sites linéaires. Une bande NO majoritaire apparaît à  $1650\text{ cm}^{-1}$  attribuée à des espèces NO doublement coordonné tandis qu'une bande moins intense se développe à  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des espèces NO linéaire. Cette étude de co-adsorption de CO et NO sur Pd(110) à  $27^\circ\text{C}$  a ainsi montré que l'adsorption de NO déstabilise les espèces Pd<sub>2</sub>CO et stabilisent les espèces Pd-CO.

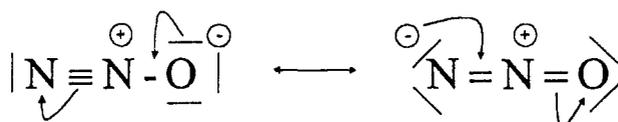
Ozensoy *et al.*<sup>77</sup> ont observé la formation d'espèces isocyanate lors de la réaction catalytique CO+NO sur Pd(111) par une étude PM-IRAS *in situ* à pressions élevées. La sensibilité de cette technique de Modulation de Polarisation (PM) est basée sur le fait que l'absorption IR des espèces adsorbées sur une surface métallique dépend grandement de la polarisation du faisceau IR incident alors que les espèces en phase gazeuse sont insensibles. A  $P_{CO+NO} = 240$  mbars et  $T = 27^{\circ}C$ , ils observent des espèces CO sur des sites de Pd doublement et triplement coordonnés ( $1922$  et  $1876$   $cm^{-1}$ ) et des espèces NO lié à des sites métalliques simples ( $1745$   $cm^{-1}$ ) et à des sites triplement coordonnés ( $1556$   $cm^{-1}$ ). Entre  $227$  et  $327^{\circ}C$ , sous mélange réactionnel, le spectre IR est dominé par une nouvelle bande à  $2255$   $cm^{-1}$  attribuée au mode d'élongation asymétrique d'espèces isocyanate (-NCO). La formation des espèces -NCO sur la surface implique la dissociation de NO sur la surface de Pd(111). La dissociation de NO peut être suivie par la réaction d'un atome d'azote avec une molécule de CO aboutissant à la formation d'espèces isocyanate liés au métal sur Pd(111). Comme la formation d'espèces isocyanate et la réaction CO+NO dépendent toutes deux de la dissociation de NO, la détection de ces espèces peut, grâce à leur coefficient d'absorption IR élevé, servir d'indicateur sensible pour le commencement de la réaction CO+NO. Par ailleurs, leur accumulation à la surface du catalyseur suggère qu'elles ne jouent pas le rôle d'intermédiaire réactionnel dans la réaction catalytique CO+NO sur Pd(111).

#### II.2.e. Adsorption de N<sub>2</sub>O

L'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) est l'un des produits formés au cours de la décomposition de NO sur des surfaces métalliques de palladium. En fonction des conditions réactionnelles, plusieurs voies sont possibles pour la formation de N<sub>2</sub> à partir de la réduction de NO : soit la recombinaison de 2 espèces N<sub>ads</sub>, soit la réaction entre N<sub>ads</sub> et NO<sub>ads</sub> qui peut directement conduire à N<sub>2</sub> gaz et laisser O<sub>ads</sub>, soit encore la décomposition de N<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>. A noter que la molécule N<sub>2</sub> (produit formé au cours de la décomposition de NO et de sa réduction par CO) étant une molécule diatomique homonucléaire, la vibration de la liaison

ne sera active qu'en diffusion Raman et la fréquence fondamentale de la liaison N-N en phase gaz est observée à  $2331 \text{ cm}^{-1}$ <sup>19</sup>.

$\text{N}_2\text{O}$  est une molécule asymétrique linéaire et peut être représentée comme suit :



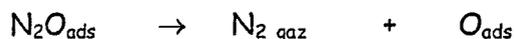
Elle est stable en phase gaz et est caractérisée par plusieurs bandes IR<sup>78</sup> :

- $3480 \text{ cm}^{-1}$  combinaison  $\nu_1$  et  $\nu_3$
- $2563 \text{ cm}^{-1}$  harmonique  $2 \nu_1$
- $2225 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_1$  élongation N-N
- $1286 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_3$  élongation N-O
- $589 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_2$  déformation  $\delta(\text{NNO})$

La molécule  $\text{N}_2\text{O}$  est connue pour se lier aux atomes et ions métalliques par son atome d'azote terminal<sup>79</sup>.

Haq et Hodgson<sup>80</sup> ont étudié l'adsorption et la réaction de  $\text{N}_2\text{O}$  sur une surface de Pd(110) par IRAS. La dissociation de  $\text{N}_2\text{O}$  mène à la formation de  $\text{N}_2$  et d'atomes d'oxygène. Cette dissociation a lieu rapidement, même à  $-188^\circ\text{C}$ . Les atomes d'oxygène résultant empêchent alors la réaction de se poursuivre mais permettent à la molécule de se chimisorber sous forme moléculaire. En effet, le spectre IR, enregistré à  $-188^\circ\text{C}$ , présente deux bandes à  $1290$  et  $2262 \text{ cm}^{-1}$  dues à l'espèce  $\text{N}_2\text{O}$  adsorbé sur la surface par un atome d'azote et sans qu'aucune liaison de l'édifice moléculaire ne soit parallèle à la surface. Un épaulement au mode d'élongation  $\nu(\text{N-N})$  ( $2240 \text{ cm}^{-1}$ ) est associé à l'adsorption de  $\text{N}_2\text{O}$  en un site adjacent à un site occupé par un atome d'oxygène. Aucune formation de  $\text{N}_2\text{O}$  n'a pu être mise en évidence suite à l'adsorption de NO à basse température,  $\text{N}_2\text{O}$  n'étant produit qu'une fois que la dissociation de NO commence pour des températures supérieures à  $147^\circ\text{C}$ .

Ohno *et al.*<sup>81</sup> confirment, par leur étude sur la décomposition de NO et de N<sub>2</sub>O sur Pd(110), que N<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> est une espèce intermédiaire pour la conversion de NO en N<sub>2</sub> suivant la réaction :



Au cours de la décomposition de N<sub>2</sub>O sur ZrO<sub>2</sub> pour former N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, Lin *et al.*<sup>82</sup> ont pu notamment observer par DRIFTS *in situ*, une bande à 2360 cm<sup>-1</sup> due à la molécule N<sub>2</sub> adsorbé avant qu'elle ne se désorbe sous la forme N<sub>2</sub> gaz et une bande à 810 cm<sup>-1</sup> attribuée à des espèces oxygène qui peuvent s'accumuler en surface avant de se recombiner, en interagissant avec les molécules N<sub>2</sub>O gaz, en O<sub>2</sub> gaz pour ensuite se désorber.

### II.3. Caractérisations et réactivité sur palladium supporté

Il faut d'abord noter qu'avec des catalyseurs supportés peuvent apparaître des effets intrinsèques dus à la taille des particules métalliques et/ou dus à la nature du support, phénomènes inexistantes sur les monocristaux. De plus il faut être prudent quant à la comparaison des données issues de la science des surfaces et celles issues du monde de la catalyse. Des divergences notables peuvent provenir des différentes conditions de pression employées (notion de « pressure gap » associée à l'utilisation de méthodes de caractérisation en ultra vide) et/ou des différences de structure entre les monocristaux et les métaux supportés<sup>83</sup>.

Dans la suite de ce paragraphe sera évoquée la réactivité du Pd sous NO ou CO seul puis en mélange réactionnel.

Pour des catalyseurs Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme de poudre, Rainer *et al.*<sup>64</sup> ont clairement mis en évidence un effet de la taille des particules de Pd. En effet l'activité de ces catalyseurs pour la réaction CO+NO augmente avec l'augmentation de la taille des particules métalliques. Une caractéristique similaire avait auparavant été observée par Oh et Eickel<sup>84</sup> sur des catalyseurs Rh supportés. Ils ont en outre expliqué que le comportement catalytique des petites particules tendrait à suivre celui des surfaces de

monocristaux avec des faces moins denses, comme la face de Pd(100), parce que les petites particules métalliques présenteraient une densité plus importante de sites dus à des défauts de structure. Cependant une controverse existe au sujet de la dépendance de la réactivité en fonction de la taille des particules. Rainer *et al.* concluent que les gros agrégats sont plus actifs que les petits<sup>64,68</sup> tandis que Piccolo et Henry démontrent que les agrégats de petite ou moyenne taille ( $\sim 70\text{\AA}$ ) sont plus actifs<sup>66,67</sup>.

Hoost *et al.*<sup>85</sup> ont étudié l'adsorption de NO sur un catalyseur Pd(2% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par spectroscopie FT-IR. Les bandes d'absorption observées sont dues à l'adsorption de la molécule NO sur Pd. Ces modes vibrationnels sont attribués à des espèces NO linéaire (1750-1753 cm<sup>-1</sup>), des espèces NO ponté (1599-1615 cm<sup>-1</sup>) et des espèces NO triplement coordonné (1572-1580 cm<sup>-1</sup>). Il semblerait que les espèces NO linéaire soient favorisées sur le catalyseur réduit tandis que les espèces NO doublement et triplement coordonnés seraient majoritaires sur le catalyseur oxydé. Durant la montée en température jusqu'à la valeur maximale de 300°C, une diminution en intensité de la forme linéaire est accompagnée de l'augmentation des espèces multipontées. Ce résultat semble indiquer une conversion des modes d'adsorption linéaire en modes d'adsorption multipontée suivant la montée en température. L'interaction de NO avec l'alumine pure mène à la formation d'une bande d'absorption à 1807 cm<sup>-1</sup>, attribuée à un mode d'adsorption linéaire et faible. Cette bande augmente de façon importante au cours de l'oxydation de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indiquant une amélioration de l'adsorption sur l'alumine due à la présence du métal. Cette augmentation d'intensité est expliquée par les sites d'adsorption de NO sur l'alumine qui sont impliqués dans une interaction métal-support, générée par l'oxydation du catalyseur. Il est cependant à noter que cette fréquence de vibration à 1807 cm<sup>-1</sup> n'a été rapportée dans aucune autre étude à notre connaissance.

Valden *et al.*<sup>86</sup> ont étudié par TPD et FT-IR l'influence de l'état chimique du palladium sur l'adsorption de CO et NO et leurs évolutions thermiques sur des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sur le support seul, l'adsorption de CO entre 200 et 300°C mène à l'observation de faibles bandes d'absorption à 1397, 1562 et 1590 cm<sup>-1</sup> qui sont

attribuées aux modes d'élongations symétrique et asymétrique O-C-O des ions formates adsorbés sur alumine<sup>87</sup>. Une nouvelle bande d'absorption à 2253 cm<sup>-1</sup> est observée à plus haute température et est due à l'interaction directe entre CO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>88</sup>. Le complexe formé peut être noté ainsi Al<sup>3+</sup>-CO<sup>89</sup>. Sur les catalyseurs supportés à différentes teneurs en Pd, CO s'adsorbe moléculairement en formant des espèces CO linéaire Pd<sup>+</sup>-CO à 2160 cm<sup>-1</sup> dès la température ambiante, des espèces CO multiponté Pd<sub>x</sub>-CO vers 1990 cm<sup>-1</sup> et des complexes Al<sup>3+</sup>-CO (2253-2257 cm<sup>-1</sup>) à 300-400°C. La formation d'espèces carbonate est observée à 1457-1465 cm<sup>-1</sup> alors que ces espèces sont observées normalement à 1450 et 1656 cm<sup>-1</sup> selon Hicks *et al.*<sup>90</sup> qui ont étudié l'adsorption de CO sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La nature et la force d'adsorption de CO sur le catalyseur dépendent grandement de l'état d'oxydation du métal<sup>91</sup>. Sur le support seul, l'adsorption de NO à température ambiante mène à la formation de bandes d'absorption à 1232, 1475 et 1628 cm<sup>-1</sup> qui sont dues aux espèces de type Al-NO<sub>2</sub> et Al-NO<sub>3</sub><sup>89</sup>. A plus haute température (100 - 300°C), les intensités de ces bandes augmentent et une nouvelle bande d'absorption se forme à 2249 cm<sup>-1</sup> (100 - 400°C) qui est attribuée par ces auteurs à la présence de N<sub>2</sub>O formé par la dissociation de NO<sup>89</sup>. Sur les catalyseurs supportés, l'adsorption de NO aboutit à la formation d'espèces Pd<sup>2+</sup>-NO dont les bandes d'absorption sont observées à 1815 et 1855 cm<sup>-1</sup>. Une faible bande d'absorption est observée à 1780 cm<sup>-1</sup>, attribuée à des espèces NO linéaire (Pd<sup>+</sup>-NO). Plus la teneur en PdO augmente, plus l'adsorption de NO sur le métal est faible. Ces bandes disparaissent à 200 - 400°C en faveur de la formation d'espèces nitrite et nitrate sur le support (1240, 1463 et 1612 cm<sup>-1</sup>) et de nouveau il y a formation de N<sub>2</sub>O identifié par la bande à 2243 cm<sup>-1</sup>. D'après ces auteurs, les espèces NO<sub>2</sub> adsorbé peuvent se former par la réaction entre une molécule NO gaz et un atome d'oxygène lié au Pd résultant de la dissociation de NO<sub>ads</sub>. La formation de N<sub>2</sub>O a lieu par la réaction entre NO<sub>ads</sub> et un atome N<sub>ads</sub>.

Almusaiteer et Chuang<sup>92</sup> ont étudié le comportement dynamique des espèces NO et CO adsorbés sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en régime transitoire par spectroscopie IR *in situ* en transmission. Avant la température de « light off » (288°C), Pd<sup>0</sup>-CO et Pd<sup>0</sup>-NO (espèces

adsorbées sur sites métalliques) sont les espèces adsorbées prépondérantes observées respectivement à  $2080\text{ cm}^{-1}$  et  $1754\text{ cm}^{-1}$ . Des espèces CO ponté  $(\text{Pd})_2\text{-CO}$  à  $1950\text{ cm}^{-1}$  et NO coudé  $\text{Pd-NO}^-$  à  $1655\text{ cm}^{-1}$  se forment également. L'espèce  $\text{Pd}^0\text{-NO}$  l'emporte sur  $\text{Pd}^0\text{-CO}$  (pour la compétition d'adsorption sur les mêmes sites réduits de  $\text{Pd}^0$ ) lorsque la température augmente. La réaction par pulse étudiée à  $200^\circ\text{C}$  suggère que le NO coordonné sur  $\text{Pd}^0$  se dissocie pour donner de l'azote adsorbé ( $\text{N}_{\text{ads}}$ ) et de l'oxygène adsorbé ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ). Ce dernier réagit alors avec  $\text{Pd}^0\text{-CO}$  pour produire  $\text{CO}_2$ . Le comportement de ces espèces,  $\text{CO}_{\text{ads}}$  et  $\text{NO}_{\text{ads}}$ , semble montrer que la désorption de l'oxygène des sites de Pd de surface est l'étape limitante de la réaction. Une exposition prolongée du catalyseur au flux de NO à  $200^\circ\text{C}$  entraîne une oxydation de  $\text{Pd}^0$  en  $\text{Pd}^+$  et produit  $\text{Pd-NO}^+$ ; la présence de CO dans la phase gaz réduit  $\text{Pd}^+$  en  $\text{Pd}^0$  et augmente le taux de recouvrement en  $\text{Pd}^0\text{-NO}$ . Au-dessus de la température de « light off »,  $\text{Pd-NO}^+$  ( $1803\text{ cm}^{-1}$ ), isocyanates ( $\text{Al-NCO}$  à  $2241\text{ cm}^{-1}$ ), nitrates ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) et carbonates ( $1572\text{ cm}^{-1}$ ) sont les espèces adsorbées dominantes. La présence de  $\text{Pd-NO}^+$  indique que le processus d'oxydation de  $\text{Pd}^0$  en  $\text{Pd}^+$  par NO est plus rapide que celui de la réduction de  $\text{Pd}^+$  en  $\text{Pd}^0$  par CO.

Une nouvelle approche expérimentale couplant une analyse infrarouge *in situ* avec un empoisonnement sélectif ou une exaltation sélective de la réaction a été développée pour tenter d'identifier les espèces adsorbées actives dans la réaction  $\text{NO}+\text{CO}$  sur catalyseur  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>93</sup>. Ces études IR réalisées durant la réaction en régime stationnaire ont montré que NO s'adsorbait pour donner les espèces  $\text{Pd-NO}^{\delta+}$  ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Pd-NO}$  ( $1741\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{Pd-NO}^{\delta-}$  ( $1685\text{ cm}^{-1}$ ). CO s'adsorbe quant à lui pour donner  $\text{Pd-CO}$  ( $2083\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  ( $1908$  et  $1852\text{ cm}^{-1}$ ). L'hydrogène, ajouté au flux de NO et CO comme accélérateur de la réaction, réagit avec l'azote et l'oxygène et entraîne un épuisement de  $\text{Pd-NO}$ , alors que l'addition de  $\text{O}_2$  comme poison de la réaction provoque l'accumulation de  $\text{Pd-NO}$  en surface du catalyseur puisque l'O adsorbé empêche alors la dissociation de NO en bloquant les sites libres de la surface. Ces informations suggèrent alors que l'espèce  $\text{Pd-NO}$  est l'espèce adsorbée active impliquée dans la dissociation de NO. Les variations observées dans les concentrations de  $\text{CO}_2$  et  $\text{Pd-CO}$  amènent à penser que

Pd-CO intervient comme espèce active dans la formation de  $\text{CO}_2$ . Il faut noter également la formation, en quantité importante, d'espèces isocyanate sur le support à haute température qui sont considérées comme des espèces spectatrices.

Grill et Gonzalez<sup>94</sup> ont étudié par spectroscopie IR l'adsorption de CO et NO sur des catalyseurs de Pd supporté sur silice. Ils ont observé lors de l'adsorption de NO deux bandes à 1735 et 1645  $\text{cm}^{-1}$  attribuées uniquement à des espèces NO adsorbé linéairement avec respectivement un faible et un fort effet de rétrodonation. Lors de l'adsorption de CO, deux bandes IR apparaissent à 1980  $\text{cm}^{-1}$  (avec un faible épaulement à 1900  $\text{cm}^{-1}$ ) et 2070  $\text{cm}^{-1}$ . La première correspond à des espèces CO multicoordiné et la seconde est attribuée à CO linéairement lié. De plus, lors de l'interaction entre CO et NO il y a formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , sans observation d'espèces isocyanate adsorbé. Ils réfutent l'attribution de la bande à plus faible fréquence à une espèce NO coudé ( $\text{Pd-NO}^-$ ). En effet après avoir saturé en NO une surface de Pd oxydé, ils observent que la bande de plus haute fréquence se déplace jusqu'à 1760  $\text{cm}^{-1}$  et celle de plus basse fréquence se déplace jusqu'à 1665  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est dû aux atomes d'O électronégatifs qui tendent à réduire la densité électronique des atomes de Pd, ce qui tend à un effet de rétrodonation des électrons moins important vers les orbitales anti-liantes de NO.

Moriki *et al.*<sup>95</sup> ont étudié l'adsorption de NO, ainsi que la co-adsorption de NO et de CO, à 25°C par spectroscopie IR sur palladium supporté sur silice et par XPS sur des lames de métal. Les spectres IR montrent qu'il existe majoritairement des espèces NO coudé et NO ponté (1650-1660, 1570-1580  $\text{cm}^{-1}$ ) pour un taux de recouvrement inférieur à 0,5 et des espèces NO linéaire (1730-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) pour un taux supérieur à 0,6. L'analyse XPS révèle un pic N 1s large, correspondant à une espèce NO moléculairement adsorbé à 25°C (398,7 eV) et un autre pic dû à des espèces de surface de type nitrite ( $-\text{NO}_2$ ) (404,0-404,2 eV) à 180°C. De plus ils proposent que lors de la formation de  $\text{N}_2$ , la dissociation de NO soit l'étape limitante. Les changements observés sur les états d'adsorption de NO au cours de la montée en température s'expliquent par l'interaction entre la molécule NO avec les atomes d'oxygène, restant en surface et résultant de la

dissociation d'une partie des molécules de NO. En effet les mêmes tendances ont pu être observées lors de l'adsorption de NO sur une surface pré-recouverte en oxygène. Enfin ils ont également pu observer qu'une pré-adsorption de la surface en CO permet d'accélérer la formation en N<sub>2</sub>. En effet CO consommerait alors les atomes d'oxygène en surface.

Paul *et al.*<sup>96</sup> ont employé la spectroscopie FT-IR à basse température afin d'étudier l'adsorption et la décomposition thermique de NO sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur palladium supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A -163°C, NO s'adsorbe moléculairement et de manière réversible formant des espèces dimères (NO)<sub>2</sub> via une liaison hydrogène à des groupes hydroxyles (-OH) isolés en surface. La formation du dimère est caractérisée par les modes d'élongation symétrique et antisymétrique  $\nu(\text{N-O})$  à 1871 et 1761 cm<sup>-1</sup>. Cependant, durant la montée en température, l'espèce dimère adsorbé se décompose pour former des espèces N<sub>2</sub>O adsorbé. Elles sont observables sous la forme d'une bande d'absorption à 2241 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à la vibration  $\nu(\text{N-N})$  tandis que la vibration  $\nu(\text{N-O})$  se situe à 1273 cm<sup>-1</sup>. Ensuite, à -73°C, la forme de la bande se transforme en faveur d'une enveloppe montrant clairement les branches PQR des bandes de vibration-rotation de la molécule gazeuse désorbée N<sub>2</sub>O. Ils ont ainsi mis en évidence que l'espèce réactive qui aboutit à la formation de N<sub>2</sub>O est bien le dimère adsorbé mais il ne peut pas être formé au-delà de -133°C, suite à un manque de liaison hydrogène. La formation de N<sub>2</sub>O résulte effectivement du dimère et non de la dissociation de NO qui ne serait pas favorisée à basse température. En effet aucune formation d'espèces isocyanate (-NCO) n'a pu être détecté lors de la co-adsorption de NO et de CO à différentes températures. La formation d'espèces isocyanate n'est possible qu'après la dissociation de NO pour former des atomes d'azote adsorbé qui réagiront avec la molécule CO. En outre, ils ont observé une diminution régulière de la formation en dimère (NO)<sub>2</sub> ainsi qu'une augmentation des espèces NO chimisorbé sur Pd suivant l'augmentation de la teneur en palladium. Enfin, suite à la co-adsorption de NO et de CO, ils ont observé dans la région  $\nu(\text{CO})$  des bandes d'absorption à 2194, 2166, 2114 et 1929 cm<sup>-1</sup> et dans la région  $\nu(\text{NO})$  des bandes à 1874, 1743 et 1654 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption à 2194 cm<sup>-1</sup> correspondrait

au mode  $\nu(\text{CO})$  de la molécule liée à un site acide de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ) et la bande à  $2166 \text{ cm}^{-1}$  à des hydrogènes liés à des groupes  $\text{Al-OH}$ . Les modes à plus basses fréquences ( $2114$  et  $1929 \text{ cm}^{-1}$ ) sont dus à des espèces  $\text{CO}$  adsorbé sur le Pd métal sous forme linéaire et pontée. Les modes  $\nu(\text{NO})$  sont dus à la présence du dimère  $(\text{NO})_2$  ( $1874$  et  $1743 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'une fraction de molécules  $\text{NO}$  adsorbé linéairement sur Pd métallique ( $1654 \text{ cm}^{-1}$ ).

Au cours d'études antérieures, Paul *et al.*<sup>97,98,99,100</sup> ont pu identifier deux types d'espèces isocyanates sur des surfaces de métal supportés sur alumine. Les espèces  $-\text{NCO}$  lié à l'alumine ( $2246 \text{ cm}^{-1}$ ) sont stables jusqu'à  $127^\circ\text{C}$ , même après une purge du système, alors que les espèces isocyanate lié au Pd ( $2180 \text{ cm}^{-1}$ ) sont instables et migrent facilement sur le support.

Sica *et al.*<sup>101</sup> ont étudié l'interaction de  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}+\text{CO}$  sur un catalyseur à faible teneur Pd( $0,64\%$  pds)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  par FT-IR et TPR. L'adsorption seule de  $\text{CO}$  sur le catalyseur pré-réduit conduit à la formation de bandes d'absorption à  $1656$ ,  $1430$ ,  $1228 \text{ cm}^{-1}$  et à  $2078$ ,  $1902 \text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $1430 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence d'ions « libres »  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>102</sup>. D'autre part les bandes à  $1656$  et  $1228 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux fréquences d'élongation ( $\nu(\text{C=O})$ ) et de déformation antisymétrique ( $\delta(\text{COO})$ ) d'espèces carbonate ponté. Les bandes observées à  $2078$  et  $1902 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à des espèces  $\text{CO}$  linéaire sur Pd et à des espèces  $\text{CO}$  multicoordiné. Suite à l'adsorption de  $\text{NO}$ , ils observent une bande faible vers  $1228 \text{ cm}^{-1}$  (espèces pontées de type nitrate et/ou nitrite), une bande large vers  $1638 \text{ cm}^{-1}$  qu'ils attribuent à des espèces  $\text{NO}$  ponté sur Pd<sup>85</sup> ou des espèces  $\text{NO}$  coudé sur Pd<sup>93</sup> et enfin une bande intense à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  due à des espèces  $\text{NO}$  linéairement adsorbé sur Pd métallique. La co-adsorption de  $\text{NO}$  et  $\text{CO}$  à température ambiante conduit à la formation des mêmes espèces observées à  $2069$ ,  $1955$ ,  $1726$ ,  $1653$  et  $1430 \text{ cm}^{-1}$ . L'augmentation de la température mène à la formation de deux bandes intenses qui se recouvrent à  $2233$  et  $2249 \text{ cm}^{-1}$  dues à la formation d'espèces isocyanate adsorbé sur des sites Al mais avec des coordinations différentes. Sous conditions transitoires, un minimum de la production de  $\text{N}_2\text{O}$  coïncide en effet avec un maximum en intensité des espèces isocyanate sur la

surface du catalyseur. Ils avancent l'hypothèse que les vitesses de formation de  $N_2O$  et des espèces  $-NCO$  soient liées.

Dulaurent *et al.*<sup>103</sup> ont étudié l'adsorption de  $CO$  à différentes températures (27 - 527°C) sur un catalyseur  $Pd(1,4\% \text{ pds})/Al_2O_3$  par FT-IR. La technique FT-IR aboutit à l'identification d'espèces  $CO$  linéaire adsorbé soit sur un  $Pd^{\delta+}$ , soit sur un  $Pd^0$ <sup>86,91</sup>, alors que les études menées sur monocristaux ont montré que  $CO$  s'adsorbait principalement sous la forme d'espèces pontées. La proportion d'espèces  $CO$  linéaire par rapport aux espèces  $CO$  ponté est fonction de plusieurs paramètres comme par exemple la dispersion du métal. Par exemple, sur des catalyseurs  $Pd/SiO_2$ , le rapport d'intensité des bandes IR dues aux espèces  $CO$  ponté sur celle des bandes IR dues aux espèces  $CO$  linéaire diminue suivant la diminution de la taille des particules ; ce rapport est d'environ 10 pour une dispersion de 0,1 et de seulement 2 pour une dispersion de 1<sup>104</sup>. Suite à l'adsorption de  $CO$  à 27°C sur le catalyseur pré-réduit, des bandes IR sont observées à 2072  $cm^{-1}$  (espèces  $CO$  linéaire adsorbé sur des atomes de  $Pd$ ) et à 1980 et 1942  $cm^{-1}$  (deux espèces  $CO$  ponté adsorbé sur des plans de  $Pd$  différents). A plus haute température d'adsorption (295°C), les intensités de ces bandes diminuent progressivement, accompagné d'un déplacement vers les plus faibles fréquences. La bande due aux espèces linéaires se déplace jusqu'à 2046  $cm^{-1}$  et les deux bandes dues aux espèces pontées ne deviennent qu'une seule bande large centrée à 1920  $cm^{-1}$ . De plus, ils ont montré que la structure des particules de  $Pd$  jouait aussi un rôle dans le rapport d'intensité entre les différentes espèces adsorbées. Un traitement sous hélium à haute température intervient après l'étape de réduction, il sert à supprimer de la surface des espèces hydrogène adsorbé. Cependant si l'hydrogène est présent en surface à température ambiante, il est connu que la chimisorption de  $CO$  mène au remplacement de ces atomes d'hydrogène chimisorbé<sup>105</sup>. Dulaurent *et al.*<sup>103</sup> ont cependant dû envisager que le traitement sous He à haute température pouvait conduire à une contamination de la surface par de faibles traces d'oxygène.

## II.4. Oxyde de palladium

Nous évoquerons dans ce paragraphe le comportement de l'oxyde de palladium, PdO.

### II.4.a. Analyse XPS

Le palladium, comme les autres métaux nobles tels que le rhodium et le platine, supporté sur alumine présenterait des changements de structure en fonction de la teneur en métal. A faibles concentrations les métaux, hautement dispersés, sont décrits par de très petits amas (« clusters »), où l'essentiel des atomes de métal supporté peut être considéré comme des atomes de surface. A concentrations élevées, de grosses particules se forment et avec des caractéristiques de poudres de métaux non supportés. Suivant la concentration métallique, le nombre d'atomes dans la masse qui restent inaccessibles à la phase gaz augmentent. De plus il est à noter que le palladium tend à s'agglomérer sous hydrogène et à se redisperser sous oxygène.

Otto *et al.*<sup>106</sup> ont identifié deux types d'oxyde de palladium supporté sur  $\gamma$ -alumine par XPS en fonction de la teneur en poids de métal. Ces deux entités chimiques différentes peuvent être distinguées par la mesure de leur énergie de liaison associée à une réduction sélective. Les grosses particules oxydées, pour des teneurs en métal supérieures à 0,8% en poids, sont caractérisées par une énergie de liaison attribuée à PdO ( $E_{\text{Pd } 3d_{5/2}} = 336,5 \text{ eV}$ ). Cette forme d'oxyde est réduite en palladium métallique ( $E_{\text{Pd } 3d_{5/2}} = 335,2 \text{ eV}$ ) à température ambiante sous hydrogène, comme on s'y attendrait pour l'oxyde de palladium PdO massif. D'autre part, à faibles teneurs en palladium jusqu'à 0,5% en poids, la majorité du palladium est présente à une énergie de liaison déplacée vers les plus hautes énergies de liaison d'approximativement 1,6 eV, soit une énergie de liaison de 338,1 eV, par rapport à celle observée pour PdO. Cette énergie de liaison plus élevée correspondrait à celle de la présence de PdO<sub>2</sub><sup>107</sup> ou d'espèces Pd<sup>2+</sup> avec des insaturations de coordination. Ce déplacement semble aussi être associé à une interaction métal-support à des concentrations où le palladium est hautement dispersé.

Contrairement à ce qui a été observé pour des teneurs supérieures à 0,5% en poids, ce type de palladium reste essentiellement oxydé quand il est exposé sous hydrogène à température ambiante. De plus la largeur d'un pic semble être en partie due au métal hautement dispersé sur une surface rugueuse d'un matériau isolant. Cette largeur de pic plus importante observée pour le palladium à plus faibles teneurs semblerait refléter l'existence de petits amas de palladium en contact intime avec l'alumine<sup>108</sup>. Enfin il est à noter que l'écart énergétique entre les deux composantes du doublet du Pd 3d ainsi que leur rapport d'intensité ont été fixées respectivement à 5,25 eV et 1,45 (ces valeurs ont été déterminées de façon expérimentale). En outre une moyenne de 2,2 eV pour la largeur à mi-hauteur a été appliquée aux composantes du doublet au cours de la décomposition de pics.

#### II.4.b. Spectroscopie Raman de résonance

PdO présente une structure tétragonale basée sur le groupe de symétrie  $D_{4h}$ <sup>109</sup> avec deux unités moléculaires par maille primitive<sup>110</sup>. Les atomes de palladium sont dans des sites de symétrie de  $D_{2h}$  et les atomes d'oxygène dans des sites  $D_{2d}$ . En se basant sur l'analyse des modes normaux de vibration (Rousseau *et al.*<sup>111</sup>), les sites  $D_{2h}$  donnent lieu à des modes de vibration d'espèces de symétrie  $A_{2u} + B_{2u} + 2 E_u$  et les sites  $D_{2d}$  à  $A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u$ . Par conséquent seulement deux modes sont attendus comme actifs en Raman avec les représentations irréductibles  $B_{1g} + E_g$ . Ils sont dus à un mouvement des atomes d'oxygène, soit parallèle à l'axe c ( $B_{1g}$ ), soit perpendiculaire à celui-ci ( $E_g$ ), représentés dans la Figure III - 5.

Au cours d'une étude par spectroscopie Raman de la préparation de catalyseurs à base de palladium supporté sur  $La_2O_3$  et  $SiO_2$ , Chan et Bell<sup>112</sup> ont, en premier, rapporté le spectre Raman de l'oxyde de palladium, PdO, au cours du traitement de calcination à 500°C du précurseur  $PdCl_2$ . Ils attribuent la raie la plus intense à 648  $cm^{-1}$  à la présence de PdO et les autres raies à bas nombre d'onde à 445 et 278  $cm^{-1}$  à des espèces  $PdO_{x/2}Cl_{2-x}$  et à un résidu de  $PdCl_2$ .

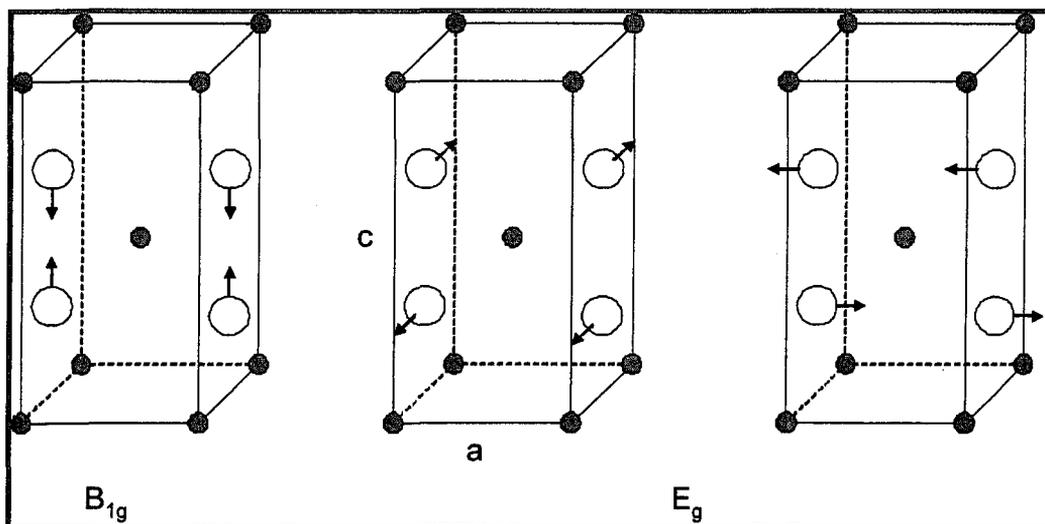


Figure III - 5. Structure cristallographique (a = 3,043 Å et c = 5,3367 Å) et modes actifs en Raman de PdO. Les atomes de palladium (petits cercles) occupent les sites D<sub>2h</sub> et les atomes d'oxygène (grands cercles) occupent les sites D<sub>2d</sub> à l'origine des modes Raman permis.

Il faudra ensuite attendre les travaux de Weber *et al.*<sup>113</sup> sur les oxydes Pd et de Rh, PdO et Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour attribuer les différentes composantes observées. Leur étude portait sur des échantillons de nature différente (films fins et poudres humides ou non). Pour les films oxydés, ils observent la raie la plus intense à 650 cm<sup>-1</sup> et signalent que pour les poudres oxydées, ils ont d'abord observé un effet de fluorescence beaucoup plus marqué et un déplacement de 15 cm<sup>-1</sup> de la raie la plus intense vers les plus bas nombres d'onde. Leur spectre Raman compte au moins sept raies dont la plus intense se situe à 650 cm<sup>-1</sup> et des raies de plus faible intensité à 278, 341, 423, 445, 571 et 723 cm<sup>-1</sup>. Par des mesures de polarisation ils suggèrent que les raies à 650 et 445 cm<sup>-1</sup> sont les deux modes Raman permis. Enfin par des mesures à différentes longueurs d'onde (514,5 ; 488,0 et 457,9 nm), ils montrent qu'il y a bien un effet de résonance du système PdO puisque la raie située à 650 cm<sup>-1</sup> présente une intensité maximale lorsque l'excitatrice à 514,5 nm est utilisée. Cet effet de résonance pourrait être aussi à l'origine des raies supplémentaires observées ; en effet il permettrait l'apparition de raies normalement interdites.

McBride *et al.*<sup>114</sup> ont aussi étudié le phénomène Raman de résonance sur des monocristaux de PdO et ont, par des mesures de polarisation, attribué les espèces de symétries  $B_{1g}$  et  $E_g$  des deux modes Raman permis aux raies situées respectivement à 651 et 445  $\text{cm}^{-1}$ . Des profils de résonance, c'est-à-dire l'intensité d'une raie en fonction de la longueur d'onde de l'excitatrice, de chacune de ces deux raies montrent un effet important de résonance qui conduit à la formation de nombreuses composantes supplémentaires dans le spectre Raman. En appliquant à ces deux profils un modèle<sup>115</sup> de l'« exciton » de diffusion Raman de résonance, ils calculent une énergie moyenne pour les modes  $B_{1g}$  et  $E_g$  de l'« exciton » de 2,42 eV. De plus le rapport des intensités des modes  $B_{1g}$  et  $E_g$  change suivant l'énergie de l'excitatrice. En effet à 632,8 nm, le mode  $E_g$  est à peine observé. Enfin, par des calculs de dynamique de réseau, ils attribuent presque entièrement toutes les raies supplémentaires à une diffusion de deuxième ordre.

Otto *et al.*<sup>116</sup> ont utilisé la spectroscopie Raman pour analyser une série de catalyseurs, sous forme de poudre, à base de Pd (jusqu'à 20% en poids de métal) supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et deux échantillons de catalyseurs monolithiques avec des teneurs en Pd typiques de celles employées dans le contrôle des émissions automobiles. Ils ont choisi de travailler avec un laser  $\text{Ar}^+$  à 514,5 nm afin de profiter de l'effet Raman de résonance. La raie Raman de PdO observée à 651  $\text{cm}^{-1}$  peut être détectée dans les catalyseurs oxydés pour de faibles teneurs, à partir de 0,2% en poids de métal. La profondeur d'échantillon mesuré au cours de l'analyse Raman à cette longueur d'onde de travail est estimée à 100 Å<sup>114</sup>. Tant que la taille des particules de PdO est inférieure à cette profondeur, le signal Raman peut être considéré comme proportionnel à la concentration. Quand la taille des particules est supérieure à 100 Å (ce qui correspondrait à une teneur supérieure à 2% en poids de palladium), seulement le PdO suffisamment proche de la surface contribuera au signal Raman et ainsi une certaine quantité d'oxyde sera sous estimée. Un phénomène intense de fluorescence est observé sur l'alumine pure réduite. Cet effet disparaît suite à l'addition de palladium (à partir de solutions aqueuses ou de noir de Pd), prouvant que le métal interagit avec l'alumine,

durant le traitement d'oxydation à 600°C, suivi d'une réduction sous hydrogène à 300°C. Ces auteurs présentent la spectroscopie Raman comme l'outil le plus adapté pour une analyse quantitative (dans une gamme de concentrations comprises entre 0,2 et 2,5% en poids de métal) et non destructive de PdO sur  $\gamma$ -alumine, y compris sur les formulations automobiles, compte tenu de certaines restrictions. A faibles teneurs, une partie du palladium peut interagir avec le support et peut ainsi ne pas contribuer au signal associé au PdO cristallin. En particulier, les auteurs mettent en évidence le rôle important de la taille des particules sur l'intensité de la raie Raman principale. L'analyse est en outre appliquée afin d'étudier le frittage mais aussi les cinétiques de réduction/oxydation de manière *in situ*.

Williams *et al.*<sup>117</sup> ont étudié, en combinant la technique SERS (647,1 nm) à des mesures simultanées par spectrométrie de masse (SM), la réactivité des espèces de surface au cours de la réduction catalytique de NO par CO sur Pt et sur Pd. Les surfaces de métaux de transition actives en SERS sont préparées en déposant par électrochimie des films ultraminces de métaux sur des surfaces d'or, préalablement rendues rugueuses, également par électrochimie. Ces surfaces présentent une remarquable activité en SERS, permettant d'obtenir des spectres Raman intenses pour des pressions de réactifs allant jusqu'à  $1,013 \times 10^5$  Pa et des températures pouvant atteindre 400°C. Au cours de l'adsorption de NO ( $1,013 \times 10^5$  Pa) sur Pt, deux états d'adsorption de NO sont détectés à basse température (25 - 200°C) : NO terminal à  $240 \text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation de la liaison Pt-NO) et à  $470 \text{ cm}^{-1}$  (mode de déformation de l'angle Pt-N-O) et NO ponté à  $325 \text{ cm}^{-1}$ . La formation d'azote atomique observé à  $295 \text{ cm}^{-1}$  à plus haute température (250°C) prouve que la dissociation de NO a bien lieu. De façon similaire, des espèces NO ponté sont observées sur Pd à  $310 \text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation Pd<sub>2</sub>-NO) dans les mêmes conditions opératoires et la dissociation est détectée par la présence à  $285 \text{ cm}^{-1}$  d'azote atomique et à 450 et  $665 \text{ cm}^{-1}$  de la formation d'oxyde de surface. De plus, à 25°C, une raie, observée à  $570 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée au mode d'élongation de Pd-O où O est un atome d'oxygène adsorbé. Par contre Williams *et al.* n'ont pas pu observer les modes d'élongation N-O correspondant aux espèces NO terminal ( $1660 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) et NO

ponté ( $1400 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) sur aucun des deux métaux. L'adsorption de CO à  $25^\circ\text{C}$  sur Pt mène à la formation d'espèces CO terminal observées à  $470 \text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation Pt-CO) et à  $2080 \text{ cm}^{-1}$  (mode d'élongation C-O) et des espèces CO ponté à  $380$  et  $1890 \text{ cm}^{-1}$ . De même sur Pd, les espèces CO terminal sont observées à  $470$  et  $2060 \text{ cm}^{-1}$  (modes d'élongation des liaisons Pd-CO et C-O) et les espèces CO ponté à  $360$  et  $1960 \text{ cm}^{-1}$ . La co-adsorption des réactifs sur Pt conduit à une surface dominée à la fois par des espèces NO et CO ( $470$  et  $2080 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que sur Pd, les molécules NO s'adsorbent préférentiellement. A noter que l'adsorption de NO et la co-adsorption de NO et CO sur Pt mènent à la formation de raies à  $2250$  et  $2180 \text{ cm}^{-1}$ , qui n'existent pas sur Pd et qui sont attribuées, respectivement, à des espèces isocyanate, des espèces cyanure (-CN) et/ou des anions d'isocyanate, qui se seraient formées suite à la réaction entre NO ou ses produits de dissociation et les impuretés superficielles existantes sous forme d'espèces carbonate. Des mesures simultanées par SERS et SM ont été prises au cours de la réaction d'un mélange équimolaire à une pression totale de  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  sur les deux métaux.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  sont formés au cours de la réaction sur Pt et le début de la détection des produits formés est corrélé, respectivement, avec l'atténuation des raies dues aux espèces CO et NO adsorbés sur métal. Par contre,  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$  sont les seuls produits détectés sur Pd, avec l'atténuation des oxygènes de surface suggérant alors que la dissociation de NO serait l'étape limitante à haute température ( $300^\circ\text{C}$ ). L'ensemble des attributions des raies SERS observées sont résumées dans le Tableau III - 2 :

	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions faites par Williams <i>et al.</i>
Pt	240	Mode d'élongation de la liaison Pt-NO
	470	Mode de déformation de l'angle Pt-N-O
	325	Mode d'élongation de la liaison $(\text{Pt})_2\text{-NO}$ où NO espèce pontée
	295	Mode d'élongation de la liaison Pt-N où N espèce atomique
	470	Mode d'élongation de la liaison Pt-CO
	2080	Mode d'élongation de la liaison PtC-O
	380	Mode d'élongation de la liaison $(\text{Pt})_2\text{-CO}$
	1960	Mode d'élongation de la liaison $(\text{Pt})_2\text{C-O}$

Pd	310	Mode d'élongation de la liaison $(Pd)_2-NO$ où NO espèce pontée
	285	Mode d'élongation de la liaison Pd-N où N espèce atomique
	450	} Modes de l'oxyde de palladium de surface
	665	
	570	
	570	Mode d'élongation de la liaison Pd-O où O espèce atomique
	470	Mode d'élongation de la liaison Pd-CO
	2060	Mode d'élongation de la liaison PdC-O
	360	Mode d'élongation de la liaison $(Pd)_2-CO$
	1960	Mode d'élongation de la liaison $(Pd)_2C-O$

Tableau III - 2. Attributions des raies SERS observées lors de la réaction  $CO+NO$  sur Pt et Pd<sup>117</sup>.

Une étude *in situ* récente menée par spectroscopie Raman (244 nm, UV) par Uy *et al.*<sup>118</sup> a enfin pu mettre en évidence des atomes d'oxygène adsorbé sur platine sur des catalyseurs supportés sur alumine, sous conditions réactionnelles. Ils observent une raie large à  $571\text{ cm}^{-1}$  qui est en accord avec des résultats menés sur monocristaux par HREELS.

Une attention toute particulière doit être portée sur l'effet de la taille des particules de métal au cours de son oxydation. Pour des particules de petite taille, la plupart des atomes de métal sont des atomes de surface, alors aucune distinction claire ne peut être faite entre une particule qui serait complètement oxydée et une particule dont la surface serait recouverte d'atomes d'oxygène. Une ambiguïté similaire entre une fine couche d'oxyde de surface et une couche d'atomes d'oxygène existe aussi pour les particules plus grandes.

## CONCLUSION

Nous avons vu, dans ce chapitre, que de nombreuses études ont été menées sur les métaux nobles et en particulier sur le palladium, dont seule une partie qui nous a semblé essentielle, a été résumée. Les divergences rencontrées dans la littérature peuvent être d'origines diverses. Elles sont dues en particulier au type de palladium utilisé (monocristal, poudre, film, oxyde), à la morphologie et aux caractéristiques de surface (type de faces exposées, présence de défauts et d'impuretés), aux conditions expérimentales (vide, température, composition de la phase gaz) et aux techniques de caractérisation.

Nous avons tout d'abord examiné la réactivité et la caractérisation d'espèces adsorbées, suite à l'adsorption de CO puis celle de NO et enfin à la réaction NO+CO, sur des surfaces modèles de monocristaux grâce aux techniques de la science des surfaces. Il est alors tentant d'appliquer les différentes conclusions, observées à l'échelle atomique, aux catalyseurs utilisés en pratique, notamment aux particules de métaux supportés. Mais là encore, il faut cependant rester prudent en raison des différentes caractéristiques superficielles et des conditions expérimentales.

Par spectroscopie IR, différents types d'adsorption pour NO et CO ont pu être mis en avant, mais il existe encore des divergences quant aux attributions exactes. Par des études *in situ*, il a été possible d'évaluer la réactivité des différentes espèces observées et de proposer, voire de valider, des étapes de mécanismes réactionnels proposés pour la réaction NO+CO.

Cependant cette technique vibrationnelle ne permet pas de caractériser directement l'évolution de la phase active, révélée dans les bas nombres d'onde des spectres, en raison d'une absorption intense du support dans cette région spectrale. Ainsi la diffusion Raman, voire mieux la spectroscopie Raman de résonance, semble être la technique vibrationnelle la plus adaptée, en complément de caractérisations par XPS, pour suivre les changements de structure de la phase active ainsi que la caractérisation d'espèces moléculaires adsorbées. La spectroscopie Raman n'a été que peu employée en raison de la faible sensibilité des systèmes Pd/support en dehors de tout effet de résonance.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> J. Káspár, R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, H. Bradshaw, C. Norman, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 83.
- <sup>2</sup> P. Granger, L. Delannoy, L. Leclercq, G. Leclercq, *J. Catal.* 177 (1998) 147.
- <sup>3</sup> P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B : Environ.* 13 (1997) 175.
- <sup>4</sup> G. Vesser, M. Ziauddin, L.D. Schmidt, *Catal. Today* 47 (1999) 219.
- <sup>5</sup> R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes, *Catal. Today* 47 (1999) 229.
- <sup>6</sup> M. Aryafar, F. Zaera, *Catal. Lett.* 48 (1997) 173.
- <sup>7</sup> P. Paulis, L.M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B : Environ.* 26 (2000) 37.
- <sup>8</sup> R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 809.
- <sup>9</sup> J.C. Summers, D.R. Monzoe, *IEC Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 23.
- <sup>10</sup> V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Appl. Catal. B : Environ.* 16 (1998) L101.
- <sup>11</sup> M. Shelef, K. Otto, N.C. Otto, *Adv. Catal.* 27 (1978) 311.
- <sup>12</sup> R.W. McCabe, R.K. Hsman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 355.
- <sup>13</sup> J.C. Summers, W.B. Williamson, in : J.N. Armor (Ed.), *Environmental Catalysis, ACS Symposium Series 552, ACS, Washington, DC (1994) 94.*
- <sup>14</sup> M. Härkönen, M. Kivioja, P. Lappi, P. Mannila, T. Maunula, T. Slotte, *SAE Tech. Pap. Ser.* 940935 (1994) 303.
- <sup>15</sup> M. Shelef, G.W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433.
- <sup>16</sup> B.E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
- <sup>17</sup> H.S. Taylor, *J. Phys. Chem.* 30 (1926) 145.
- <sup>18</sup> G.A. Somorjai, "Introduction to surface chemistry and catalysis", Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc. (1994).
- <sup>19</sup> K. Nakamoto, "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds", 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York (1970).
- <sup>20</sup> T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* 28 (1979) 1.
- <sup>21</sup> G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- <sup>22</sup> H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 58 (1974) 116.
- <sup>23</sup> J. Küppers, H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2 (1974) 225.*
- <sup>24</sup> T. Gustafsson, E.W. Plummer, D.E. Eastman, J.L. Freeouf, *Solid State Commun.* 17 (1977) 391.
- <sup>25</sup> D.R. Loyd, C.M. Quinn, N.V. Richardson, *Solid State Commun.* 20 (1976) 49.
- <sup>26</sup> H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 43 (1974) 462.
- <sup>27</sup> A.M. Bradshaw, F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* 72 (1978) 513.
- <sup>28</sup> R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M.A. Van Hove, P.A. Thiel, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 88 (1979) L59.
- <sup>29</sup> R.L. Park, H.H. Madden, *Surf. Sci.* 11 (1968) 188.
- <sup>30</sup> J.C. Tracy, P.W. Palmberg, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 4852.

- <sup>31</sup> G. Ertl, J. Koch, *Z. Phys. Chem.* 69 (1970) 323.
- <sup>32</sup> R.D. Ramsier, K.-W. Lee, J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* 322 (1995) 243.
- <sup>33</sup> I. Nakamura, T. Fujitani, H. Hamada, *Surf. Sci.* 514 (2002) 409.
- <sup>34</sup> S.W. Jorgensen, N.D.S. Canning, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 179 (1987) 322.
- <sup>35</sup> S. Sugai, H. Watanabe, T. Kioka, H. Miki, K. Kawasaki, *Surf. Sci.* 259 (1991) 109.
- <sup>36</sup> R. Raval, M.A. Harrison, S. Haq, D.A. King, *Surf. Sci.* 294 (1993) 10.
- <sup>37</sup> R.G. Sharpe, M. Bowker, *Surf. Sci.* 360 (1996) 21.
- <sup>38</sup> J.M. Gohndrone, Y.O Park, R.I Masel, *J. Catal.* 95 (1985) 244.
- <sup>39</sup> J.M. Gohndrone, R.I Masel, *Surf. Sci.* 209 (1989) 44.
- <sup>40</sup> M.E. Bartram, B.E. Koel, E.A. Carter, *Surf. Sci.* 219 (1989) 467.
- <sup>41</sup> V.K. Agrawal, M. Trenary, *Surf. Sci.* 259 (1991) 116.
- <sup>42</sup> M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, K. Miyake, H. Shigekawa, H. Kato, H. Okuyama, M. Kawai, *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 101.
- <sup>43</sup> J.S. Villarrubia, W. Ho, *J. Phys. Chem.* 87 (1987) 750.
- <sup>44</sup> M. Bowker, Q. Guo, R.W. Joyner, *Surf. Sci.* 257 (1991) 33.
- <sup>45</sup> G. Comelli, V.R. Dhanak, N. Pangher, G. Paolucci, M. Kiskinova, R. Rosei, *Surf. Sci.* 317 (1994) 117.
- <sup>46</sup> A. Siokou, R.M. Van Hardeveld, J.W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 110.
- <sup>47</sup> S. Lizzit, A. Baraldi, D. Cocco, G. Comelli, G. Paolucci, R. Rosei, M. Kiskinova, *Surf. Sci.* 410 (1998) 228.
- <sup>48</sup> J. Gu, Y.Y. Yeo, L. Mao, D.A. King, *Surf. Sci.* 464 (2000) 68.
- <sup>49</sup> R.D. Ramsier, Q. Gao, H. Neergaard Waltenburg, K-W. Lee, O.W. Nooij, L. Lefferts, J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* 320 (1994) 209.
- <sup>50</sup> R.D. Ramsier, Q. Gao, H. Neergaard Waltenburg, J.T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 6837.
- <sup>51</sup> M. Bertolo, K. Jacobi, *Surf. Sci.* 226 (1990) 207.
- <sup>52</sup> D.T. Wickham, B.A. Banse, B.E. Koel, *Surf. Sci.* 243 (1991) 83.
- <sup>53</sup> C. Nyberg, P. Uvdal, *Surf. Sci.* 204 (1988) 517.
- <sup>54</sup> C. Nyberg, P. Uvdal, *Surf. Sci.* 256 (1991) 42.
- <sup>55</sup> S. Sugai, H. Watanabe, H. Miki, T. Kioka, K. Kawasaki, *Vacuum* 41 (1990) 90.
- <sup>56</sup> H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 65 (1977) 235.
- <sup>57</sup> P.W. Davies, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 110 (1981) 227.
- <sup>58</sup> K. Irokawa, S. Ito, T. Kioka, H. Miki, *Surf. Sci.* 433-435 (1999) 297.
- <sup>59</sup> X. Xu, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 24 (1994) 31.
- <sup>60</sup> H. Cordatos, T. Bunluesin, R.J. Gorte, *Surf. Sci.* 323 (1995) 219.
- <sup>61</sup> D. Loffreda, F. Delbecq, D. Simon, P. Sautet, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8101.
- <sup>62</sup> W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13298.
- <sup>63</sup> K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457.
- <sup>64</sup> D.R. Rainer, S.M. Vesecky, M. Koranne, W.S. Oh, D.W. Goodman, *J. Catal.* 167 (1997) 234.

- <sup>65</sup> M. Hirsimäki, S. Suhonen, J. Pere, M. Valden, M. Pessa, *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 187.
- <sup>66</sup> L. Piccolo, C.R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* 162 (2000) 670.
- <sup>67</sup> L. Piccolo, C.R. Henry, *J. Mol. Catal. A* 167 (2001) 181.
- <sup>68</sup> D.R. Rainer, M. Koranne, S.M. Vesecky, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10769.
- <sup>69</sup> M. Ikai, K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7031.
- <sup>70</sup> B. Hammer, *J. Catal.* 199 (2001) 171.
- <sup>71</sup> X.Xu, P. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9242.
- <sup>72</sup> A. Ortega, F.M. Hoffmann, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 119 (1982) 79.
- <sup>73</sup> J. Szanyi, W.K. Kuhn, D.W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 1969.
- <sup>74</sup> P. Chen, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 297 (1993) L93.
- <sup>75</sup> W.K. Kuhn, J. Szanyi, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 274 (1992) L611.
- <sup>76</sup> R. Raval, G. Blyholder, S. Haq, D.A. King, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) SB165-SB169.
- <sup>77</sup> E. Ozensoy, C. Hess, D.W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8524.
- <sup>78</sup> G. Herzberg in : *Infrared and Raman spectra*, Van Nostrand, New York, 1945, 278.
- <sup>79</sup> F. Bottomley, J.R. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 9092.
- <sup>80</sup> S. Haq, A. Hodgson, *Surf. Sci.* 463 (2000) 1.
- <sup>81</sup> Y. Ohno, K. Kimura, M. Bi, T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8221.
- <sup>82</sup> J. Lin, H.Y. Chen, L. Chen, K.L. Tan, H.C. Zeng, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) 307.
- <sup>83</sup> G. Rupprechter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4621.
- <sup>84</sup> S.H. Oh, C.C. Eickel, *J. Catal.* 128 (1991) 526.
- <sup>85</sup> T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, *J. Catal.* 155 (1995) 303.
- <sup>86</sup> M. Valden, R.L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimäki, A. Lahti, M. Härkönen, *J. Catal.* 161 (1996) 614.
- <sup>87</sup> A. Erdöhelyi, M. Pásztor, F. Solymosi, *J. Catal.* 98 (1986) 166.
- <sup>88</sup> I. Marchese, M.R. Boccuti, S. Coluccia, S. Lavagnino, A. Zecchina, L. Bonnevitto, M. Che, in "Structure and reactivity of surfaces" (C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa Eds), Elsevier, Amsterdam, (1989) 653.
- <sup>89</sup> H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.* 43 (1976) 131.
- <sup>90</sup> R.F. Hicks, H. Qi, A. Kooh, I.B. Fischel, *J. Catal.* 124 (1990) 488.
- <sup>91</sup> K.I. Choi, M.A. Vannice, *J. Catal.* 127 (1991) 465.
- <sup>92</sup> K. Alumsaiteer, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 184 (1999) 189.
- <sup>93</sup> K. Alumsaiteer, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 180 (1998) 161.
- <sup>94</sup> C.M. Grill, R.D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 878.
- <sup>95</sup> S. Moriki, Y. Inoue, E. Miyazaki, I. Yasumori, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 171.
- <sup>96</sup> D.K. Paul, B.W. Smith, C.D. Marten, J. Burchett, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 167 (2001) 67.
- <sup>97</sup> D.K. Paul, S.D. Worley, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8956.
- <sup>98</sup> D.K. Paul, S.D. Worley, N.W. Hoffman, D.H. Ash, J. Gautney, *Surf. Sci.* 223 (1989) 509.

- <sup>99</sup> D.K. Paul, S.D. Worley, N.W. Hoffman, D.H. Ash, J. Gautney, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 559.
- <sup>100</sup> D.K. Paul, C.D. Marten, *Langmuir* 14 (1998) 3820.
- <sup>101</sup> A.M. Sica, C.E. Gigola, *Appl. Catal. A : Gen.* 6204 (2002) 1.
- <sup>102</sup> A.A. Davydov, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides", Wiley, New York, 1990, Chapitre 1, 38.
- <sup>103</sup> O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *J. Catal.* 188 (1999) 237.
- <sup>104</sup> L.L. Sheu, Z. Karpinski, W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4890.
- <sup>105</sup> M.A. Vannice, S.Y. Wang, S.H. Moon, *J. Catal.* 71 (1981) 152.
- <sup>106</sup> K. Otto, L.P. Haack, J.E. de Vries, *Appl. Catal. B : Environ.* 1 (1992) 1.
- <sup>107</sup> K.S. Kim, A.F. Gossman, N. Winograd, *Anal. Chem.* 46 (1975) 197.
- <sup>108</sup> R. Usmen, R.W. McCabe, L.P. Haack, G.W. Graham, J. Hepburn, W.L. Watkins, *J. Catal.* 134 (1992) 702.
- <sup>109</sup> A.L. Agudo, F.J. Gil, J.M. Calleja, V. Fernandez, *J. Raman Spectrosc.* 11 (1981) 454.
- <sup>110</sup> R.W.G. Wyckoff, "Crystal structures", 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 1, Interscience, New York (1964) 139.
- <sup>111</sup> D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253.
- <sup>112</sup> S.S. Chan, A.T. Bell, *J. Catal.* 89 (1984) 433.
- <sup>113</sup> W.H. Weber, R.J. Baird, G.W. Graham, *J. Raman Spectrosc.* 19 (1988) 239.
- <sup>114</sup> J.R. McBride, K.C. Hass, W.H. Weber, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5016.
- <sup>115</sup> A.K. Ganguly, J.L. Birman, *Phys. Rev.* 162 (1967) 806.
- <sup>116</sup> K. Otto, C.P. Hubbard, W.H. Weber, G.W. Graham, *Appl. Catal. B : Environ.* 1 (1992) 317.
- <sup>117</sup> C.T. Williams, A.A. Tolia, H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J. Catal.* 163 (1996) 63.
- <sup>118</sup> D. Uy, A.E. O'Neill, W.H. Weber, *Appl. Catal. B : Environ.* 35 (2002) 219.

CHAPITRE IV

CATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM :  
REACTIVITE EN PRESENCE DE NO ET NO+CO

**CHAPITRE IV. CATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM :**

**REACTIVITE EN PRESENCE DE NO ET NO+CO ..... 77**

<b>I. <u>ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X</u></b> .....	<b>79</b>
I.1. <u>Adsorption de NO à température ambiante - Influence de la pression partielle</u> .....	<b>79</b>
I.1.a. Palladium massique .....	<b>79</b>
I.1.b. Palladium supporté sur alumine .....	<b>83</b>
10% en poids de métal .....	<b>84</b>
1% en poids de métal .....	<b>85</b>
I.2. <u>Décomposition de NO sur Pd(1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	<b>86</b>
I.2.a. Résultats.....	<b>86</b>
I.2.b. En résumé .....	<b>88</b>
I.3. <u>Réaction CO+NO en montée de température</u> .....	<b>89</b>
I.3.a. Palladium massique .....	<b>89</b>
I.3.b. Palladium supporté sur alumine .....	<b>91</b>
10% en poids de métal.....	<b>91</b>
1% en poids de métal .....	<b>92</b>
I.3.c. En résumé.....	<b>94</b>
I.4. <u>Discussion</u> .....	<b>95</b>
<b>II. <u>ETUDE <i>IN SITU</i> PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN TRANSMISSION</u></b> .....	<b>101</b>
II.1. <u>Introduction</u> .....	<b>101</b>
II.1.a. Espèces de type nitrate, nitrite et carbonate.....	<b>101</b>
II.1.b. Espèces nitrosyle et carbonyle adsorbés sur métal .....	<b>105</b>
II.2. <u>Adsorption de NO en montée de température</u> .....	<b>109</b>
II.2.a. Pd(1% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>109</b>
II.2.b. Pd(10% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>114</b>

II.3.	<u>Réaction CO+NO en montée de température.....</u>	<u>118</u>
II.3.a.	Pd(1% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	119
II.3.b.	Pd(10% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	120
II.4.	<u>Discussion.....</u>	<u>122</u>
III.	<u>ETUDE IN SITU PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE RESONANCE .....</u>	<u>125</u>
III.1.	<u>L'oxyde de palladium.....</u>	<u>125</u>
III.1.a.	Effet Raman de résonance.....	125
III.1.b.	Spectre de référence de PdO .....	126
III.1.c.	Effet de la température en mode statique .....	130
III.2.	<u>Palladium massique.....</u>	<u>133</u>
III.2.a.	Exposition sous NO de PdO massique pré-réduit en montée de température.....	133
III.2.b.	Exposition sous NO sur noir de Pd pré-réduit en montée de température.....	139
III.2.c.	Exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO sur palladium massique pré-réduit en montée de température .....	143
III.3.	<u>Palladium supporté sur alumine.....</u>	<u>146</u>
III.3.a.	Exposition sous flux de NO sur alumine après traitement réducteur en montée de température.....	147
III.3.b.	Exposition sous flux de NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température.....	148
III.3.c.	Expositions successives sous flux de NO puis CO sur Pd1 pré-réduit en montée de température .....	151
III.3.d.	Exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température .....	154
III.4.	<u>Discussion .....</u>	<u>156</u>
	<u>CONCLUSION.....</u>	<u>159</u>
	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>161</u>

## **CHAPITRE IV. CATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM :** **REACTIVITE EN PRESENCE DE NO ET NO+CO**

En dépit de leur simplicité, les mécanismes de transformation des oxydes d'azote proposés dans la littérature<sup>1,2</sup> permettent aujourd'hui d'expliquer correctement les performances des catalyseurs trois voies dans les conditions stœchiométriques. L'étape clé est généralement la dissociation de NO adsorbé, plutôt facilitée sur Rh, Pt et Pd étant intrinsèquement moins actifs<sup>1,3,4</sup>. Aujourd'hui, le fonctionnement des catalyseurs de post-combustion est bien optimisé pour des mélanges stœchiométriques. Par contre, leur efficacité est limitée au cours du démarrage à froid ou après une longue période de fonctionnement. Dans ces conditions, la formation de N<sub>2</sub>O intervient. N<sub>2</sub>O est reconnu pour être un gaz à effet de serre, par conséquent, les performances des catalyseurs doivent être améliorées de façon à éviter la formation initiale de N<sub>2</sub>O ou faciliter sa réduction ultérieure à basse température.

L'objectif principal de cette étude est d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels, cette étape étant un pré-requis pour améliorer les performances des catalyseurs de combustion automobile, notamment au cours du démarrage à froid. En pratique, il s'agit d'identifier les espèces adsorbées au cours de réactions de post-combustion automobile par différentes techniques d'analyse. Outre les méthodes classiques de spectroscopie vibrationnelle, principalement l'infrarouge, nous avons mis en œuvre d'autres méthodes, telles que les spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X et Raman. Ces deux techniques sont typiquement utilisées pour la caractérisation des solides. Cependant, dans certaines conditions d'analyse, leur couplage avec un micro-réacteur permet d'accéder à des informations relatives à la nature des espèces adsorbées. Ensuite, nous avons tenté d'identifier, en fonction de leur stabilité, celles pouvant être des intermédiaires réactionnels ou être à l'origine d'effets inhibiteurs.

Nous avons sélectionné des catalyseurs commerciaux à base de palladium : un catalyseur massif et deux catalyseurs supportés sur alumine avec différentes teneurs en poids de palladium. Notre étude s'est essentiellement axée sur l'adsorption de NO à température ambiante, sa décomposition catalytique et enfin sa réduction par CO.

Ce chapitre IV est constitué de quatre parties où seront présentés successivement les résultats obtenus par chacune des trois techniques spectroscopiques : d'abord la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie infrarouge (IR) en transmission et enfin la diffusion Raman.

Le spectromètre XPS utilisé (présenté dans le chapitre II) comprend un micro-réacteur situé dans la chambre de préparation directement couplée à la chambre d'analyse. Cette particularité technique permet de transférer l'échantillon après traitement dans le réacteur à pression atmosphérique vers la chambre d'analyse, sans re-exposition à l'air ambiant. Cependant l'XPS étant une technique d'analyse de surface, il faut rester prudent au fait que l'analyse ait lieu sous ultraviolette, ce qui ne correspond pas aux conditions usuelles de fonctionnement d'un pot catalytique. Cette technique de spectroscopie atomique nous permet de caractériser les éléments (en particulier le palladium et l'azote), ainsi que leur état et environnement chimiques par la mesure des déplacements chimiques des niveaux de cœur<sup>5,6</sup>, et de suivre leurs évolutions.

Contrairement à l'XPS, les spectroscopies vibrationnelles Raman et IR apportent des informations à l'échelle moléculaire et permettent de caractériser le système catalytique dans des conditions plus proches de celles de fonctionnement du catalyseur grâce à l'utilisation de cellules. La mise en œuvre d'une cellule, directement adaptable sous le micro-spectromètre Raman nous a permis de suivre, de façon *in situ*, l'évolution de la surface catalytique soumise à différentes températures et atmosphères réactionnelles. La diffusion Raman permet de sonder, plus particulièrement, le domaine des bas nombres d'onde et par conséquent, de caractériser la nature de la phase active, de suivre son évolution et surtout de détecter les modes de vibration des liaisons métal-adsorbat. Elle permet également, comme l'IR, d'identifier les entités moléculaires adsorbées. Malgré ces avantages, cette technique a été moins développée que l'IR en

catalyse, en raison d'un phénomène de fluorescence qui masque alors le signal Raman et de sa faible sensibilité. Cependant, en choisissant judicieusement la longueur d'onde de la raie excitatrice, on observe une exaltation des raies correspondant aux modes de vibration du système PdO par un effet Raman de résonance. La spectroscopie *in situ* IR a été largement utilisée pour la caractérisation et l'identification des espèces réactives adsorbées sur de nombreuses surfaces catalytiques. Cependant, en raison de la forte absorption du support, cette technique ne permet pas d'accéder au domaine des bas nombres d'onde ( $\leq 1200 \text{ cm}^{-1}$ ). De plus, contrairement à la diffusion Raman, la forte absorption de l'eau et/ou des réactifs ou produits dans la phase gaz interfèrent avec le signal IR.

Finalement, dans la quatrième partie, nous établirons, au regard de l'ensemble des données obtenues par spectroscopies vibrationnelles, une comparaison entre la nature différente de l'information recueillie par chacune de ces deux techniques.

## **I. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X**

### **I.1. Adsorption de NO à température ambiante - Influence de la pression partielle**

#### **I.1.a. Palladium massif**

Il faut d'abord noter que sur le palladium massif, les photopics O 1s et Pd 3p<sub>3/2</sub> se recouvrent partiellement. Ils ne pourront donc pas être pris en compte pour suivre l'évolution respective de l'oxygène et du palladium. Le palladium sera donc caractérisé par le doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub>.

La Figure IV - 1 représente les évolutions du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur le noir de Pd après exposition sous un flux de NO dilué dans l'hélium à température ambiante, les pressions partielles de NO ( $P_{\text{NO}}$ ) étant comprises entre 0,5 et 5 kPa.

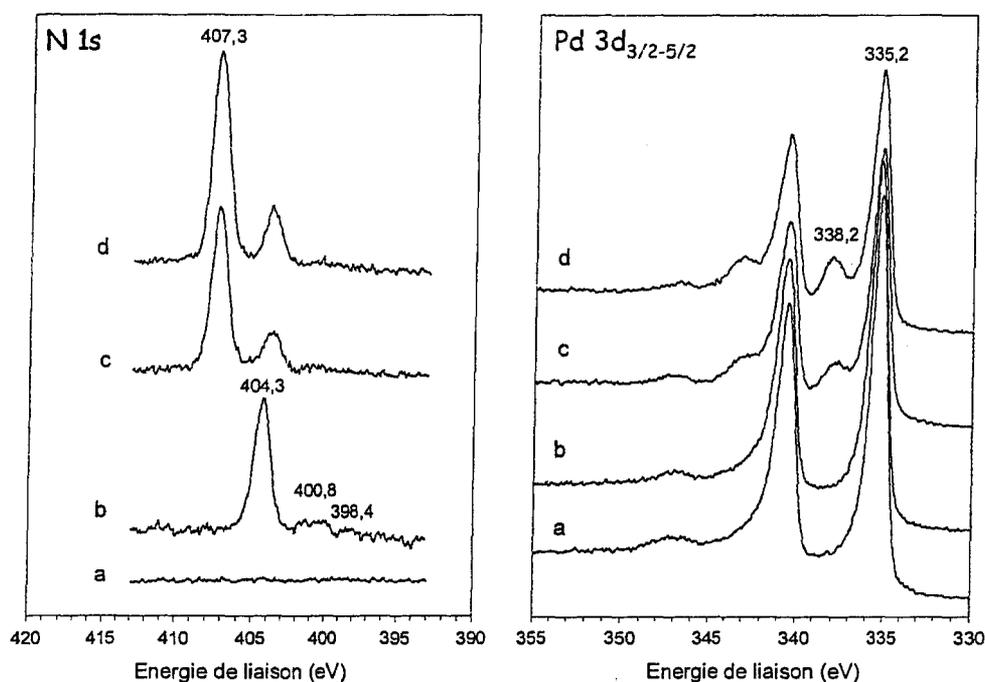


Figure IV - 1. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur noir de Pd : (a) après traitement de réduction sous H<sub>2</sub> (500°C, 2h) suivi d'une exposition sous flux NO/He (25°C, 1h) sous différentes pressions partielles de NO, P<sub>NO</sub> = (b) 0,5 kPa, (c) 1,2 kPa et (d) 5,0 kPa.

Suite au traitement préalable sous H<sub>2</sub> à 500°C pendant 2h (spectre a), les composantes du doublet, Pd 3d<sub>3/2</sub> et Pd 3d<sub>5/2</sub>, sont observées respectivement à 340,5 et 335,2 eV. Ces observations sont caractéristiques de l'élément Pd dans un état métallique<sup>5,7,8,9</sup>. Pour simplifier la présentation des résultats et les discussions ultérieures, seule l'énergie de liaison (E<sub>i</sub>) de la composante principale du doublet Pd 3d<sub>5/2</sub> sera présentée dans la suite de ce chapitre.

Les spectres a et b, enregistrés après réduction sous hydrogène et exposition sous une pression partielle de NO égale à 0,5 kPa, présentent une allure semblable. Lorsque la pression partielle de NO augmente (spectres c et d), une nouvelle contribution apparaît à 338,2 eV, qui s'intensifie lorsque P<sub>NO</sub> est ajustée à 5 kPa. Cette nouvelle composante, située à une valeur d'énergie de liaison plus élevée, indique la présence en surface de palladium sous une forme oxydée.

En ce qui concerne la région de l'azote, aucune contribution n'est observée après le traitement préalable sous H<sub>2</sub> (spectre a). L'exposition sous un flux de NO, avec P<sub>NO</sub>

égale à 0,5 kPa, mène à la formation de trois composantes à 404,3 ; 400,8 et 398,4 eV (spectre b) indiquant l'existence de différentes entités azotées stabilisées sous différents environnements chimiques. L'augmentation progressive de  $P_{NO}$  jusqu'à 5 kPa (spectres c et d) conduit à l'atténuation du photopic à 404,3 eV en faveur d'une nouvelle contribution majoritaire à 407,3 eV, indiquant la présence d'une nouvelle espèce d'azote présentant un degré d'oxydation plus élevé. Les composantes observées initialement à 400,8 et 398,4 eV s'atténuent également mais sont difficilement discernables, en particulier celle à 398,4 eV.

Lors de l'adsorption de NO à température ambiante, nous pouvons envisager différentes entités susceptibles de s'adsorber à la surface du palladium métallique, contenant l'élément azote et sous un degré d'oxydation différent, dont les structures limites sont formellement : nitrure  $N^{3-}$  (-III),  $N_2$  et N atomique (0), NO (+II), nitrite  $NO_2^-$  (+III), nitrate  $NO_3^-$  (+V). Les quatre valeurs d'énergie de liaison relevées dans la région de l'azote correspondent à d'importants déplacements chimiques variant de 398,4 à 407,3 eV, signifiant qu'il existe au moins quatre espèces d'azote différentes à la surface, de différents degrés d'oxydation ou environnements chimiques. En se basant sur les données rencontrées dans la littérature pour des composés de référence<sup>10</sup> tels que les nitrate et nitrite de sodium ( $NaNO_3$  et  $NaNO_2$ ) dont les énergies de liaison du niveau N 1s sont rapportées respectivement à 407,3 et 403,8 eV, nous pouvons attribuer les deux composantes, observées au cours de notre étude à 407,3 et 404,3 eV, à respectivement des espèces de type nitrate et de type nitrite. Par commodité, ces espèces seront appelées nitrate et nitrite. Pour envisager la formation de telles espèces à partir de NO, il faut identifier une source en atomes d'oxygène. En l'absence de molécules  $O_2$  dans la phase gaz, les atomes d'O ne peuvent provenir que de la dissociation de NO. Nous pouvons alors envisager l'observation, à des valeurs d'énergie de liaison plus faibles, des espèces NO moléculairement adsorbé ( $NO_{ads}$ ) et des espèces N atomique adsorbé ( $N_{ads}$ ), résultant de la dissociation de NO. A partir de ces considérations, la composante de faible intensité observée à 400,8 eV peut être due à la présence d'espèces  $NO_{ads}$  se dissociant en  $O_{ads}$  et  $N_{ads}$ , la contribution de cette dernière est observée, à plus faible

énergie de liaison, à 398,4 eV. Ces tentatives d'attribution au regard des déplacements chimiques semblent en accord avec la littérature et permettraient ainsi d'exclure la formation de nitrure superficiel. Ces attributions seront discutées plus en détail dans le paragraphe I.4.

Parallèlement nous avons étudié le comportement d'un palladium massif commercialisé chez Degussa-Merck (pureté  $\geq 99,9\%$ ) après une oxydation à haute température sous  $O_2$ . Pour cela nous avons traité sous air à  $450^\circ C$  pendant 3h ce catalyseur massif pré-réduit sous  $H_2$  à  $500^\circ C$  pendant 2h. Les évolutions du doublet Pd 3d sont représentées sur la Figure IV - 2.

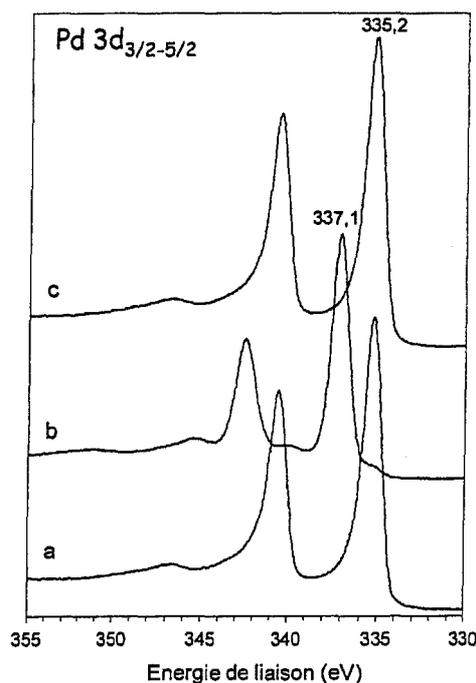


Figure IV - 2. Evolution du doublet Pd 3d du Pd massif : (a) après traitement de réduction sous  $H_2$  ( $500^\circ C$ , 2h), (b) après traitement d'oxydation sous air ( $450^\circ C$ , 3h) et (c) après traitement de réduction sous  $H_2$  ( $500^\circ C$ , 2h).

Après traitement préalable sous hydrogène à  $500^\circ C$  pendant 2h (spectre a), le palladium présente alors les caractéristiques d'un palladium métallique ( $E_I Pd 3d_{5/2} = 335,2 eV$ ). Suite au traitement sous air à  $450^\circ C$  pendant 3h (spectre b), la composante principale du doublet Pd  $3d_{5/2}$  s'est déplacée vers les plus hautes énergies de liaison pour atteindre

une valeur de 337,1 eV. Une nouvelle réduction sous H<sub>2</sub> (500°C - 2h) conduit à la restauration du palladium dans un état métallique ( $E_{\text{Pd } 3d_{5/2}} = 335,2 \text{ eV}$ ).

Cette nouvelle composante observée dans le doublet Pd 3d à 337,1 eV correspond à la formation d'espèces Pd<sup>δ+</sup> en interaction forte avec l'oxygène. En effet, cette valeur d'énergie de liaison est comprise entre celles rapportées pour PdO (de 336,1 eV<sup>10</sup> à 336,8 eV<sup>7</sup>) et celle pour PdO<sub>2</sub> à 337,7 eV<sup>10</sup>.

Nous avons vu précédemment que l'adsorption de NO à température ambiante conduisait dans la région de l'azote, outre à la formation d'espèces nitrate et nitrite, à la présence d'espèces NO<sub>ads</sub> se dissociant en O<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub> et dans la région du palladium, à la formation d'espèces Pd<sup>δ+</sup> à 338,2 eV. Cette valeur d'énergie de liaison est supérieure et ne correspond pas à celle observée pour des espèces Pd<sup>δ+</sup> en interaction seule avec l'oxygène. De plus, l'intensité de la nouvelle contribution à 338,2 eV dans le doublet du Pd 3d, indiquant la formation d'espèces Pd<sup>δ+</sup>, augmente simultanément avec celles des photopics à 407,3 et/ou 404,3 eV dans la région de l'azote, correspondant respectivement à des espèces nitrate et nitrite. Cette observation suggère la formation d'espèces nitrate et/ou nitrite en interaction avec le palladium et semble en accord avec la littérature<sup>11</sup> ( $E_{\text{Pd } 3d_{5/2}} = 338,2 \text{ eV}$  pour un composé référence de nitrate de palladium).

### **I.1.b. Palladium supporté sur alumine**

Il est à noter que sur les deux catalyseurs supportés sur alumine, il a fallu neutraliser l'effet de charge dû aux propriétés isolantes de l'alumine puis corriger les valeurs d'énergies de liaison obtenues en prenant comme référence l'énergie de liaison du niveau Al 2p dans l'alumine à 74,6 eV.

Dans la région N 1s, la présence de Mo (Mo 3p<sub>1/2-3/2</sub> compris entre 397 et 414 eV) sous forme de trace perturbe le fond spectral. De plus, les énergies de liaison du doublet Mo 3p et son intensité varient également en fonction des atmosphères et températures réactionnelles.

10% en poids de métal

La Figure IV - 3 représente les évolutions du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur Pd10 après exposition sous un flux NO/He à température ambiante, P<sub>NO</sub> étant comprise entre 0,5 et 5 kPa.

Après la réduction sous H<sub>2</sub> sur Pd10, la composante principale du doublet Pd 3d<sub>5/2</sub>, située à 335,2 eV (spectre a), comme précédemment sur le noir de palladium, est caractéristique de l'élément palladium métallique.

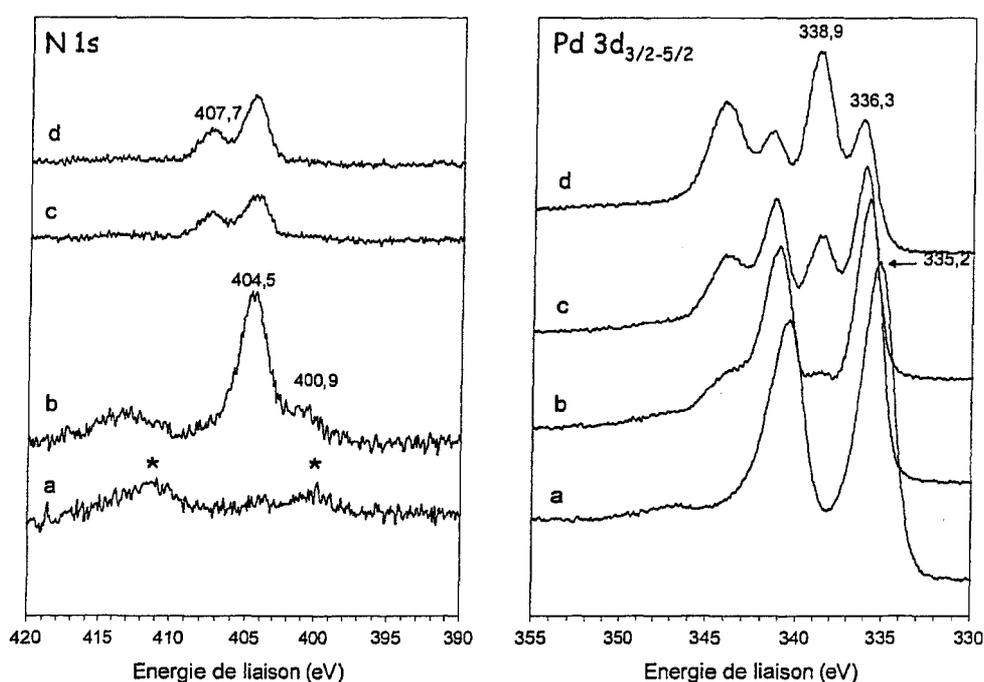


Figure IV - 3. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur Pd10 :  
 (a) après traitement de réduction sous H<sub>2</sub> (500°C, 2h) suivi d'une exposition sous flux NO/He (25°C, 1h) sous différentes pressions partielles de NO, P<sub>NO</sub> = (b) 0,5 kPa, (c) 1,2 kPa et (d) 5,0 kPa.  
 (\* indique la présence du doublet Mo 3p<sub>1/2-3/2</sub> sous forme d'impureté).

Par contre, alors que sous exposition prolongée sous NO le palladium massif conservait essentiellement son caractère métallique, le déplacement progressif de la composante Pd 3d<sub>5/2</sub> du Pd10 vers les plus hautes énergies de liaison (de 335,2 eV jusqu'à 336,3 eV) montre la formation en surface de palladium oxydé vraisemblablement sous la forme PdO<sup>7,9,10</sup>. Parallèlement une composante aux valeurs élevées en énergie de

liaison apparaît à 338,9 eV lorsque la pression de NO est stabilisée à 5 kPa. Contrairement aux observations faites sur le noir de palladium, cette contribution n'est plus directement corrélable au signal détecté à 407,7 eV sur le photopic N 1s. Par ailleurs, la valeur de l'énergie de liaison varie significativement (338,9 eV contre 338,2 eV sur noir de Pd), ce qui pourrait suggérer des composés azotés coordonnés différemment sur le palladium lorsqu'il est dispersé sur alumine, les particules de Pd étant plus petites que sur le noir de Pd. Alternativement, certaines espèces azotées pourraient interagir directement avec l'alumine dans le cas de Pd10.

Suite à l'exposition au flux de NO (spectre b), nous observons la formation en premier lieu d'espèces nitrite (404,5 eV) et la présence d'espèces  $\text{NO}_{\text{ads}}$  (400,9 eV) en quantité faible. Puis avec l'augmentation de la pression partielle en NO, les espèces nitrate se forment à 407,7 eV mais de manière moins importante que précédemment sur le noir de palladium.

#### 1% en poids de métal

De même, la Figure IV - 4 représente les évolutions du photopic N 1s et du doublet Pd  $3d_{3/2-5/2}$  sur Pd1 après exposition sous un flux NO/He à température ambiante, la pression partielle de NO,  $P_{\text{NO}}$ , étant comprise entre 0,5 et 5 kPa.

Les mêmes tendances observées précédemment sur Pd10 sont obtenues sur Pd1, à savoir une oxydation superficielle importante du palladium. Dans la région du doublet Pd 3d, la composante Pd  $3d_{5/2}$  se déplace de 334,9 eV (après traitement de réduction) vers les plus hautes énergies de liaison pour atteindre 336,0 eV pour  $P_{\text{NO}} = 5$  kPa et l'autre contribution oxyde est observée à 338,5 eV. Dans le même temps, dans la région N 1s, nous observons la formation d'espèces nitrite et nitrate. Cependant il faut remarquer ici la formation de manière importante de la contribution centrée à 399,3 eV à faible pression partielle de NO, précédemment observée sur le noir de Pd en plus faible proportion. Toutefois, notons que dans ce domaine d'énergie préexistait un signal après

réduction sous H<sub>2</sub> entraînant vraisemblablement une surestimation du signal observé après exposition sous NO.

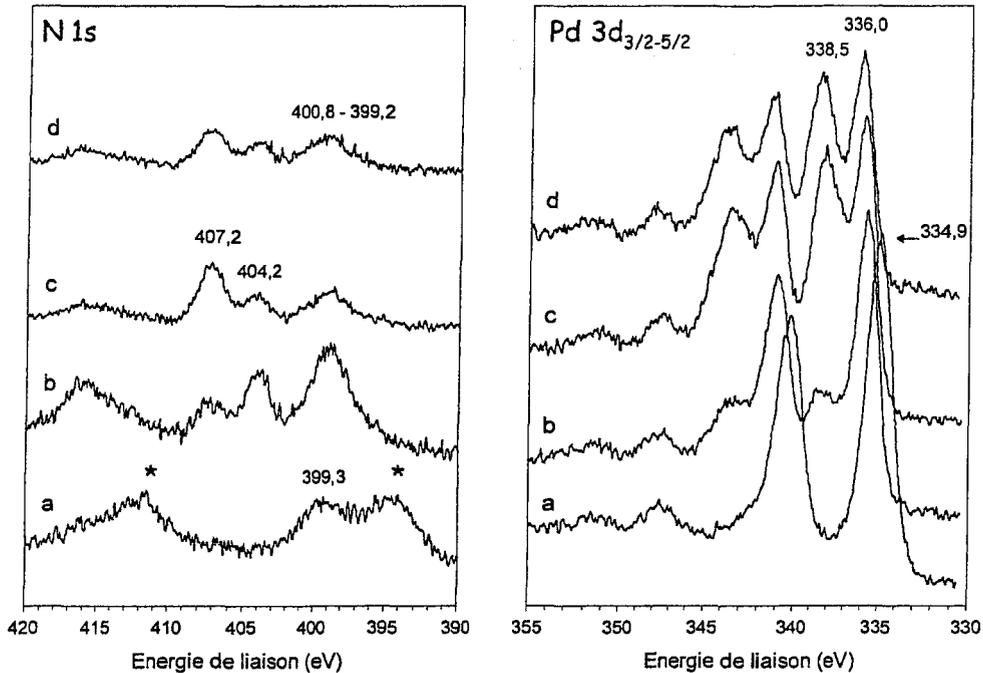


Figure IV - 4. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur Pd1 :  
 (a) après traitement de réduction sous H<sub>2</sub> (500°C, 2h) suivi d'une exposition sous flux NO/He (25°C, 1h) sous différentes pressions partielles de NO,  
 P<sub>NO</sub> = (b) 0,5 kPa, (c) 1,2 kPa et (d) 5,0 kPa.  
 (\* indique la présence du doublet Mo 3p<sub>1/2-3/2</sub> sous forme d'impureté).

## I.2. Décomposition de NO sur Pd(1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### I.2.a. Résultats

Nous avons étudié l'influence de la température sur les caractéristiques spectrales enregistrées sur Pd1 exposé sous NO (P<sub>NO</sub> = 5 kPa). Les photopics N 1s et Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sont reportés sur la Figure IV - 5.

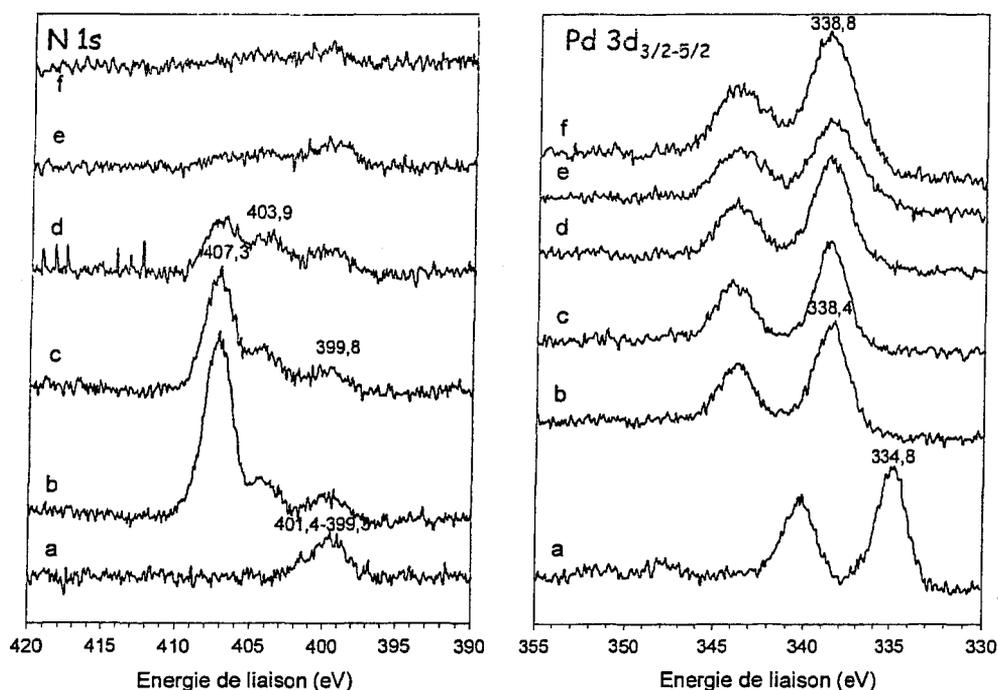


Figure IV - 5. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur Pd1 :  
 (a) après traitement de réduction sous H<sub>2</sub> (500°C, 2h) suivi d'une exposition sous flux NO/He (P<sub>NO</sub> = 5,0 kPa, 1h) à différentes températures de réaction : (b) 25°C, (c) 50°C, (d) 100°C, (e) 200°C et (f) 300°C.

Le spectre N 1s enregistré après le traitement réducteur sous H<sub>2</sub> (spectre a) présente deux signaux à 401,4 et 399,3 eV. L'énergie de liaison du niveau Pd 3d<sub>5/2</sub> à 334,8 eV caractérise le palladium à l'état métallique (spectre a).

Les spectres b de la Figure IV - 5 enregistrés après avoir soumis le catalyseur Pd1 à une pression partielle de NO égale à 5 kPa à température ambiante présentent des allures différentes de celles observées sur les spectres d de la Figure IV - 4. En effet, le photopic à 336,0 eV n'est plus observé. Parallèlement on observe sur le photopic N 1s une contribution à 407,3 eV beaucoup plus intense et la composante à 403,9 eV apparaît également. Ces observations suggèrent une formation plus rapide de palladium oxydé et d'espèces nitrate et nitrite en surface qui pourrait être due à un mauvais contrôle de la température de l'échantillon lors de son transfert de la chambre de catalyse à la chambre d'analyse sous ultravide.

Lorsque la température atteint 100°C, l'intensité du photopic N 1s s'atténue. Sa disparition à 200°C témoigne d'une décomposition et/ou désorption de ces espèces azotées.

Dans le même temps, nous remarquons que le palladium, dès 25°C, n'existe que sous une forme oxydée de palladium ( $E_i \text{ Pd } 3d_{5/2} = 338,4 \text{ eV}$ ). Au-delà de 200°C, correspondant à la disparition totale des composantes à 407,3 et 403,9 eV, attribuées à la formation d'espèces nitrate et nitrite, l'énergie de liaison de la composante Pd  $3d_{5/2}$  se déplace vers les plus hautes énergies de liaison pour atteindre la valeur de 338,8 eV. Cette valeur d'énergie de liaison est alors caractéristique d'une nouvelle forme oxydée de Pd, différente de celles observées précédemment pour PdO et pour Pd<sup>6+</sup> lié à des espèces nitrite et/ou nitrate.

### **I.2.b. En résumé**

L'adsorption de NO à température ambiante sur des catalyseurs à base de palladium massique et supporté conduit à la formation en surface d'espèces azotées adsorbées de différentes natures : des espèces ioniques et/ou moléculaires nitrate et nitrite, NO<sub>ads</sub> et atomiques N<sub>ads</sub>. Alors que le palladium massique conserve, même à pression partielle de NO élevée, un aspect essentiellement métallique, les catalyseurs à base de palladium supportés sur alumine sont oxydés superficiellement à température ambiante, la formation d'oxyde de palladium, PdO, étant observable. Les résultats suggèrent l'existence d'interactions entre les espèces nitrate et/ou nitrite et les particules de palladium plus particulièrement dans le cas du palladium massique. Cette corrélation est moins marquée pour les catalyseurs supportés, la formation d'espèces nitrate et nitrite en interaction avec l'alumine pouvant intervenir. Cette hypothèse semble confirmée lors de l'étude de la décomposition de NO à haute température. La disparition du photopic N 1s associé aux espèces nitrate et nitrite ne s'accompagne pas de la disparition de la composante à 338,5 eV. Par contre, on observe un déplacement vers 338,8 eV après disparition des espèces nitrate et nitrite. Cette valeur d'énergie de liaison ne correspond pas à celles couramment observées pour l'oxyde de palladium PdO (de 336,1

$eV^{10}$  à  $336,8 eV^7$ ) et pour  $PdO_2$  à  $337,7 eV^{10}$ . Nous pouvons alors supposer que les petites particules ont été totalement et fortement oxydées d'une part par la dissociation de NO activée par la montée en température et d'autre part par la décomposition thermique de ces espèces nitrite et nitrate.

### **I.3. Réaction CO+NO en montée de température**

Après avoir étudié l'évolution de surface de ces catalyseurs suite à l'adsorption de NO à température ambiante en fonction de sa pression partielle, nous avons suivi pour les mêmes catalyseurs pré-réduits les évolutions du doublet Pd 3d et du photopic N 1s après la réaction entre CO et NO en fonction de la température de réaction. La gamme de température étudiée comprise entre 25 et  $300^\circ C$  correspond sensiblement à un domaine de conversion variant de 0 à 100%<sup>12</sup>, plus particulièrement pour Pd10 et Pd1. Dans le cas du catalyseur noir de Pd, la conversion complète de NO intervient à plus haute température ( $\sim 400^\circ C$ ).

Tous les catalyseurs présentent un photopic C 1s large et complexe, même après traitement sous hydrogène. Par conséquent les évolutions de cet élément ne pourront pas être discutées par la suite pour expliquer l'interaction de CO avec la phase active.

#### **I.3.a. Palladium massique**

La Figure IV - 6 représente les évolutions du photopic N 1s et du doublet Pd  $3d_{3/2-5/2}$  sur le noir de Pd après 30 minutes de réaction dans les conditions stœchiométriques ( $P_{CO} = P_{NO} = 0,5 \text{ kPa}$ ) à différentes températures de réaction entre 25 et  $300^\circ C$ .

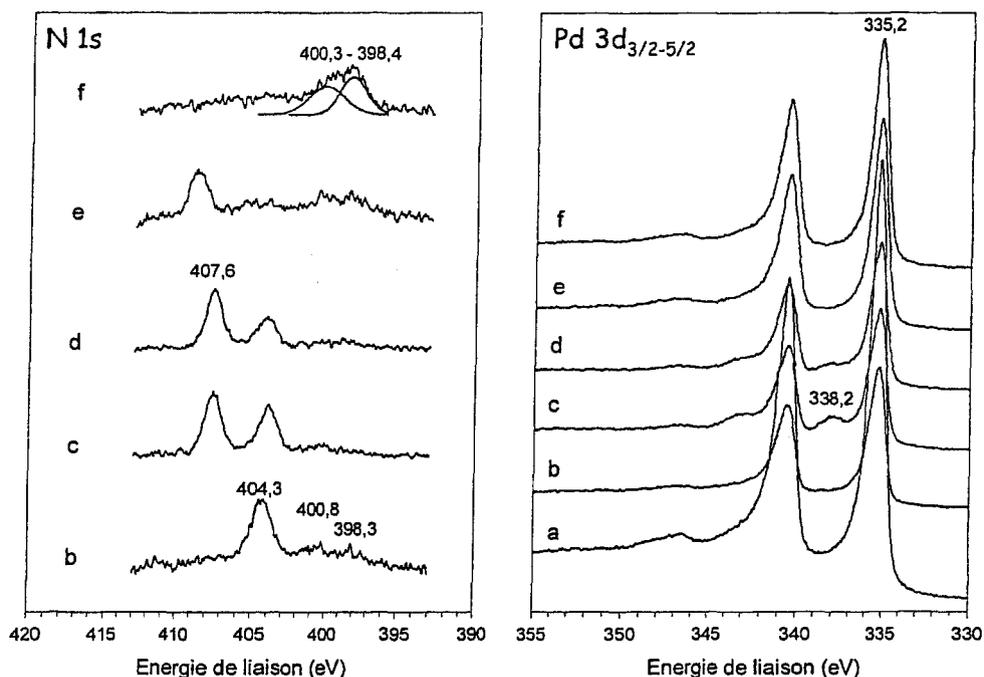


Figure IV - 6. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur noir de Pd : (a) après traitement de réduction sous H<sub>2</sub> (500°C, 2h) suivi d'une exposition sous flux d'un mélange stœchiométrique CO+NO/He (P<sub>CO</sub> = P<sub>NO</sub> = 0,5 kPa, 30min) à différentes températures de réaction : (b) 25°C, (c) 50°C, (d) 100°C, (e) 200°C et (f) 300°C.

Dès exposition au mélange stœchiométrique CO+NO à 25°C sur le noir de palladium pré-réduit (spectres b), nous observons, dans la région N 1s, la formation d'espèces nitrite à 404,3 eV et d'espèces NO<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub> à 400,8 et 398,3 eV, difficilement discernables mais néanmoins présentes. Le photopic Pd 3d présente les caractéristiques du Pd métal, comme précédemment au cours de l'exposition sous flux NO/He (P<sub>NO</sub> = 0,5 kPa). La présence de CO dans le flux réactionnel ne semble pas avoir d'influence à température ambiante.

Dès 50°C, les espèces nitrate se forment, signalées par l'apparition d'un signal à 407,6 eV (spectre c). Suivant la montée en température, les espèces nitrite et nitrate existent en surface mais disparaissent totalement pour une température de réaction de 300°C. A cette température, les contributions relatives aux espèces moléculaires NO<sub>ads</sub> et atomiques N<sub>ads</sub> apparaissent distinctement.

En ce qui concerne le doublet du Pd 3d, la contribution oxyde, à 338,2 eV, se superpose au signal caractéristique du Pd métal (spectre c). Cette valeur d'énergie de liaison est la

même que celle observée précédemment au cours de l'adsorption de NO ( $P_{NO} = 5$  kPa) à température ambiante. L'intensité de cette composante tend tout d'abord à diminuer pour une température de réaction de  $100^{\circ}C$  et disparaît au-delà de  $200^{\circ}C$ . Pour une température de réaction de  $300^{\circ}C$ , le palladium a entièrement recouvert son état métallique initial.

### I.3.b. Palladium supporté sur alumine

#### 10% en poids de métal

La Figure IV - 7 représente les évolutions du photopic N 1s et du doublet Pd  $3d_{3/2-5/2}$  sur Pd10 après 30 minutes de réaction dans les conditions stœchiométriques à différentes températures de réaction entre  $25$  et  $300^{\circ}C$ .

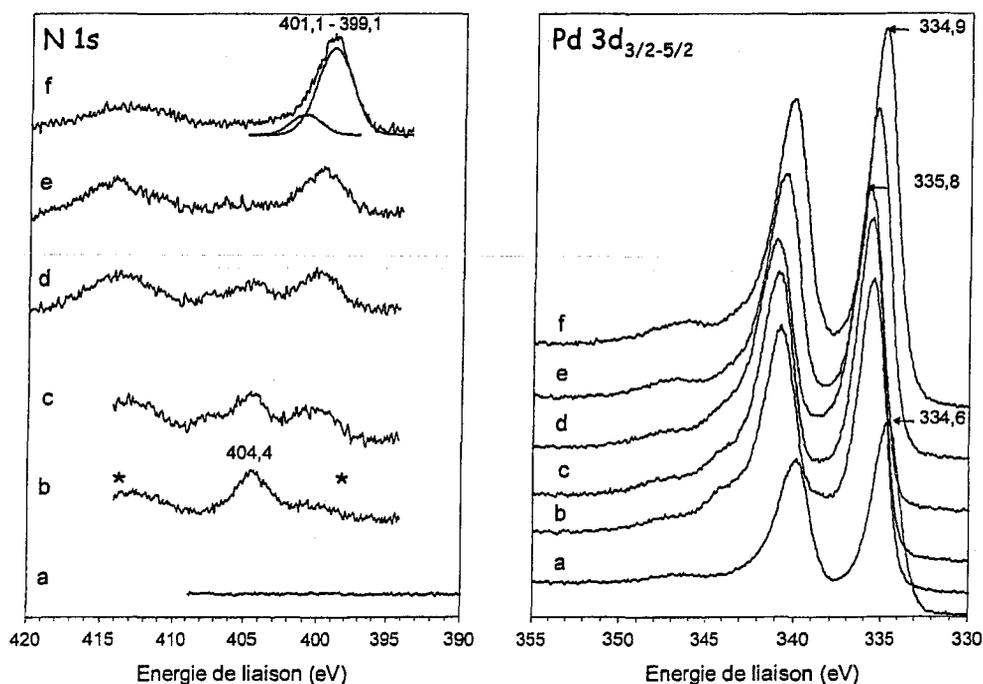


Figure IV - 7. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd  $3d_{3/2-5/2}$  sur Pd10 :  
 (a) après traitement de réduction sous  $H_2$  ( $500^{\circ}C$ , 2h) suivi d'une exposition sous flux d'un mélange stœchiométrique CO+NO/He ( $P_{CO} = P_{NO} = 0,5$  kPa, 30min) à différentes températures de réaction : (b)  $25^{\circ}C$ , (c)  $50^{\circ}C$ , (d)  $100^{\circ}C$ , (e)  $200^{\circ}C$  et (f)  $300^{\circ}C$   
 (\* indique la présence du doublet Mo  $3p_{1/2-3/2}$  sous forme d'impureté).

Dans la région N 1s, la réaction CO+NO sur Pd10 en fonction de la température de réaction mène à la formation dès 25°C d'espèces nitrite à 404,4 eV, d'espèces NO<sub>ads</sub> à 401,0 eV et N<sub>ads</sub> à 399,4 eV puis à 50°C d'espèces nitrate (d'intensité très faible). Les signaux relatifs aux espèces nitrate et nitrite s'atténuent progressivement pour disparaître totalement à une température de réaction de 300°C. Dans ces conditions de température, le spectre est caractérisé par un signal intense qui peut être décomposé en deux contributions à 401,1 et 399,1 eV. Seules les espèces NO<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub> subsistent, cependant nous ne pouvons pas exclure la contribution du photopic Mo 3p<sub>3/2</sub>.

En ce qui concerne le doublet Pd 3d, nous avons vu que sous NO seul, le palladium s'oxydait en surface (déplacement de la composante Pd 3d<sub>5/2</sub> à 336,3 eV et développement d'une nouvelle contribution à 338,9 eV caractérisant la présence d'une forme de palladium en interaction avec les espèces nitrate). En présence d'un réducteur tel que CO dans le mélange réactionnel, le comportement du palladium diffère, le signal à 338,9 eV n'étant pas observé. Dès 25°C, nous observons un déplacement de la composante principale Pd 3d<sub>5/2</sub> vers les plus hautes énergies de liaison pour atteindre une valeur de 335,8 eV pour une température de réaction de 100°C. Au-delà de cette température, la composante tend à revenir vers les plus basses énergies de liaison pour atteindre une valeur de 334,9 eV pour une température de réaction de 300°C, sans toutefois atteindre sa valeur initiale de 334,6 eV, suite au pré-traitement de réduction. L'absence de signal à 338,9 eV coïncide avec la très faible contribution vers 407 eV sur le photopic N 1s attribué à la présence d'espèces nitrate en interaction avec le palladium.

#### 1% en poids de métal

La Figure IV - 8 représente les évolutions du photopic N 1s et du doublet Pd 3d<sub>3/2-5/2</sub> sur Pd1 après 30 minutes de réaction dans les conditions stœchiométriques à différentes températures de réaction entre 25 et 300°C.

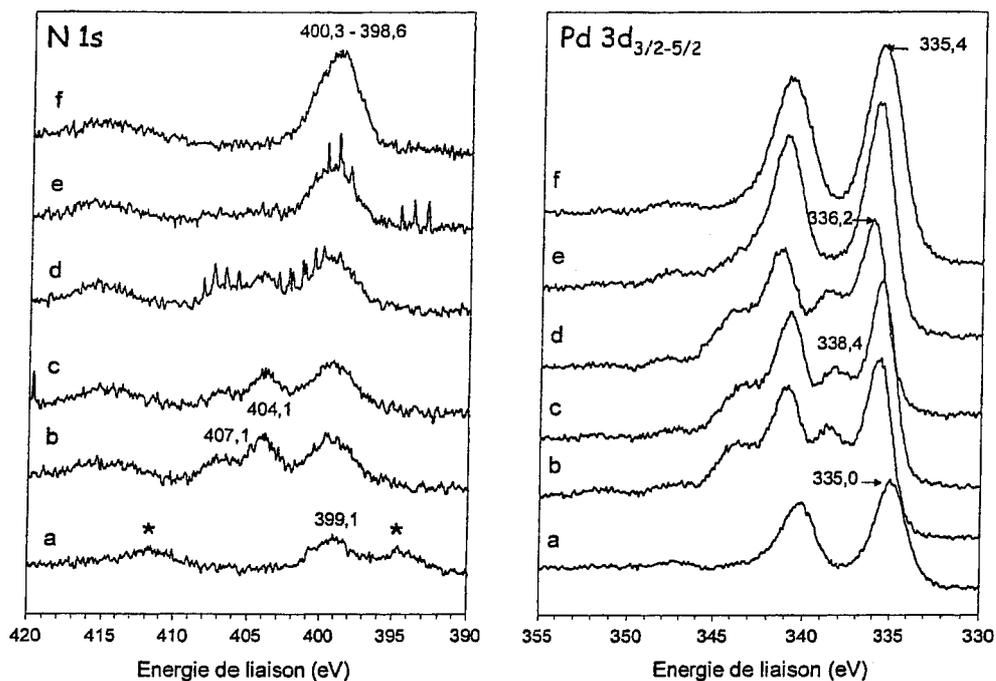


Figure IV - 8. Evolution du photopic N 1s et du doublet Pd  $3d_{3/2-5/2}$  sur Pd1 :  
 (a) après traitement de réduction sous  $H_2$  ( $500^\circ C$ , 2h) suivi d'une exposition sous flux d'un mélange stœchiométrique CO+NO/He ( $P_{CO} = P_{NO} = 0,5$  kPa, 30min) à différentes températures de réaction : (b)  $25^\circ C$ , (c)  $50^\circ C$ , (d)  $100^\circ C$ , (e)  $200^\circ C$  et (f)  $300^\circ C$   
 (\* indique la présence du doublet Mo  $3p_{1/2-3/2}$  sous forme d'impureté).

La comparaison des expériences menées dans les mêmes conditions de température en présence (Figure IV - 8), et en absence de CO (Figure IV - 5), permet de dégager les remarques suivantes. Après traitement réducteur, les spectres XPS présentent les mêmes caractéristiques, le palladium est réduit et une contribution sur le photopic N 1s apparaît entre 398 et 401 eV. L'allure du photopic Pd 3d diffère à  $25^\circ C$ . En effet, la composante à 338,4 eV est la seule forme de palladium présente en l'absence de CO alors qu'elle est accompagnée d'une contribution majoritaire à 335,6 eV en présence de CO. L'ensemble de ces résultats montre une oxydation importante de la surface de palladium à température ambiante, également en présence de CO. Cependant celui-ci influence différemment l'environnement chimique des espèces palladium. La formation d'espèces nitrate semble défavorisée en présence de CO. Cette hypothèse est en accord avec l'intensité plus faible de la contribution à 407 eV par rapport à celle à 404 eV, qui caractérise des espèces nitrite, contrairement à ce qui est observé sans CO dans la phase gaz. Une augmentation de la température à  $100^\circ C$  s'accompagne d'un déplacement

de la composante majoritaire Pd 3d<sub>5/2</sub> vers 336,2 eV correspondant à la formation de PdO. Au-delà de cette température, le photopic N 1s suit les mêmes évolutions que celles observées en absence de CO, avec la disparition des signaux à 404 et 407 eV. On observe néanmoins des signaux à 400 et 398 eV beaucoup plus intenses. Parallèlement, la composante à 338,4 eV sur le photopic Pd 3d disparaît et le doublet est déplacé vers les plus basses énergies de liaison, témoignant d'une restauration du caractère métallique du palladium, en accord avec les observations faites sur Pd10 et noir de Pd.

Dans la région N 1s, les mêmes observations que précédemment sur Pd10 et sur le noir de Pd, peuvent être faites ; à savoir la formation d'abord d'espèces nitrite puis d'espèces nitrate qui disparaissent totalement pour une température de réaction de 300°C où seules restent en surface des espèces NO<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub>. De même, après le traitement de réduction, nous observons déjà la présence d'un pic large centré à 399,1 eV.

Comme sur Pd10, le palladium tend à s'oxyder suite à l'exposition au mélange réactionnel CO+NO jusqu'à une température de réaction de 100°C puis dès 200°C le palladium tend alors à recouvrer son état métallique initial. En effet ceci est mis en évidence par, dans un premier temps, le déplacement de la composante Pd 3d<sub>5/2</sub> de 335,0 eV (après réduction) vers les plus hautes énergies de liaison pour atteindre 336,2 eV pour une température de réaction de 100°C (spectre d) et de l'apparition d'une nouvelle composante oxyde à 338,4 eV. Puis, dans un deuxième temps, dès 200°C, la contribution oxyde disparaît totalement et la composante principale du doublet se déplace vers les plus basses énergies de liaison pour atteindre 335,4 eV pour une température de réaction de 300°C. Comme précédemment, le palladium ne va pas jusqu'à récupérer son état initial.

### **I.3.c. En résumé**

La réaction CO+NO en montée de température sur des catalyseurs à base de palladium massique et supporté mène à basse température (inférieure ou égale à 100°C) à la formation d'espèces nitrite et nitrate et à haute température (supérieure à 200°C) à la

décomposition et/ou désorption totale de ces espèces en faveur d'espèces moléculaires  $\text{NO}_{\text{ads}}$  et atomiques  $\text{N}_{\text{ads}}$ . Corrélativement le palladium s'oxyde en surface à basse température. Cependant, cette oxydation semble plus limitée en présence de CO dans la phase gaz, plus particulièrement dans le cas du catalyseur Pd10, où la contribution à 338,9 eV, correspondant à la forme de palladium la plus oxydée, n'apparaît pas sur le photopic Pd 3d. De même, en ce qui concerne l'évolution du doublet Pd 3d, au cours d'une montée en température, deux étapes semblent intervenir. Dans un premier temps le palladium tend à s'oxyder jusqu'à une température de 100°C, et à partir de 200°C le palladium tend alors à recouvrer son état métallique initial.

#### **I.4. Discussion**

D'une façon globale, les évolutions des spectres obtenus par XPS sont complexes à expliquer dans la mesure où cinq états chimiques du palladium ont été mis en évidence, ainsi que quatre états de l'azote, suivant les conditions expérimentales dans lesquelles ont été soumis les catalyseurs dans le micro-réacteur. Un autre aspect à prendre en considération est la diversité des catalyseurs étudiés, certains étant supportés et présentant une dispersion en métal beaucoup plus importante que dans le cas du palladium massif. Ce point est sans doute crucial dans l'interprétation des spectres XPS. En effet, les propriétés électroniques peuvent différer selon la taille des particules de palladium<sup>13</sup>. Les valeurs généralement observées pour le palladium massif sous forme métallique avoisinent 335,0 - 335,2 eV, ce qui correspond à la valeur que nous observons. Par contre, un déplacement significatif vers les plus hautes valeurs en énergie de liaison est généralement observé pour les petites particules de palladium. Ce phénomène n'est pas actuellement clairement expliqué. Son origine peut être due à des variations d'énergie de relaxation extra-atomique<sup>14</sup> liées aux petites tailles des particules de Pd métallique supporté. En effet, Otto *et al.*<sup>15</sup> ont relevé, par XPS, des écarts énergétiques positifs au cours de traitement d'oxydation ( $\text{O}_2$ , 600°C, 1h) en fonction de la taille des particules de leurs catalyseurs palladium supporté sur  $\gamma$ -alumine. Les grosses particules oxydées sont caractérisées par une valeur d'énergie de liaison

attribuée à PdO ( $E_i$  Pd  $3d_{5/2}$  = 336,5 eV), tandis que pour les petites particules (teneur en métal  $\leq 0,5\%$  en poids), l'essentiel du palladium est présent avec une valeur d'énergie de liaison déplacée vers les plus hautes énergies d'approximativement 1,6 eV par rapport à celle de PdO. Ces auteurs associent ce déplacement à une interaction métal-support à des teneurs où le palladium est hautement dispersé.

L'obtention d'une énergie de liaison plus faible que celle obtenue sur le catalyseur massique ( $E_i$  Pd  $3d_{5/2}$  = 335,2 eV) après réduction sous hydrogène de Pd10 et Pd1, respectivement, à 334,6 - 335,2 eV et 334,8 - 335,0 eV apparaît surprenant au regard des observations rapportées dans la littérature, la tendance inverse étant généralement observée. La formation d'hydrure  $\beta$  Pd-H au cours de la réduction, qui pourrait être responsable de ce déplacement énergétique négatif, ne semble pas être également une explication satisfaisante, leur formation étant plutôt favorisée sur les catalyseurs massiques. Seule une mauvaise compensation de l'effet de charge sur ces catalyseurs supportés durant l'analyse XPS semble être la seule explication convaincante de ce déplacement négatif de faible amplitude. Ceci est corroboré par des observations dans le même sens pour le photopic O 1s.

Plus intéressants sont les changements observés après exposition sous NO. Le niveau Pd 3d est marqué par l'apparition de deux nouvelles contributions dans les gammes 336,0 - 336,3 eV et 338,2 - 338,9 eV. Un traitement thermique du catalyseur massique sous oxygène de façon à obtenir l'oxyde de palladium, aboutit à l'observation d'une valeur d'énergie de liaison à 337,1 eV, qui ne correspond pas à certaines valeurs observées dans la littérature pour l'oxyde de palladium, PdO ( $E_i$  Pd  $3d_{5/2}$  comprise entre 336,1 et 336,8 eV). Elle se situe dans un domaine d'énergie intermédiaire entre PdO et PdO<sub>2</sub> ( $E_i$  Pd  $3d_{5/2}$  = 337,7 eV). Les contributions à 336,0 - 336,3 eV et à 338,2 - 338,9 eV résultent vraisemblablement de l'interaction entre NO et Pd. D'ailleurs, les évolutions de la composante sur le photopic N 1s à 407,3 - 407,7 eV et de celle Pd  $3d_{5/2}$  à 338,2 - 338,9 eV sont corrélables sur l'ensemble des catalyseurs. Le signal à 407,3 - 407,7 eV a été attribué à des espèces nitrate en interaction avec le métal, qui devient Pd<sup>δ+</sup>. Le déplacement vers les plus hautes énergies de liaison observé à 338,9 eV sur Pd10, moins marqué sur Pd1, pourrait être la conséquence de l'effet inductif électroattracteur des

espèces nitrate, plus marqué lorsque la taille des particules de Pd diminue ou, alternativement, par la contribution des espèces nitrate en interaction avec l'alumine. La corrélation avec le signal à 336,0 - 336,3 eV sur le photopic Pd 3d et le signal à 403,9 - 404,5 eV semble beaucoup moins évidente. La contribution à 336,0 - 336,3 eV pourrait être attribuée à la formation d'espèces palladium en interaction avec les espèces nitrite. Cependant, au regard des valeurs rapportées de la littérature et résumées dans le Tableau IV - 1, la participation de PdO semble plus appropriée. La dernière contribution, observée à 338,8 eV après décomposition des espèces nitrate et nitrite sur Pd1 au cours d'une augmentation de température, ne remet pas en cause les attributions précédentes. Notons que le palladium ne retrouve pas son caractère métallique, la décomposition entraînant la formation d'oxygène fortement lié au palladium. Là encore, la valeur de l'énergie de liaison ne coïncide pas avec celles couramment observées pour PdO et PdO<sub>2</sub>. Notons que ces résultats ont été obtenus sur le catalyseur le plus dispersé, Pd1. Par conséquent, le déplacement vers les plus hautes énergies de liaison pourrait se justifier par une interaction métal-support plus affirmée lorsque la taille des particules décroît. A partir de cette hypothèse, la formation de PdO<sub>2</sub> n'est pas à exclure.

Les contributions à 398,3 - 399,4 et 400,0 - 401,6 eV sont plus difficiles à attribuer. A la lumière des travaux parus dans la littérature (Tableau IV - 1), elles pourraient être associées respectivement à NO et N adsorbés à la surface du palladium. Ainsi les contributions à 398,3 - 399,4 ; 400,0 - 401,6 ; 403,8 - 404,7 et 406,8 - 407,7 eV sont associées à N<sub>ads</sub>, NO<sub>ads</sub>, NO<sub>2 ads</sub> et NO<sub>3 ads</sub>.

L'ensemble de ces attributions permet d'expliquer correctement la formation d'espèces nitrate et nitrite, d'une part par la dissociation de NO pour former des atomes N<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub> puis par étapes successives faisant intervenir les réactions entre NO<sub>ads</sub> et NO<sub>2 ads</sub> avec O<sub>ads</sub>.

$E_i$ (eV)	Conditions d'observation	Attribution	Valeurs (eV) rencontrées dans la littérature
<i>Pd 3d<sub>5/2</sub></i> 334,6 - 335,2	Après réduction sous H <sub>2</sub>	Pd métallique	335,1 <sup>5</sup> 335,4 ± 0,1 <sup>7</sup> 335,3 <sup>8</sup> 335,0 <sup>9</sup>
334,9 - 335,4	Après CO+NO à 300°C sur Pd1 et Pd10	Pd <sup>6+</sup> en interaction avec NO <sub>ads</sub> et N <sub>ads</sub>	
335,8 - 336,3	Après NO ou CO+NO sur noir de Pd, Pd10 et Pd1	Pd <sup>6+</sup> / PdO	336,8 ± 0,1 <sup>7</sup> 336,3 <sup>9</sup> 336,1 <sup>10</sup>
337,1	Après oxydation sur Pd massique	PdO/PdO <sub>2</sub>	337,7 <sup>10</sup>
338,2 - 338,9	Après NO ou CO+NO (excepté sur Pd10)	Pd <sup>6+</sup> lié à des espèces de type nitrite et/ou nitrate	338,2 <sup>11</sup>
338,8	Après NO à 300°C sur Pd1	Pd très oxydé (petites particules ?)	
<i>N 1s</i> 398,3 - 399,4	Après CO+NO sur noir de Pd, Pd10 et Pd1	N <sub>ads</sub> atomique	397,0 <sup>16</sup> 397,8 <sup>17</sup>
400,0 - 401,6	Après NO et CO+NO	NO <sub>ads</sub> moléculaire	400,4 <sup>16</sup> 400,7 <sup>17</sup>
403,8 - 404,7	NO et CO+NO	Espèce de type nitrite (-NO <sub>2</sub> )	403,8 <sup>10</sup>
406,8 - 407,7	Après NO ou CO+NO (excepté sur Pd10)	Espèce de type nitrate (-NO <sub>3</sub> )	407,3 <sup>10</sup>

**Tableau IV - 1. Attributions des environnements chimiques locaux du palladium et de l'azote à partir des énergies de liaison obtenues sur le noir de Pd, Pd10 et Pd1.**

En présence de CO, la formation d'espèces nitrate n'est plus observée de façon significative, ceci pouvant s'expliquer par l'existence d'une réaction compétitive entre CO et O adsorbés. Ainsi, en présence de CO à haute température (300°C), la formation d'espèces nitrate et nitrite n'est pas favorisée, le palladium préservant son caractère métallique en raison d'une élimination des atomes d'oxygène adsorbé. Dans ces conditions, les spectres N 1s enregistrés après réaction CO+NO à 300°C montrent un

signal large entre 398 et 401 eV sur tous les catalyseurs. L'attribution de ce signal à la formation d'espèces  $N_{ads}$  et  $NO_{ads}$  est néanmoins critiquable à cette température. A 300°C, NO se dissocie sur une surface métallique. Les travaux en sciences de surface montrent qu'à température ambiante, NO se dissocie sur les métaux nobles, l'observation d'espèces NO moléculairement adsorbé nécessite de travailler généralement à plus basse température. Dans un article, Rao et Rao<sup>18</sup> rapportent des résultats intéressants sur l'adsorption de  $N_2$  sur différentes surfaces monocristallines. Les résultats qu'ils résumant montrent l'existence de différents états pour l'azote adsorbé (moléculaire ou dissocié) mis en évidence par différentes spectroscopies atomiques entre 397 et 406 eV. Par ailleurs, les variations des taux de recouvrement entraînent des déplacements significatifs des valeurs en énergie de liaison. Bien que nos conditions soient différentes, la présence d'un signal large entre 398 et 401 eV pourrait être uniquement due à la présence d'atomes d'azote adsorbé, les variations en énergie étant induites par une force de liaison métal-azote modifiée en fonction du taux de recouvrement. Dans le cas où la contribution à 400,0 - 401,6 eV serait attribuée à la formation d'espèces  $NO_{ads}$  sur Pd, il faudrait admettre une modification des propriétés d'adsorption du catalyseur au cours du processus d'oxydation et de réduction lors de la montée en température.



Une étude quantitative a également été menée et la Figure IV - 9 présente les variations du rapport d'intensités  $I_{N\ 1s}/I_{Pd\ 3d}$  en fonction, d'une part, de la pression partielle en NO et de l'autre, de la température de réaction CO+NO.

Les valeurs se stabilisent avec l'augmentation de la pression partielle en NO, ce qui indique que la formation d'espèces azotées a lieu essentiellement en surface. Le rapport d'intensités  $I_{N\ 1s}/I_{Pd\ 3d}$  est donc représentatif de l'état de dispersion du palladium à la surface de l'alumine qui diminue suivant l'ordre suivant :  $Pd_1 > Pd_{10} >$  noir de Pd. Cette tendance est en accord avec les mesures de dispersion obtenues par adsorption et microscopie électronique (Chapitre II), les dispersions déduites de ces expériences augmentant selon la séquence suivante.

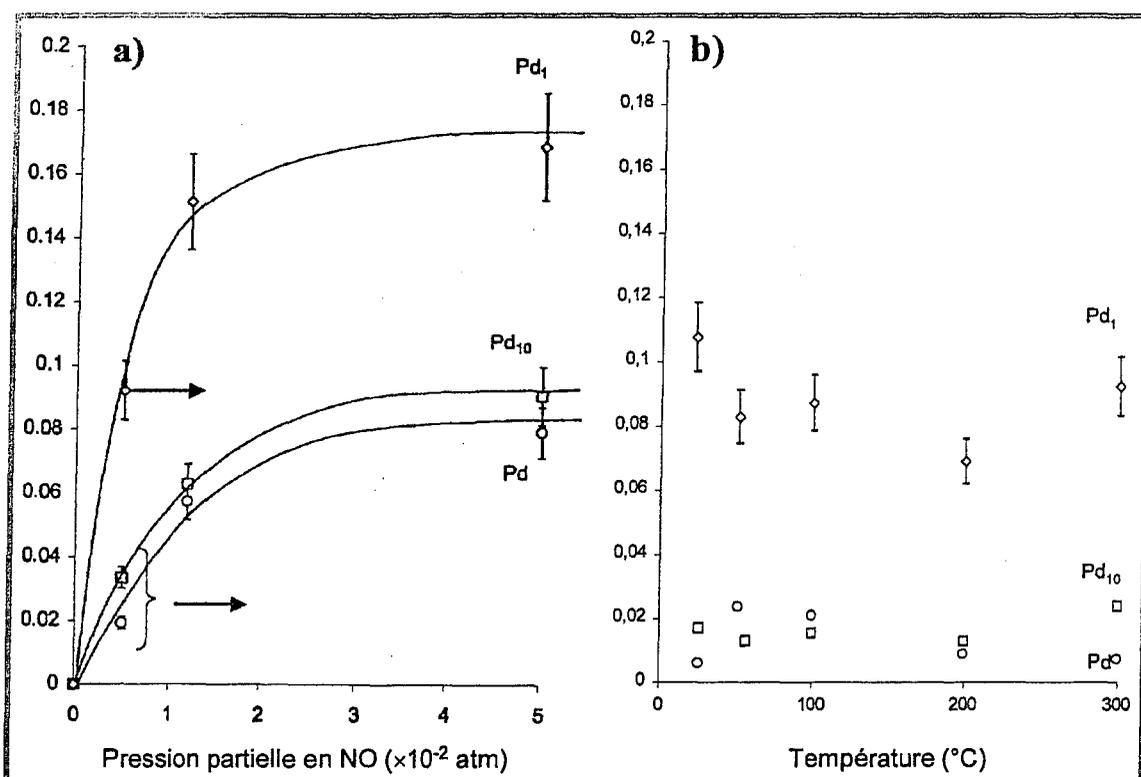


Figure IV - 9. Evolution du rapport d'intensités  $I_{N 1s}/I_{Pd 3d}$  en fonction de (a) la pression partielle en NO à température ambiante et (b) la température de la réaction CO+NO : (O) noir de Pd, (□) Pd10 et (◇) Pd1.

Il est, à présent, intéressant de comparer les valeurs du rapport d'intensités  $I_{N 1s}/I_{Pd 3d}$  obtenues après exposition au flux de NO ( $P_{NO} = 0,5$  kPa) à température ambiante et après exposition au mélange CO+NO ( $P_{CO} = P_{NO} = 0,5$  kPa) à 25°C. Le rapport d'intensités  $I_{N 1s}/I_{Pd 3d}$  reste inchangé sur Pd1, compte tenu de la marge d'erreur. Par contre, en présence de CO, les valeurs du rapport d'intensités  $I_{N 1s}/I_{Pd 3d}$  sont légèrement inférieures sur Pd10 et noir de Pd. Cette différence pourrait s'expliquer par la compétition d'adsorption entre NO et CO, plus en faveur de NO sur Pd1 que sur Pd10 et noir de Pd. Les valeurs du rapport  $I_{N 1s}/I_{Pd 3d}$  ne varient pas de manière significative dans la gamme de température étudiée, comprise entre 25 et 300°C, alors qu'il devrait diminuer, une augmentation de température favorisant la désorption. En fait, ce résultat n'est pas contradictoire. En effet, seules les espèces fortement chimisorbées sont quantifiées au cours d'une analyse XPS menée sous ultravide. D'un point de vue catalytique, ces observations sont intéressantes dans la mesure où la formation

d'espèces fortement chimisorbées à la surface des métaux nobles peut entraîner une perte d'activité en réduction de NO par CO.

## **II. ETUDE *IN SITU* PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN TRANSMISSION**

Après une présentation succincte des différentes structures d'espèces NO<sub>x</sub> de surface, adsorbées sur alumine et/ou sur métal, identifiées par spectroscopie infrarouge, nous rappellerons les données vibrationnelles rencontrées dans la littérature pour des études d'adsorption de NO et/ou CO sur des surfaces de palladium. Dans la suite de ce paragraphe II seront exposées les évolutions de la surface des deux catalyseurs supportés au cours de la décomposition de NO et de sa réduction avec CO étudiées par spectroscopie infrarouge en transmission. En effet, l'étude s'est limitée aux catalyseurs Pd1 et Pd10 puisque les essais réalisés sur le noir de palladium ont été infructueux en raison d'une forte absorption de l'échantillon et d'un frittage trop accentué lors du pré-traitement sous hydrogène.

### **II.1. Introduction**

#### **II.1.a. Espèces de type nitrate, nitrite et carbonate**

L'anion nitrate libre a une géométrie plane et possède une symétrie D<sub>3h</sub>. Par conséquent, il n'a qu'un mode actif en IR à 1380 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{3\ as}$ ) et un mode  $\nu_1$  actif en Raman à 1050 cm<sup>-1</sup>. Cependant, les espèces nitrate adsorbé ont généralement une symétrie C<sub>2v</sub>. Le mode  $\nu_3$  se dédouble alors en deux bandes,  $\nu_{as}$  (NO<sub>2</sub>) et  $\nu_s$  (NO<sub>2</sub>), et le mode  $\nu_{1\ s}$  devient actif en IR<sup>19</sup>.

Les espèces de type nitrate peuvent être liées de différentes façons à la surface, comme représenté dans le Tableau IV - 2. Dans le Tableau IV - 3 sont reportés les domaines spectraux caractéristiques de ces entités. Comme la symétrie de l'espèce -NO<sub>3</sub> reste inchangée, le même ensemble de bandes est observé pour ces différentes

structures. Cependant le dédoublement du mode de vibration  $\nu_3$  est moins prononcé pour les espèces nitrate monodenté (structures b et c), plus significatif pour les espèces nitrate bidenté (structure d) et le plus large pour les espèces nitrate bidenté ponté (structure e). En général, la stabilité de ces espèces augmente dans le même ordre<sup>20</sup>. A noter que ces espèces sont aussi appelées composés nitrato.

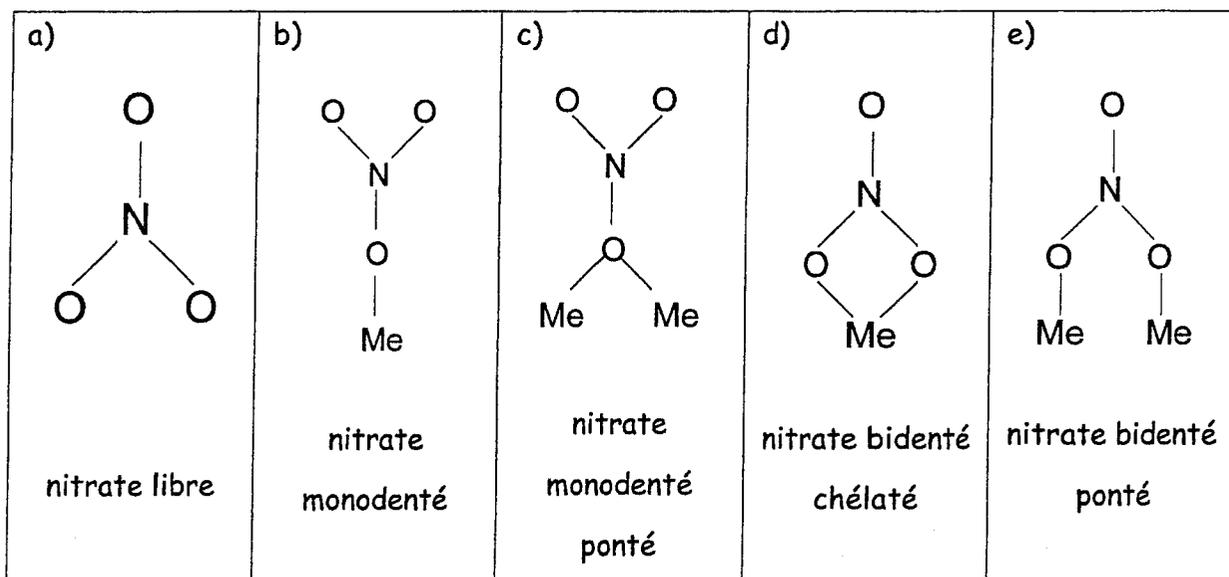


Tableau IV - 2. Schémas des différentes structures d'espèces de type nitrate (Me = Pd ou Al).

	$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )
Anion nitrate libre NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1380	1050 (actif en Raman)
Nitrate monodenté Me-O-NO <sub>2</sub>	1530 - 1480 1290 - 1250	1035 - 970
Nitrate bidenté Me-O <sub>2</sub> NO	1565 - 1500 1300 - 1260	1040 - 1010
Nitrate bidenté ponté (Me-O) <sub>2</sub> =NO	1650 - 1600 1225 - 1170	1030 - 1000

Tableau IV - 3. Domaines spectraux d'observation d'espèces de type nitrate de surface<sup>19,20,21</sup>.

L'anion nitrite libre possède une symétrie  $C_{2v}$  et est caractérisé par deux bandes à  $1260\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{ NO}_2$ ) et à  $1330\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s\text{ NO}_2$ )<sup>19</sup>. De même, les espèces nitrite peuvent se lier à la surface de différentes manières et ces structures de type nitrito (-ONO) et nitro (-NOO) sont schématisées dans le Tableau IV - 4 pour lesquelles les domaines spectraux d'observation sont résumés dans le Tableau IV - 5.

Quand l'entité  $-\text{NO}_2$  est coordonnée à la surface par un ou deux atomes d'oxygène, l'espèce correspondante est appelée nitrito. Les composés nitrito monodenté (structures a et b) possèdent deux modes N-O distincts, à savoir  $\nu(\text{N-O})$  et  $\nu(\text{N=O})$ . Plus l'espèce est liée à la surface, plus la liaison N-O ( $1206 - 1065\text{ cm}^{-1}$ ) est faible et plus la liaison N=O ( $1470 - 1375\text{ cm}^{-1}$ ) est forte.

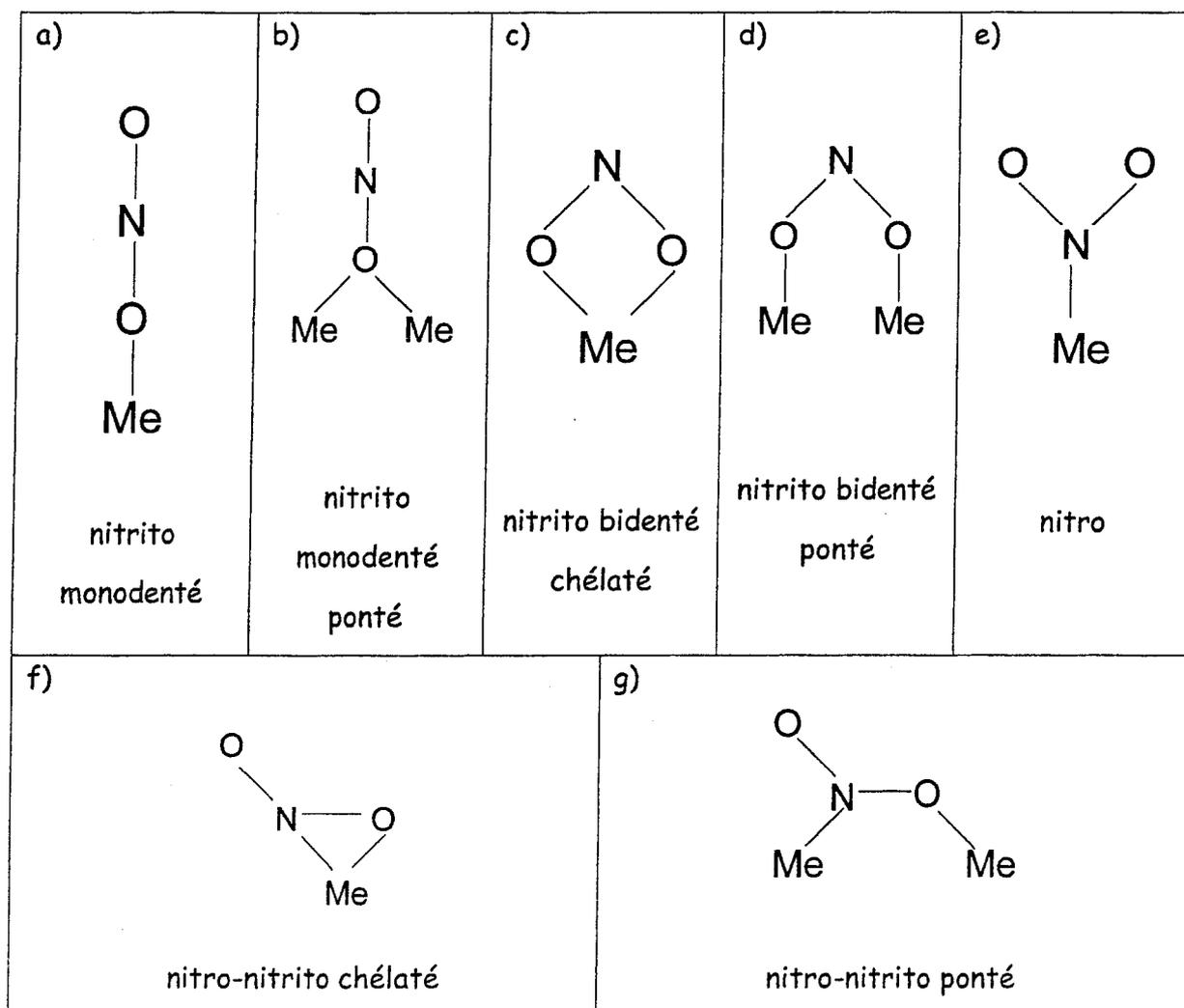


Tableau IV - 4. Schémas des différentes structures des espèces de type nitrite (Me = Pd ou Al).

Les espèces nitrito bidenté chélaté et ponté (structures c et d) préservent, en général, une symétrie  $C_{2v}$ . Ainsi les valeurs de nombre d'onde des deux modes symétrique et antisymétrique de l'entité  $-NO_2$  sont similaires à celles de l'ion  $NO_2^-$  libre. Nakamoto<sup>19</sup> rapporte que le mode  $\nu_{as}$  est déplacé vers les plus hauts nombres d'onde (1314 - 1266  $cm^{-1}$ ) et le mode  $\nu_s$  vers les plus bas nombres d'onde (1203 - 1176  $cm^{-1}$ ) par rapport au mode de l'ion nitrite (1260 et 1330  $cm^{-1}$ ).

Quand l'entité  $-NO_2$  est coordonnée par l'atome d'azote, l'espèce correspondante est appelée nitro (structure e). La symétrie  $C_{2v}$  est préservée mais les modes d'élongation N-O sont observés à des nombres d'onde bien supérieurs à savoir  $\nu_{as}(NO_2)$  à 1650 - 1375  $cm^{-1}$  et  $\nu_s(NO_2)$  à 1350 - 1250  $cm^{-1}$ <sup>22</sup>.

Quand l'entité  $-NO_2$  est liée simultanément par un atome d'oxygène et un atome d'azote à la surface, l'espèce correspondante est appelée nitro-nitrito (structures f et g). Les modes  $\nu(N-O)$  et  $\nu(N=O)$  sont observées respectivement à 1200 et 1516 - 1435  $cm^{-1}$ <sup>19</sup>. Cette espèce est également rencontrée dans la littérature sous le nom de groupe nitro ponté<sup>19</sup> ou nitro chélaté<sup>21</sup>.

	$\nu_{as}(NO_2)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_s(NO_2)$ ( $cm^{-1}$ )
Anion nitrite libre $NO_2^-$	1260 <sup>19</sup>	1330 <sup>19</sup>
Nitrito monodenté Me-O-N-O	1470 - 1450 <sup>21</sup>	1065 - 1050 <sup>21</sup>
	1470 - 1375 <sup>19</sup>	1206 - 1065 <sup>19</sup>
Nitrito bidenté	Ponté 1220 - 1205 <sup>21</sup>	-
	1314 - 1266 <sup>19</sup>	1203 - 1176 <sup>19</sup>
Nitro Me- $NO_2$	1440 - 1335 <sup>21</sup>	1350 - 1315 <sup>21</sup>
	1650 - 1375 <sup>22</sup>	1350 - 1250 <sup>22</sup>
Nitro-nitrito ponté	1520 - 1390 <sup>21</sup>	1260 - 1180 <sup>21</sup>
	1516 - 1480 <sup>19</sup>	1200 <sup>19</sup>

Tableau IV - 5. Domaines spectraux d'observation d'espèces de type nitrite (nitrito, nitro et nitro-nitrito) de surface<sup>19-22</sup>.

Enfin l'anion carbonate libre possède une symétrie  $D_{3h}$ . Il peut se coordiner au moins de deux manières qui sont schématisées dans le Tableau IV - 6. Les nombres d'onde du mode d'élongation  $\nu(C-O_{II})^{19}$  sont respectivement attendues à 1482 et 1595  $cm^{-1}$  pour des espèces carbonate unidenté de symétrie  $C_s$  et pour des espèces carbonate bidenté de symétrie  $C_{2v}$ .

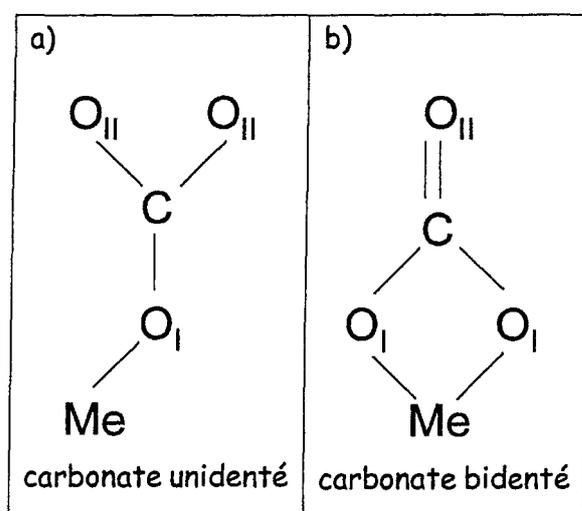


Tableau IV - 6. Schémas des différentes structures des espèces de type carbonate (Me = Pd ou Al).

A partir de toutes ces considérations, il est clair que les domaines d'observation des modes de vibration, plus particulièrement ceux de N-O, de ces différentes espèces de surface se recoupent. Il faudra rester prudent quant à nos tentatives d'attributions, certains résultats rencontrés dans la littérature étant déjà controversés.

### II.1.b. Espèces nitrosyle et carbonyle adsorbés sur métal

Les géométries des espèces NO et CO adsorbés sur des monocristaux de Pd et sur des catalyseurs de Pd supporté ont été largement détaillées dans la partie bibliographique (Chapitre III), qui ne rapporte que les principaux résultats rencontrés dans les nombreuses références de la littérature. Elles sont résumées dans les Tableau IV - 7 et Tableau IV - 8.

Système	$\nu$ (NO) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (CO) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions proposées
Pd(111) <sup>23</sup> (HREELS)	1589		NO ponté
	1613		NO ponté
	1750		NO en position apicale
Pd(111) <sup>24</sup> (HREELS)	1575		NO ponté
	1735		NO en position apicale
Pd(100) <sup>25</sup> (EELS)	1510		NO ponté
	1720		NO en position apicale
	1750		NO faiblement lié
Pd(100) <sup>26</sup> (HREELS)	1492		NO monomère (faible taux de recouvrement)
	1678		NO dimère (taux de recouvrement élevé)
Pd(112) <sup>27</sup> (HREELS)	1520 - 1550		Site de terrasse (faible taux de recouvrement)
	1641 - 1655		Site de marche (taux de recouvrement élevé)
Pd(111) <sup>28</sup> (IR)		1823	CO triplement coordonné (faible taux de recouvrement)
		~ 1900	CO ponté (taux de recouvrement élevé)
Pd(111) <sup>29</sup>	1539 - 1581		NO triplement coordonné
Pd(100)	1631 - 1661		NO ponté
Pd(311) (IRAS)	1639 - 1674		NO ponté
Pd(100) <sup>30</sup> (modélisation)	1499		Site interstitiel pseudo-triplement coordonné
	1644		NO ponté
Film mince de Pd <sup>31</sup> (modélisation)	1709		
Pd(2% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>32</sup> (FT-IR)	1572 - 1580		NO triplement coordonné
	1599 - 1615		NO ponté
	1750 - 1753		NO linéaire
	1807		NO faiblement lié à l'alumine
Pd(1,4% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>33</sup> (FT-IR)		1942	Deux espèces CO ponté
		1980	sur des plans de Pd différents
Pd(0,6% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>34</sup> (FT-IR)		2072	Espèces CO linéaire adsorbé sur des atomes de Pd
		1902	CO multicoordonné
	1638	2078	CO linéaire
	1735		NO ponté ou NO coudé
			NO linéairement lié sur Pd métallique

Pd(5% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>35</sup> (FT-IR)		~ 1930 ~ 1980	CO ponté
		~ 2070	CO linéaire
		~ 2125	Espèces Pd <sup>+</sup> -CO
		~ 2160	Espèces Pd <sup>2+</sup> -CO
	1585		NO ponté entre deux atomes de Pd
	1670		NO coudé lié à un atome de Pd
	1730		NO linéaire lié à un atome de Pd de surface
	1776		Espèces NO lié à des sites de Pd <sup>n+</sup>
PdO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>36</sup> (FT-IR)		1990	CO multiponté (Pd <sub>x</sub> -CO)
		2160	CO linéaire sur Pd oxydé (Pd <sup>+</sup> -CO)
	1780		NO linéaire sur Pd oxydé (Pd <sup>+</sup> -NO)
	1815 1855		Deux sites de Pd oxydé (Pd <sup>2+</sup> -NO)
Pd/SiO <sub>2</sub> <sup>37</sup> (IR)	1570 - 1580		NO ponté
	1650 - 1660		NO coudé
	1730 - 1750		NO linéaire

Tableau IV - 7. Attributions proposées dans la littérature pour les modes d'élongation des liaisons N-O et C-O pour l'adsorption de NO ou CO sur des surfaces de Pd.

Ces travaux ont établi différents modes d'adsorption pour NO (NO chargé positivement, NO linéaire sur Pd<sup>0</sup>, NO chargé négativement (forme coudée), NO doublement et triplement coordonnés) et pour CO (CO adsorbé sur Pd<sup>δ+</sup>, CO linéaire sur Pd<sup>0</sup>, CO ponté et multiponté sur Pd<sup>0</sup>).

Système	$\nu$ (NO) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (CO) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions proposées
Pd(110) <sup>38</sup> (IRAS)		1914	Site ponté
		2060	Site linéaire
	1650 1725		Site doublement coordonné NO linéaire
Pd(100) <sup>39</sup> (IRAS)	1630 - 1672		Site doublement coordonné
		1894 - 1973	Site doublement coordonné
Pd(111) <sup>39</sup>	1550		Site triplement coordonné
	1750		Site en position apicale
		1900	Site doublement coordonné
Pd(111) <sup>40</sup> (PM-IRAS)		2070	Site en position apicale
		1876	Site triplement coordonné
		1922	Site doublement coordonné
	1556 1745		Site triplement coordonné Site en position apicale
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>41</sup> (IR en transmission)		1950	(Pd) <sub>2</sub> -CO
		2080	Pd <sup>0</sup> -CO
	1655		Pd-NO <sup>-</sup> (NO coudé)
	1754		Pd <sup>0</sup> -NO
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>42</sup> (IR en transmission)	1803		Pd-NO <sup>+</sup>
	1685		Pd-NO <sup>δ-</sup>
	1741		Pd-NO
	1780		Pd-NO <sup>δ+</sup>
		1852 1908	} (Pd) <sub>2</sub> -CO
		2083	
Pd(0.6% pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>34</sup> (FT-IR)		1955	CO multicoordonné
		2069	CO linéaire
	1653		NO ponté ou NO coudé
Pd/SiO <sub>2</sub> <sup>43</sup> (IR)	1726		NO linéairement lié sur Pd métallique
	1645		NO linéaire (fort effet rétrodonateur)
	1735		NO linéaire (faible effet rétrodonateur)
		1900 1980	} CO multicoordonné
	2070	CO linéairement lié	
Pd oxydé /SiO <sub>2</sub> <sup>43</sup>	1665		NO linéaire (fort effet rétrodonateur)
	1760		NO linéaire (faible effet rétrodonateur)

Tableau IV - 8. Attributions proposées dans la littérature pour les modes d'élongation des liaisons N-O et C-O pour la co-adsorption de NO et de CO sur des surfaces de Pd.

## II.2. Adsorption de NO en montée de température

### II.2.a. Pd(1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure IV - 10 représente les spectres IR obtenus sur Pd1 après exposition sous NO à 25°C suivie d'une montée en température jusqu'à 300°C.

De nombreuses bandes d'absorption sont observables sur ces différents spectres. Nous nous intéresserons plus particulièrement à celles situées au-delà de 1600 cm<sup>-1</sup>, résultant de l'interaction entre NO et le palladium. En dessous de 1615 cm<sup>-1</sup>, les bandes sont essentiellement dues à des espèces adsorbées sur l'alumine. Les bandes à 1615 et 1231 cm<sup>-1</sup> peuvent être associées à des espèces nitrate bidenté ponté. Les bandes à 1469 et 1316 cm<sup>-1</sup> peuvent être dues à la formation d'espèces nitro. Les bandes à 1316 et 1231 cm<sup>-1</sup> peuvent aussi être attribuées à la formation d'espèces nitrito ponté<sup>44</sup> ou nitro<sup>45</sup> sur alumine. De telles bandes ont aussi été observées par d'autres auteurs<sup>32,34</sup> au cours de l'adsorption de NO sur des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qu'ils n'attribuent qu'à la formation de complexes nitrato. Les bandes d'absorption relatives aux interactions entre les espèces nitrate et nitrite sur palladium, très faibles compte tenu de la faible teneur en métaux nobles, ne sont pas discernables, celles-ci se superposant à celles plus intenses des espèces nitrate et nitrite sur alumine. Par conséquent, nous ne pouvons pas exclure leurs formations.

L'adsorption de NO à 25°C mène initialement à l'observation de deux bandes d'absorption à 1650 et 1750 cm<sup>-1</sup>. L'attribution de la bande à 1750 cm<sup>-1</sup> à des espèces NO neutre (Pd-NO) adsorbé linéairement sur Pd<sup>0</sup> est bien établie dans la littérature. Quelques résultats sont résumés dans les Tableau IV - 7 et Tableau IV - 8, en particulier sur des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>32,34,35,41,42</sup>. La bande à 1650 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à des espèces NO ponté<sup>32,34</sup> ou des espèces NO adsorbé chargé négativement (Pd-NO<sup>δ-</sup>)<sup>41,42</sup>, aussi représentée par une forme NO coudé<sup>34,35</sup>. L'examen des valeurs de référence citées dans le Tableau IV - 7 ne permet pas de distinguer formellement ces différentes espèces, leur domaine de stabilité dépendant notamment du taux de recouvrement, celui-ci pouvant engendrer des variations de l'ordre de 100 cm<sup>-1</sup><sup>27</sup>, et de

la nature du catalyseur. Concernant ce dernier point, les fréquences de vibration enregistrées pour les espèces NO doublement coordonné sur monocristaux et sur catalyseurs supportés ne correspondent pas. Dans ce dernier cas, les valeurs observées sont supérieures et concordent avec les valeurs que nous observons.

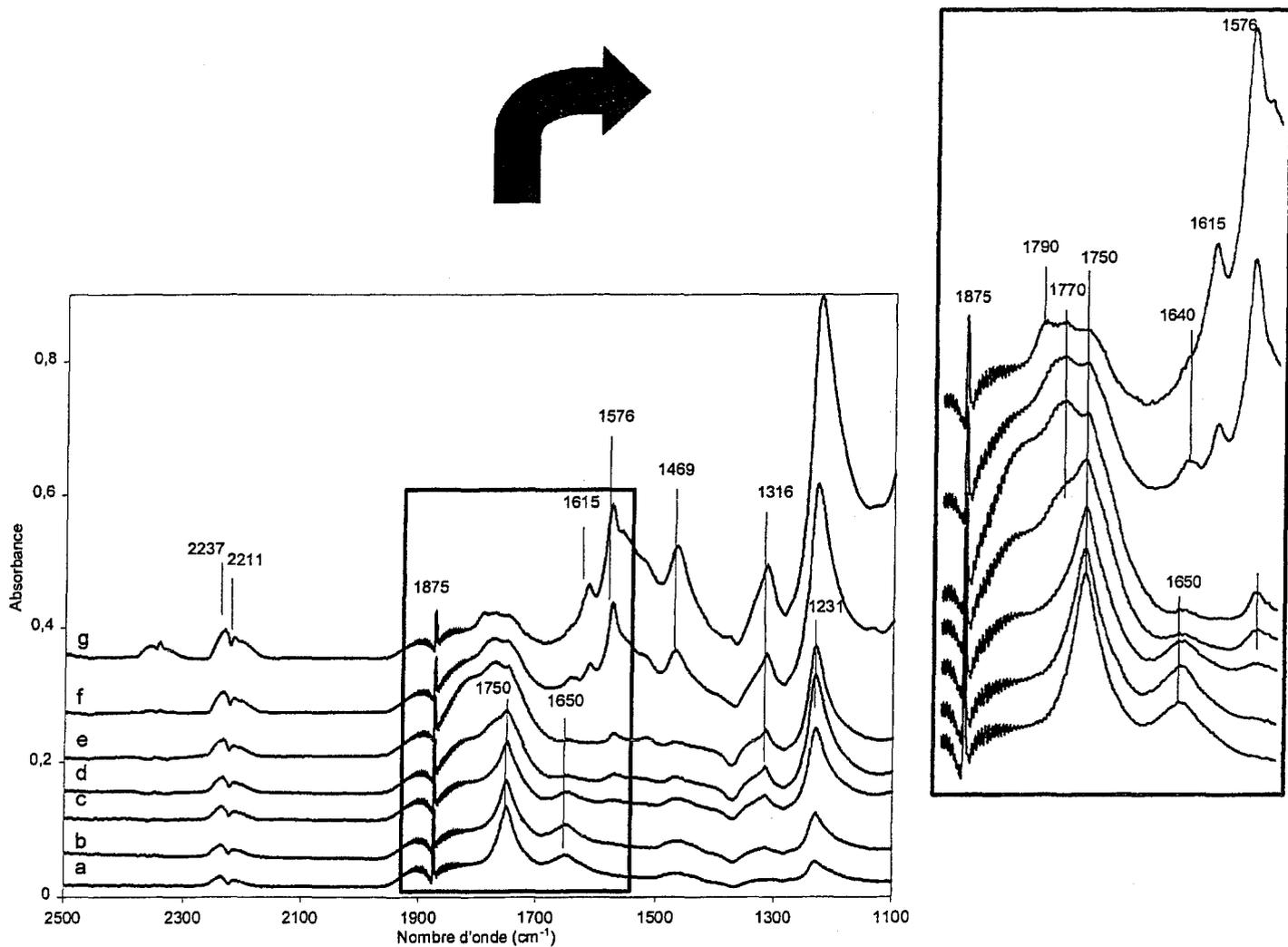


Figure IV - 10. Spectres IR obtenus après exposition sous NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C et (g) 300°C.

Les branches PQR des bandes de vibration-rotation de la molécule NO gaz, centrées à  $1875\text{ cm}^{-1}$ <sup>19</sup>, sont observables sur tous les spectres. De même, la présence des bandes de vibration-rotation à  $2237$  et  $2211\text{ cm}^{-1}$ <sup>19</sup> indique la présence de la molécule N<sub>2</sub>O gaz. Dans les études d'adsorption de NO par spectroscopie infrarouge, la formation simultanée de N<sub>2</sub>O est souvent observée. Celle-ci peut être expliquée par la dismutation de NO selon la réaction<sup>20</sup> :



Plus vraisemblablement, cette réaction donne lieu à un équilibre déplacé vers la droite à haute pression. Un piège à azote liquide permettant de piéger N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub> n'a pas été utilisé, par conséquent la présence de N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub> comme impuretés ne peut pas être exclue.

Avec la montée en température, les deux bandes d'absorption associées à  $1650$  et  $1750\text{ cm}^{-1}$  diminuent. A partir de  $150^\circ\text{C}$ , une nouvelle bande, située vers les plus hauts nombres d'onde, apparaît à  $1770\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  s'atténue pour disparaître complètement à  $200^\circ\text{C}$  tandis que celle à  $1750\text{ cm}^{-1}$  diminue également mais persiste à  $300^\circ\text{C}$ . A cette température, une contribution apparaît également à une valeur de nombre d'onde encore plus élevée, à  $1790\text{ cm}^{-1}$ . En se basant sur les résultats de Haneda *et al.*<sup>35</sup>, Valden *et al.*<sup>36</sup> et Almusaiter *et al.*<sup>41,42</sup> résumés dans les Tableau IV - 7 et Tableau IV - 8, les deux bandes à  $1770$  et  $1790\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la formation d'espèces NO chargé positivement (Pd-NO<sup>δ+</sup>) sur deux sites de Pd<sup>δ+</sup> de nature différente. Cette deuxième bande, qui ne se forme qu'à plus haute température ( $300^\circ\text{C}$ ), ne résulte pas d'un déplacement vers les plus hauts nombres d'onde de la bande initialement à  $1770\text{ cm}^{-1}$ , mais plus vraisemblablement de la formation d'une nouvelle espèce. Ces deux espèces présentent des modes d'élongation N-O vers les plus hauts nombres d'onde et généralement, les bandes IR correspondant à des espèces NO adsorbé sur des sites de Pd<sup>δ+</sup> se déplacent vers les plus hauts nombres d'onde<sup>20</sup>. La présence de ces différents types d'adsorption et leur distribution en fonction de la température peuvent être en partie expliquées par des variations de l'intensité de l'effet rétrodonateur des électrons des orbitales atomiques d du palladium vers les orbitales moléculaires anti-liantes  $\pi^*$  de NO. Plus cet effet sera affaibli, plus la

fréquence du mode de vibration N-O sera déplacée vers les plus hauts nombres d'onde, correspondant également au renforcement de la liaison N-O et à l'affaiblissement de la liaison métal-N. Cette variation de l'intensité de l'effet rétrodonateur peut être due à une modification de la structure du catalyseur ou plutôt induite par une accumulation d'atomes d'oxygène à la surface des particules métalliques. En effet, la dissociation de NO, activée par l'augmentation de la température, produit des espèces atomiques  $N_{ads}$  et  $O_{ads}$ , cette dernière générant par effet inductif électroattracteur des sites de  $Pd^{\delta+}$ .

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons ensuite caractérisé l'état de surface du métal noble par adsorption d'une molécule sonde CO à température ambiante. Selon le degré d'oxydation du métal, des variations importantes sur les fréquences de vibration de CO adsorbé sont observables.

Après exposition sous NO jusqu'à 300°C (spectre Figure IV - 10g), le catalyseur Pd1 est dégazé sous vide secondaire à température ambiante. Comme le montre la Figure IV - 11 (spectre a), les bandes à 1789 et 1772  $cm^{-1}$ , attribuées à deux espèces NO adsorbé sur des sites  $Pd^{\delta+}$  et celle à 1747  $cm^{-1}$ , correspondant à des espèces NO adsorbé sur des sites  $Pd^0$ , persistent. Un épaulement large vers 1830  $cm^{-1}$  apparaît. A si haut nombre d'onde, seuls Valden *et al.*<sup>36</sup> rapportent des bandes à 1815 et 1855  $cm^{-1}$  qu'ils attribuent à des espèces NO adsorbé sur deux sites de Pd oxydé,  $Pd^{2+}$ -NO. En accord avec ce résultat, nous associons la bande observée à 1830  $cm^{-1}$  à des espèces  $Pd^{2+}$ -NO.

Le système est ensuite exposé sous une pression de CO de 1,3 kPa pendant 30 minutes à température ambiante avant d'être de nouveau évacué sous vide primaire (spectre Figure IV - 11b). Les intensités relatives des trois bandes d'absorption dues à NO adsorbé sur Pd restent inchangées. Dans la région spectrale supérieure à 2000  $cm^{-1}$  où le mode d'élongation de la liaison C-O est attendu, deux bandes d'absorption de faible intensité sont observées à 2164 et 2117  $cm^{-1}$ . A si haut nombre d'onde ( $\geq 2100$   $cm^{-1}$ ), elles peuvent être dues à la présence d'espèces CO adsorbé sur deux sites de Pd chargé positivement ( $Pd^{\delta+}$ -CO)<sup>36</sup>, de nature différente. Cependant, en se basant sur une étude récente de Haneda *et al.*<sup>35</sup>, nous pouvons supposer la formation d'espèces  $Pd^+$ -CO à 2117  $cm^{-1}$  et d'espèces  $Pd^{2+}$ -CO à 2164  $cm^{-1}$ . L'observation de ces deux bandes dans la région

spectrale du mode d'élongation de la liaison C-O semble cohérente avec les attributions précédentes dans la région spectrale du mode d'élongation de la liaison N-O ( $1770 - 1830 \text{ cm}^{-1}$ ), suggérant la présence de sites d'adsorption constitués de palladium présentant différents degrés d'oxydation.

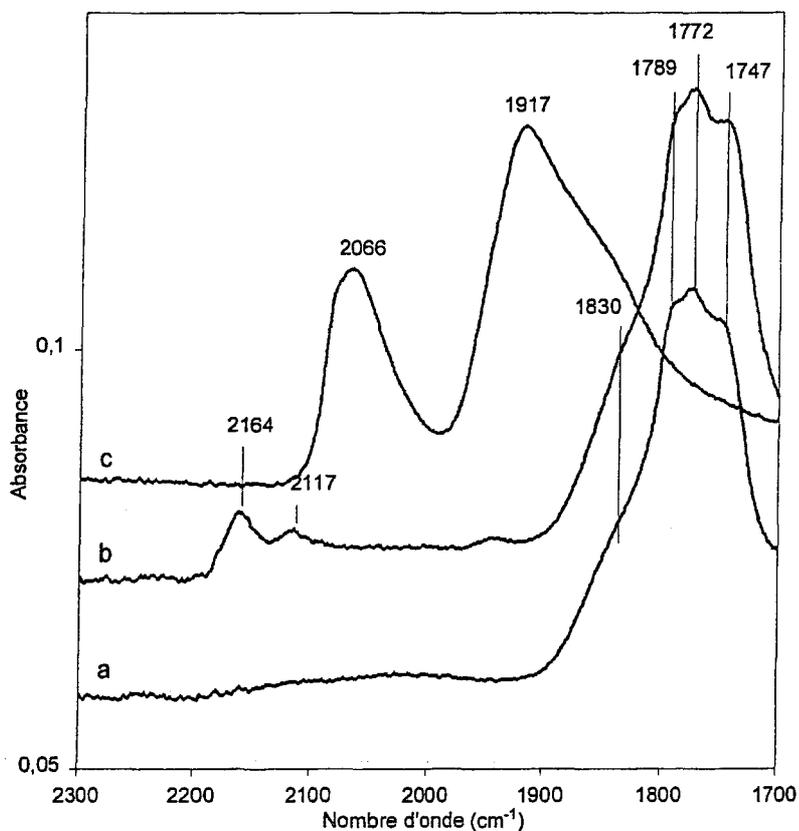


Figure IV - 11. Spectres IR obtenus après évacuation sous vide du système sur Pd1 :  
 (a) après exposition sous NO jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , (b) après exposition sous CO à  $25^\circ\text{C}$  et  
 (c) après exposition sous CO à  $25^\circ\text{C}$  après régénération sous  $\text{H}_2$  ( $400^\circ\text{C}$ , 2h).

Après exposition sous CO, le catalyseur a été traité sous hydrogène à  $400^\circ\text{C}$  (2 h) afin de réduire le palladium à l'état métallique. Une exposition successive sous CO à  $25^\circ\text{C}$  suivi d'une évacuation sous vide du système n'aboutit plus à l'observation des deux bandes d'absorption à  $2164$  et  $2117 \text{ cm}^{-1}$ . Deux nouvelles bandes, beaucoup plus intenses, apparaissent, à plus bas nombre d'onde, à  $2066$  et  $1917 \text{ cm}^{-1}$  dues à l'adsorption de CO sur  $\text{Pd}^0$  (spectre Figure IV - 11c). Elles sont attribuées, respectivement, à des espèces

CO adsorbé sur Pd métallique ( $\text{Pd}^0\text{-CO}$  linéaire)<sup>33,34,35,38,39,41,42,43</sup> et à des espèces CO adsorbé ponté sur deux sites de Pd métallique ( $(\text{Pd})_2\text{-CO}$  ponté)<sup>28,33,35,38,39,41,42</sup>. La bande à  $1917\text{ cm}^{-1}$  est très large et dissymétrique, ce qui traduit vraisemblablement la contribution de différentes espèces CO sur l'intensité globale du signal. A ce domaine de nombre d'onde correspondent également les caractéristiques spectrales d'espèces CO multiponté sur des sites de Pd métallique<sup>28,34,36,40,43</sup>. Ces observations semblent globalement en accord avec les résultats XPS. La comparaison des spectres IR de CO adsorbé montre une capacité d'adsorption de CO restreinte lorsqu'on adsorbe préalablement NO et rejoint la conclusion proposée au précédent paragraphe I concernant une compétition d'adsorption entre NO et CO, en faveur de NO sur Pd1. Dans le cas particulier de cette étude, lorsque CO est introduit dans la cellule IR, il ne déplace pas les espèces NO adsorbé sur Pd1.

### II.2.b. Pd(10% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure IV - 12 représente les spectres IR obtenus sur Pd10 après exposition sous NO à  $25^\circ\text{C}$  suivie d'une montée en température jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

Comme précédemment sur Pd1, les bandes de vibration-rotation de la molécule  $\text{NO}_{(g)}$  introduite dans le système et de la molécule  $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$  sont visibles sur les spectres IR. De plus toutes les bandes d'absorption situées en dessous de  $1608\text{ cm}^{-1}$  sont dues, comme sur Pd1, à des espèces de type nitrate et nitrite, essentiellement adsorbées sur l'alumine.

L'exposition sous flux de NO à  $25^\circ\text{C}$  mène à l'apparition de deux bandes d'absorption à  $1749$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine spectral qui nous intéresse plus particulièrement, à savoir celui qui correspond aux modes de vibration des espèces NO adsorbé sur palladium. Une bande supplémentaire est également observée à plus bas nombre d'onde, à  $1539\text{ cm}^{-1}$ , qui persiste au cours de la montée en température et qui n'était pas observable sur Pd1.

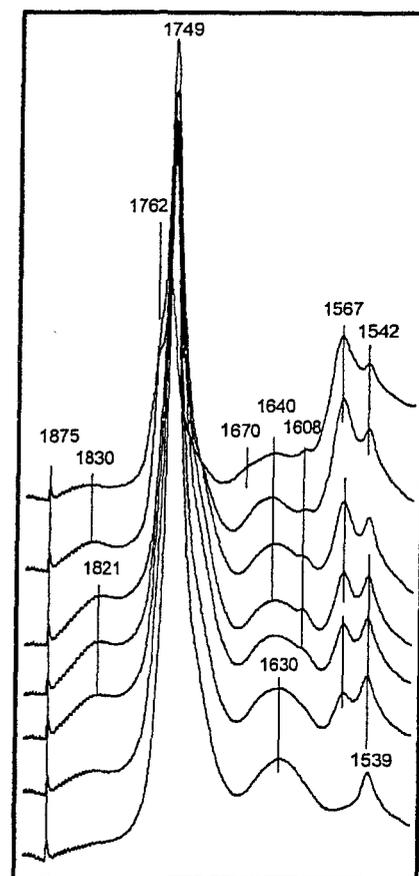
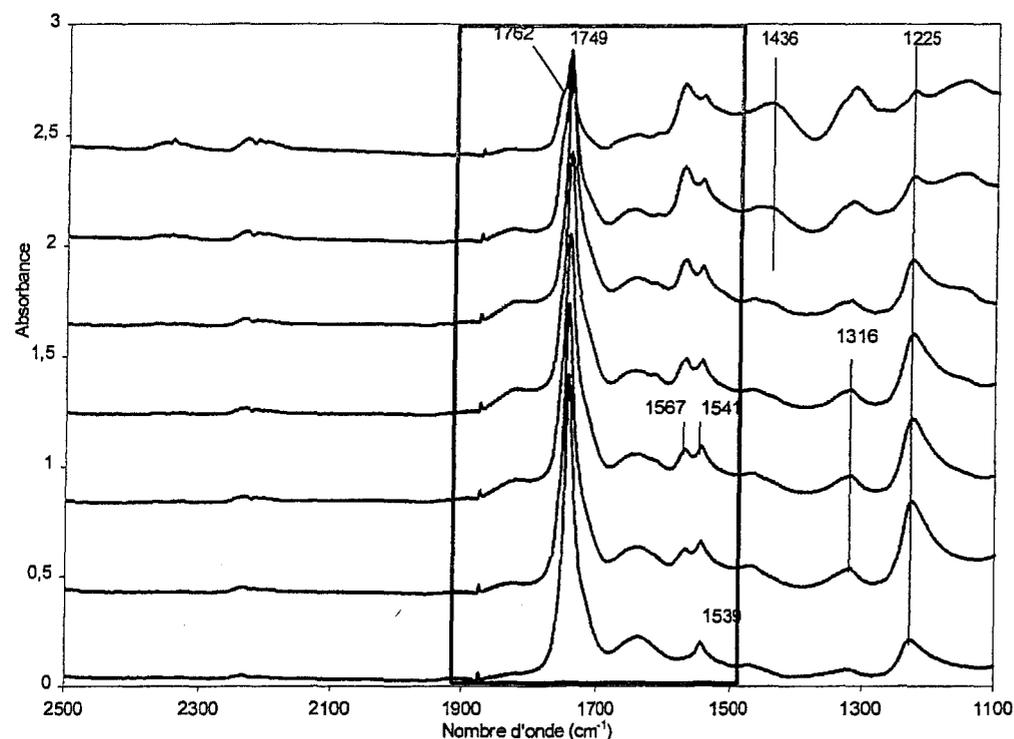


Figure IV - 12. Spectres IR obtenus après exposition sous NO sur Pd10 pré-réduit en montée de température : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C et (g) 300°C.

Au cours de la montée en température, la bande la plus intense, située à 1749  $\text{cm}^{-1}$ , diminue légèrement en intensité alors qu'une nouvelle contribution apparaît à partir de 250°C sous la forme d'un épaulement, situé vers les plus hauts nombres d'onde, à 1762  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, dès 50°C, une bande large apparaît à 1821  $\text{cm}^{-1}$ , dont le maximum se déplace vers les plus hauts nombres d'onde pour atteindre 1830  $\text{cm}^{-1}$  à 300°C. La bande à 1630  $\text{cm}^{-1}$  est très large et pourrait être associée à plusieurs espèces. Au cours de la montée en température, la résolution du signal s'améliore : une nouvelle bande apparaît, à plus bas nombre d'onde, à 1608  $\text{cm}^{-1}$  à 100°C, le maximum apparent de la bande située initialement à 1630  $\text{cm}^{-1}$  se déplace vers les plus hauts nombres d'onde pour atteindre

1640  $\text{cm}^{-1}$  à partir de 150°C et une nouvelle bande apparaît, à plus haut nombre d'onde, à 1670  $\text{cm}^{-1}$  à 300°C.

Les bandes à 1762 et 1750  $\text{cm}^{-1}$  sont associées, respectivement, aux espèces NO adsorbé sur des sites  $\text{Pd}^{\delta+}$  et aux espèces NO adsorbé linéairement sur des sites  $\text{Pd}^0$ , en accord avec les observations faites sur Pd1. De plus, la bande d'absorption associée aux espèces Pd-NO est beaucoup plus intense sur Pd10 que sur Pd1 et reste encore intense après l'élévation de la température à 300°C. La formation d'espèces Pd-NO $^{\delta+}$  sur Pd10 est moins importante que sur Pd1. De même que sur Pd1, la contribution vers les plus hauts nombres d'onde, à 1830  $\text{cm}^{-1}$ , est attribuée à la formation d'espèces Pd $^{2+}$ -NO. Par contre, la position de la bande large relevée à 1630  $\text{cm}^{-1}$  est différente de celle obtenue sur Pd1 (1650  $\text{cm}^{-1}$ ) et le signal ne suit pas la même évolution que celui observé sur Pd1 au cours de la montée en température puisqu'il existe encore à 300°C sur Pd10 alors qu'il disparaissait dès 150°C sur Pd1. Le déplacement du maximum apparent ne semble pas correspondre au glissement d'une contribution vers les plus hauts nombres d'onde dû à un renforcement de la liaison N-O d'une espèce nitrosyle adsorbée. Lorsque la température augmente, la désorption est activée. Dans ces conditions, l'atténuation des interactions répulsives entre molécules adsorbées devrait s'accompagner d'un déplacement du maximum apparent vers les plus bas nombres d'onde. En fait, les deux catalyseurs, Pd10 et Pd1, présentent des valeurs de dispersion du métal différentes, de plus grosses particules de Pd étant ségréguées à la surface de l'alumine dans le cas de Pd10, ce qui pourrait expliquer les variations complexes observées sur le signal entre 1630 et 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Elles pourraient être associées à la formation d'espèces NO chargé négativement (forme coudée) ou NO doublement coordonné sur palladium. La bande d'absorption à 1539  $\text{cm}^{-1}$ , observée uniquement dans le cas du catalyseur Pd10, est difficilement attribuable. Elle pourrait être due à des espèces NO doublement<sup>23,24,25,35,37</sup> ou triplement<sup>29,32,39,40</sup> coordonné sur palladium. En effet, il est généralement convenu que la forme pontée présente un mode de vibration N-O à plus bas nombre d'onde<sup>32,46</sup> que celui de la forme coudée. Alternativement, elle pourrait être associée à l'interaction entre NO et l'alumine. Enfin, la bande à 1608  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la formation d'espèce nitrate et/ou nitro sur alumine.

Après exposition sous NO suivie en montée de température jusqu'à 300°C, la même procédure expérimentale que précédemment a été menée et les spectres IR obtenus après évacuation sous vide du système sont représentés sur la Figure IV - 13.

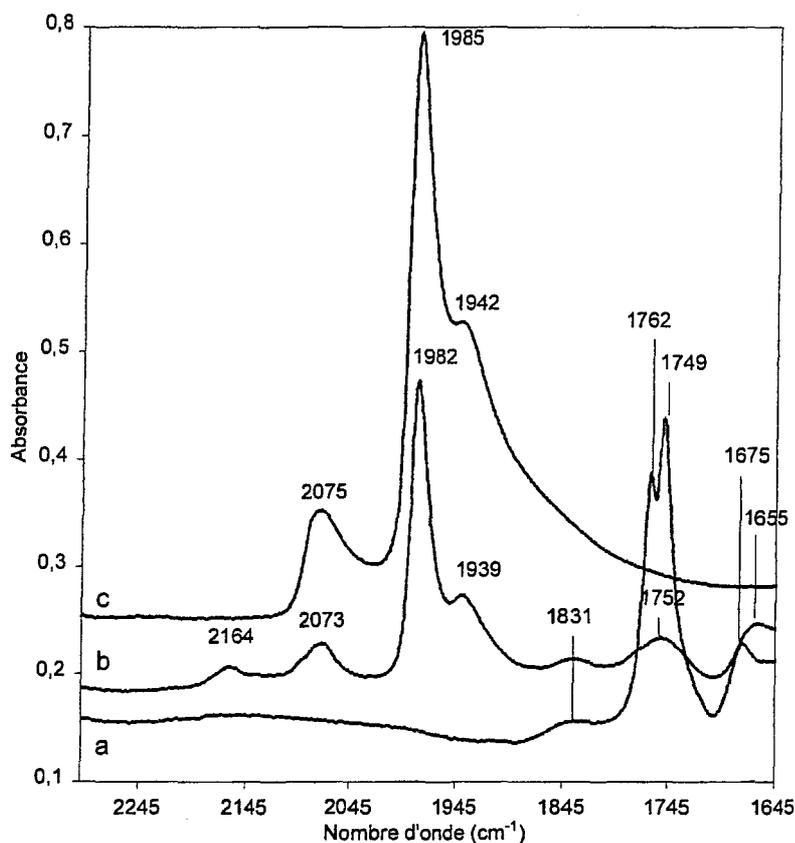


Figure IV - 13. Spectres IR obtenus après évacuation sous vide du système sur Pd10 :  
 (a) après exposition sous NO jusqu'à 300°C, (b) après exposition sous CO à 25°C et  
 (c) après exposition sous CO à 25°C après régénération sous H<sub>2</sub> (400°C, 2h).

Nous observons clairement les quatre bandes d'absorption dues à l'adsorption de NO sur le métal (spectre a) : Pd-NO<sup>δ-</sup> ou NO ponté à 1675 cm<sup>-1</sup>, Pd-NO neutre à 1749 cm<sup>-1</sup>, Pd-NO<sup>δ+</sup> à 1762 cm<sup>-1</sup> et Pd<sup>2+</sup>-NO à 1831 cm<sup>-1</sup>. Le fait de distinguer nettement après évacuation sous vide du système une bande à 1675 cm<sup>-1</sup> confirme notre hypothèse première d'attribuer la bande initialement observée à 1630 - 1640 cm<sup>-1</sup> aux espèces NO chargé négativement ou espèces NO doublement coordonné sur des sites Pd<sup>0</sup>.

Le système est ensuite exposé à température ambiante sous un flux de CO, avant d'être de nouveau évacué sous vide (spectre b). Les observations diffèrent de celles obtenues sur Pd1 en suivant le même protocole. En effet, les intensités des bandes d'absorption de NO sur Pd10 ont fortement diminué. Parallèlement, nous observons la formation prédominante d'espèces CO adsorbé sous forme pontée ((Pd)<sub>2</sub>-CO à 1939 et 1982 cm<sup>-1</sup>)<sup>33,35</sup> et linéaire (Pd-CO à 2073 cm<sup>-1</sup>) sur des sites de palladium métallique. La formation d'espèces CO adsorbé sur Pd chargé positivement (Pd<sup>δ+</sup>-CO à 2164 cm<sup>-1</sup>) est minoritaire sur Pd10 alors qu'elle était majoritaire sur Pd1. Les attributions aux espèces CO adsorbé sur des sites Pd<sup>0</sup> sont confirmées par les trois bandes d'absorption à 1942, 1985 et 2075 cm<sup>-1</sup>, observées après exposition sous flux de CO du catalyseur Pd10 traité sous hydrogène (spectre c).

Les informations issues de l'adsorption de CO sur une surface propre, pré-recouverte par NO semblent également conformes aux tendances dégagées de l'analyse XPS (Figures IV - 3 et IV - 4, IV - 7 et IV - 8). Quelle que soit la composition de la phase gaz, sous NO en absence ou en présence de CO, le palladium préserve mieux son caractère métallique sur Pd10 que sur Pd1. Dans le cas du Pd1, on forme des espèces nitrosyles chargés positivement très stables alors que celles-ci sont neutres sur Pd10 et sont déplacées par CO lorsque celui-ci est introduit dans la cellule. Ces observations rejoignent celles obtenues par XPS, suggérant une compétition d'adsorption entre CO et NO, en faveur de CO sur Pd10.

### II.3. Réaction CO+NO en montée de température

Après avoir étudié l'évolution des caractéristiques spectrales des espèces adsorbées sur les deux catalyseurs Pd1 et Pd10 après exposition sous NO en montée de température, nous avons suivi, pour les mêmes catalyseurs pré-réduits, leurs évolutions au cours de la réaction CO+NO à différentes températures.

### II.3.a. Pd(1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure IV - 14 représente les spectres IR obtenus sur PdI après exposition au mélange stœchiométrique CO+NO pour différentes températures de réaction comprises entre 25 et 300°C.

Le spectre enregistré à température ambiante (Figure IV - 14a) présente les mêmes caractéristiques concernant les espèces NO adsorbé sur palladium avec deux signaux à 1742 et 1645 cm<sup>-1</sup>, précédemment attribués à la formation, respectivement, d'espèces NO linéaire et d'espèces NO chargé négativement ou NO ponté. Une augmentation de la température jusqu'à 250°C n'induit pas d'évolutions significatives sur les spectres dues à l'apparition de bandes supplémentaires ou à des variations importantes d'intensité, en particulier, sur les bandes d'absorption de NO. En revanche, à 300°C, on observe le développement d'espèces Pd-NO<sup>δ+</sup> (1772 et 1795 cm<sup>-1</sup>) et l'apparition d'une bande à 1578 cm<sup>-1</sup>, associée à l'interaction entre NO et l'alumine (formation d'espèces nitrate et/ou nitrite) ou entre NO et le palladium (formation d'espèces NO triplement coordiné). Dans la région spectrale du mode d'élongation de la liaison C-O, se forme dès 25°C des espèces CO linéaire adsorbé sur des sites de Pd métallique (Pd-CO à 2084 cm<sup>-1</sup>). Puis dès 50°C, une nouvelle bande d'absorption apparaît à 2121 cm<sup>-1</sup>, attribuée à des espèces CO adsorbé sur Pd chargé positivement (Pd<sup>δ+</sup>-CO), dont l'intensité croît au détriment de celle associée aux espèces Pd-CO. A 250°C, seul le mode de vibration de Pd<sup>δ+</sup>-CO est observable. A 300°C, la disparition de la bande à 2121 cm<sup>-1</sup> pourrait s'expliquer par la conversion complète de CO dans la cellule. Cette observation semble corrélable avec les observations précédentes. En absence de CO, seul NO peut s'adsorber et ensuite se dissocier. Dans ce cas, l'accumulation d'atomes d'oxygène à la surface est propice au développement d'espèces Pd-NO<sup>δ+</sup> à 300°C.

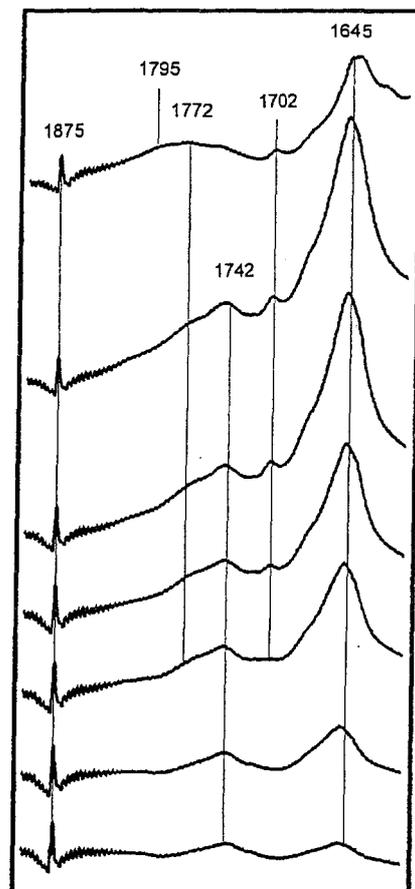
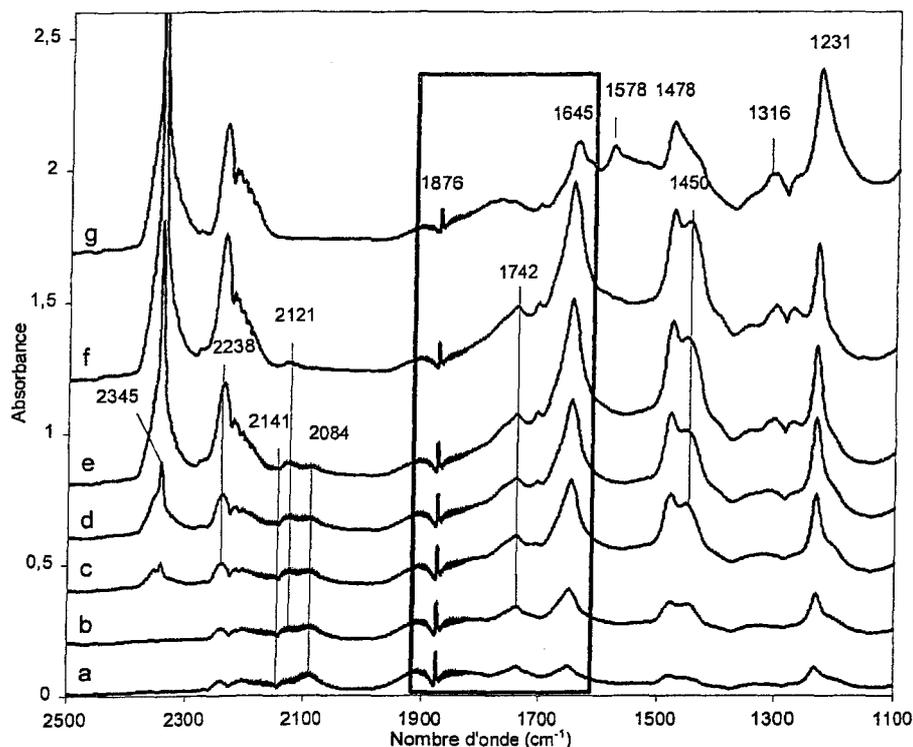


Figure IV - 14. Spectres IR obtenus après exposition au mélange CO+NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C et (g) 300°C.

Au-delà de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , on observe les bandes d'absorption caractéristiques de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  centrées, respectivement, à 2345 et 2220  $\text{cm}^{-1}$ . Une contribution se superpose à ce dernier signal vers 2238  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à la formation d'espèces isocyanate ( $-\text{NCO}$ ), localisées sur le support.

### II.3.b. Pd(10% pds)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

La Figure IV - 15 représente les spectres IR obtenus sur Pd10 après exposition au mélange stœchiométrique CO+NO pour différentes températures de réaction comprises entre 25 et 300°C.

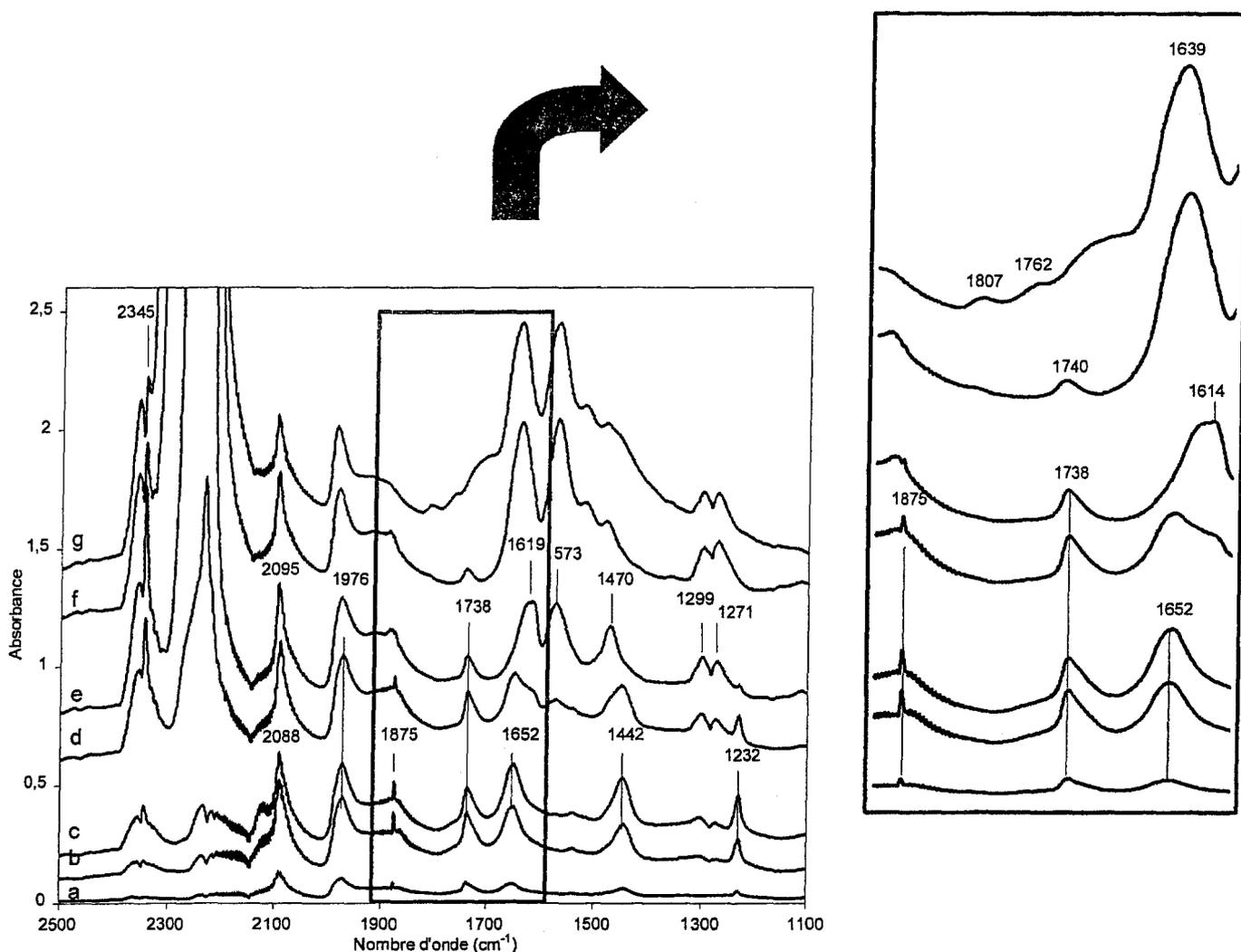


Figure IV - 15. Spectres IR obtenus après exposition au mélange CO+NO sur Pd10 pré-réduit en montée de température : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C et (g) 300°C.

Contrairement à ce qui est observé sur le catalyseur Pd1, l'exposition sous mélange CO+NO du Pd10 à température ambiante conduit à l'apparition de bandes d'absorption intenses, à haut nombre d'onde, à 2088 et 1976  $\text{cm}^{-1}$ , associées à la formation d'espèces CO adsorbé neutre, Pd-CO, et d'espèces CO adsorbé multiponté, Pd<sub>x</sub>-CO, sur Pd métallique. A plus bas nombre d'onde, deux bandes apparaissent à 1738 et 1652  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux espèces NO neutre adsorbé linéairement, Pd-NO, et NO chargé négativement, Pd-NO<sup>δ-</sup>, ou NO doublement coordonné sur palladium.

Une augmentation de la température mène à peu de modification sur les bandes d'absorption des espèces CO adsorbé. Cependant, la formation plus importante sur Pd10

d'espèces isocyanate ( $2231\text{ cm}^{-1}$ ) pourrait masquer l'existence d'espèces CO adsorbé sur des sites  $\text{Pd}^{\delta+}$ . Notons un déplacement de la bande d'absorption des espèces Pd-CO linéaire vers les plus hauts nombres d'onde ( $2095\text{ cm}^{-1}$ ), qui pourrait témoigner de la formation d'espèces  $\text{Pd}^{\delta+}$ -CO. Cependant, il faut mentionner que ces tendances sont beaucoup moins marquées que sur Pd1 où finalement, à  $250^{\circ}\text{C}$ , seule la bande d'absorption d'espèces  $\text{Pd}^{\delta+}$ -CO est observé à  $2121\text{ cm}^{-1}$ . Ces arguments semblent également corrects au regard des évolutions observées sur les bandes d'absorptions des espèces nitrosyle. Bien que l'on observe le développement de bandes à  $1807$  et  $1762\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques d'espèces NO chargé positivement, leur intensité demeure inférieure à celle associée aux espèces NO neutre.

## **II. 4. Discussion**

L'atout de la spectroscopie infrarouge est de caractériser des espèces adsorbées à la surface de catalyseurs dans des conditions opératoires plus réalistes, en travaillant notamment à pression atmosphérique, ce qui n'est pas le cas pour l'XPS. Au cours de notre étude, nous avons pu mettre en évidence différentes espèces nitrosyles et carbonyles adsorbés sur palladium. Nos protocoles expérimentaux ne sont pas adaptés à la caractérisation d'intermédiaires réactionnels mais plutôt à la recherche d'espèces stables, qui peuvent avoir une incidence sur les propriétés catalytiques du palladium dans les réactions de transformation de NO. L'existence de ces différentes espèces donne des informations d'ordre structural mais également sur les modifications, induites lors de la réaction, sur la nature de la phase active.

Nous nous intéresserons dans cette discussion principalement aux espèces nitrosyles et carbonyles sur palladium, en laissant de côté la formation d'espèces nitrate et nitrite, dues essentiellement à l'interaction entre NO et l'alumine. Pourtant l'étude XPS suggère la présence de ces espèces sur le métal. Nous soulevons ici une limite de la technique pour la détection de ces espèces oxydées sans doute en raison de leur faible concentration sur le métal par rapport à celles stabilisées sur alumine.

Quatre espèces nitrosyles sont détectées sur Pd1 à 1650, 1750, 1770 et 1790  $\text{cm}^{-1}$ . Sur Pd10 on retrouve les bandes situées à 1750 et 1770  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées respectivement à des espèces NO adsorbé neutre sur  $\text{Pd}^0$  présentant une géométrie linéaire et des espèces NO chargé positivement,  $\text{Pd-NO}^{\delta+}$ . Une bande large signalée à 1830  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à des espèces  $\text{Pd}^{2+}\text{-NO}$ . Cette attribution coïncide également avec la formation d'espèces carbonyles  $\text{Pd}^{2+}\text{-CO}$  lorsque le catalyseur est mis en contact avec CO après exposition sous NO à 300°C. Sur la base de ces observations, l'interaction entre NO et/ou CO avec le palladium permet d'obtenir de façon indirecte des informations sur le degré d'oxydation du palladium qui corroborent correctement celles extraites de l'analyse XPS. L'accumulation d'atomes d'oxygène à la surface du palladium va engendrer des espèces NO chargé positivement, l'effet inductif électroattracteur de l'oxygène diminuant la rétrodonation des électrons d du métal vers les orbitales moléculaires anti-liantes  $\pi^*$  de NO. Notons que ce phénomène est beaucoup plus atténué pour Pd10 où prédominent les espèces NO neutre, contrairement à ce qui est observé sur Pd1.

Dans le cas des bandes IR situées dans la région 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ , les attributions sont moins évidentes en raison des signaux larges, mal résolus et de faible intensité.

Sur Pd1 on observe initialement une bande à 1650  $\text{cm}^{-1}$  qui se déplace vers les plus bas nombres d'onde et s'atténue fortement lorsque la température augmente. Dans le cas du Pd10, la situation est très différente. En effet, le signal, initialement à 1630  $\text{cm}^{-1}$ , se déplace vers les plus hauts nombres d'onde et persiste à 300°C. Dans ce domaine de nombre d'onde peuvent co-exister des espèces NO chargé négativement et/ou présentant différents types de géométries d'adsorption, sous forme coudée et pontée, sur des sites de palladium métallique. La présence d'espèces NO ponté semble être confortée par la mise en évidence d'espèces CO ponté, aussi bien sur Pd1 que sur Pd10. Ces espèces CO ponté sont en plus grande proportion que les espèces CO linéaire sur Pd10 que sur Pd1. Cette différence peut s'expliquer par des caractéristiques structurales différentes. La dispersion en métal, plus faible sur Pd10, indique des particules de palladium métallique plus grosses que sur Pd1 avec une proportion d'atomes situés sur les arrêtes et les coins, en supposant des particules sous forme cubique, plus

grande par rapport aux atomes situés sur les plans. Compte tenu que la dissociation de NO est reconnue pour être sensible à la structure du catalyseur, il semble logique d'observer une accumulation d'atomes d'oxygène, provenant de la dissociation de NO, accentuée sur Pd1 avec corrélativement un développement plus prononcé des espèces NO chargé positivement au détriment des espèces NO linéaire et NO chargé négativement et/ou NO ponté sur des sites de palladium métallique. L'observation de ces dernières espèces, caractérisées par un ordre de liaison inférieur à celui dans la molécule libre, laisse supposer que ce sont ces espèces (chargé négativement et/ou ponté) qui seront plus particulièrement impliquées dans le processus de dissociation de NO. Leur présence à 300°C sur Pd10 semble donc conforter leur plus faible réactivité par rapport à celles mises en évidence sur Pd1 à plus basse température.

L'adsorption successive de CO sur Pd1 et Pd10 préalablement exposés sous NO à 300°C montre des comportements différents. Sous NO, en absence de réducteur, on stabilise sur Pd1 des espèces NO chargé positivement qui ne sont pas déplacées par CO. En revanche la tendance inverse est observée sur Pd10 où la compétition d'adsorption est en faveur de CO. Ces observations sont toujours valables lorsque NO et CO sont introduits simultanément. Au cours de la réduction de NO par CO, la présence de CO n'empêche pas le développement des bandes à 1772 et 1795  $\text{cm}^{-1}$  sur Pd1. Au contraire on ne l'observe pas sur Pd10, les bandes les plus intenses étant plutôt caractéristiques des espèces CO adsorbé. Ainsi les catalyseurs Pd1 et Pd10 se singularisent par leur composition en espèces adsorbées, Pd1 étant principalement recouvert par NO et Pd10 par CO. Cette différence permet d'expliquer la formation d'espèces isocyanate (NCO) sur alumine, beaucoup plus importante sur Pd10 que sur Pd1. En effet, il est accepté dans la littérature<sup>47,48</sup> que ces espèces isocyanate se forment initialement sur le métal par réaction entre  $\text{N}_{\text{ads}}$  et  $\text{CO}_{\text{ads}}$  puis migrent sur le support. Le taux de recouvrement en CO sur Pd10, très supérieur à celui observé sur Pd1, et la stabilisation d'espèces NO chargé positivement sur ce dernier catalyseur, qui sont inaptes à la dissociation pour former des espèces  $\text{N}_{\text{ads}}$  et  $\text{O}_{\text{ads}}$ , permettent d'expliquer correctement les différences observées dans la formation des espèces isocyanate.

### III. ETUDE *IN SITU* PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE RESONANCE

#### III.1. L'oxyde de palladium

Si la diffusion Raman ne permet pas d'identifier les phases métalliques de métaux, cette technique de caractérisation vibrationnelle est par contre bien adaptée pour la caractérisation des oxydes métalliques<sup>49,50</sup>. Cependant, il est généralement difficile de détecter les oxydes de métaux nobles dans les catalyseurs utilisés en post-combustion automobile car ils sont opaques et ne sont présents qu'en très faibles concentrations. Le système PdO présente la particularité de présenter une bande d'absorption à  $\sim 2,5$  eV<sup>51</sup>, qui peut dès lors permettre d'envisager des études par Raman de résonance.

##### III.1.a. Effet Raman de résonance

Lorsque la longueur d'onde de la radiation incidente est proche de celle d'une bande d'absorption électronique de la molécule, on a alors un phénomène de diffusion Raman de résonance (schéma Figure II - 4b). On observe alors un effet d'exaltation important sur l'intensité des raies de vibrations du chromophore, c'est-à-dire de l'entité ou du groupement impliqué dans la transition électronique. McBride *et al.*<sup>52</sup> ont calculé pour le mode actif le plus intense de PdO une énergie moyenne de l'« exciton » de 2,42 eV et une largeur à mi-hauteur de 0,07 eV. A la fois la position et la largeur à mi-hauteur correspondent à la bande d'absorption à  $\sim 2,5$  eV rapportée initialement par Nilsson et Shivaraman pour PdO. Nous avons alors choisi de travailler avec le laser solide Nd-YAG doublé en fréquence à 532,16 nm, correspondant à une énergie de 2,33 eV, afin de profiter de l'effet Raman de résonance du système PdO.

## III.1.b. Spectre de référence de PdO

La Figure IV - 16 représente le spectre Raman d'un échantillon commercial d'oxyde de palladium, PdO (Interchim). Conformément aux données de la littérature, présentées dans le chapitre III, ce spectre représente l'empreinte caractéristique de l'oxyde de palladium, PdO<sup>52,53,54,55</sup>. De nombreuses raies sont observées à 275, 331, 410 (épaulement), 432, 555, 632, 696 et d'autres, plus larges et plus faibles, à plus haut nombre d'onde à 1026, 1070, 1149 et 1254 cm<sup>-1</sup>.

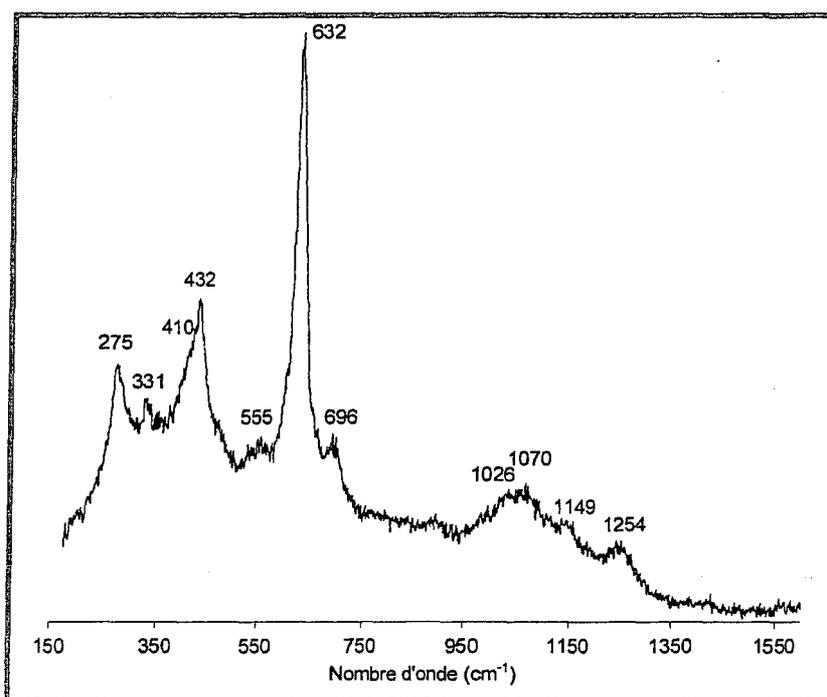


Figure IV - 16. Spectre Raman *in situ* de l'oxyde de palladium (PdO) à 25°C sous atmosphère ambiante (laser Nd : YAG à 532,16 nm - 14 mW).

Pourtant, en se basant sur l'analyse des modes normaux de vibration (Rousseau *et al.*<sup>56</sup>), seules deux raies sont attendues en spectroscopie Raman de symétrie B<sub>1g</sub> et E<sub>g</sub> (schématisées dans la Figure III - 5). L'étude en polarisation effectuée par Weber *et al.*<sup>54</sup> et McBride *et al.*<sup>52</sup> a permis d'attribuer les raies situées à 632 et 432 cm<sup>-1</sup> aux deux modes Raman permis et respectivement aux espèces de symétrie B<sub>1g</sub> et E<sub>g</sub>. Les raies supplémentaires observées sur le spectre sont dues, soit à l'effet de résonance qui

permettrait l'apparition de raies normalement interdites<sup>54</sup>, soit à un phénomène de diffusion de second ordre<sup>52</sup>.

La seule différence qui apparaisse alors avec les données spectrales de la littérature est la valeur de la position de la raie la plus intense, caractéristique du mode  $B_{1g}$ , relevée à  $632\text{ cm}^{-1}$ , qui est majoritairement rapportée dans la littérature à  $650\text{ cm}^{-1}$  pour différents types d'échantillons. En effet, Chan et Bell<sup>53</sup> ont, en premier, rapporté le spectre de PdO en suivant la calcination *in situ* de  $\text{PdCl}_2$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  pendant 5h et observent la raie la plus intense à  $648\text{ cm}^{-1}$  (laser  $\text{Ar}^+$  à  $514,5\text{ nm}$  ;  $0,4 - 160\text{ mW}$  à l'échantillon). En analysant un échantillon  $\text{Pd}(9\% \text{ pds})/\text{SiO}_2$  calciné à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2,5h, la raie Raman principale est observée à  $651\text{ cm}^{-1}$ . En se basant sur des analyses complémentaires, par diffraction de rayons X et par XPS, montrant clairement la formation d'une phase PdO, ils concluent à la formation de cristallites de PdO sur  $\text{SiO}_2$ . Il faudra ensuite attendre les travaux de Weber *et al.*<sup>54</sup> (laser  $\text{Ar}^+$  à  $514,5\text{ nm}$ ), puis ceux de McBride *et al.*<sup>52</sup> (laser  $\text{Ar}^+$  à  $514,5\text{ nm}$  ;  $100\text{ mW}$ ) pour mettre en évidence l'effet Raman de résonance et attribuer les différentes raies observées sur le spectre de PdO. Cependant Weber *et al.*<sup>54</sup> ont étudié des échantillons de différentes natures, issus de diverses préparations (films minces, feuilles de métal oxydé, poudres et monocristaux). Excepté pour les poudres, ils observent, pour chacun des échantillons analysés, la raie la plus intense, fine, à  $650\text{ cm}^{-1}$ . Weber *et al.*<sup>54</sup> précisent bien que, pour les poudres de PdO, humide ou non, ils ont observé un élargissement de la raie d'un facteur 2-3 et un déplacement de  $15\text{ cm}^{-1}$  de la raie la plus intense vers les plus bas nombres d'onde, ce qui ramène la position de la raie vers  $635\text{ cm}^{-1}$ . Compte tenu de ces différences, ils décidèrent de restreindre leur étude aux films et feuilles de métal. Enfin, Otto *et al.*<sup>55</sup> ont analysé par spectroscopie Raman (laser  $\text{Ar}^+$  à  $514,5\text{ nm}$  ;  $2\text{ mW}$ ) des échantillons sous forme de poudre, d'oxyde de palladium supporté sur  $\gamma$ -alumine à différentes teneurs en métal. Ils observent, en s'appuyant sur les résultats de McBride *et al.*<sup>52</sup>, la raie Raman principale à  $651\text{ cm}^{-1}$ . A noter également les travaux de Williams *et al.*<sup>57</sup> qui relatent des expériences en SERS, technique Raman qui requiert une préparation spécifique de l'échantillon. En effet, les surfaces de métaux de transition actives en SERS sont préparées en déposant par électrochimie des films ultra-minces

de métaux sur des surfaces d'or, préalablement rendues rugueuses, également par électrochimie. Ces surfaces présentent une remarquable activité en SERS, permettant d'obtenir une exaltation des intensités des raies Raman. Au cours de l'adsorption de NO en montée de température sur une surface de Pd, ces auteurs observent, entre autre, à partir de 250°C l'apparition de raies à 450 et 665  $\text{cm}^{-1}$  (laser  $\text{Kr}^+$  à 647,1 nm) qu'ils attribuent à la formation d'oxyde de palladium. Par conséquent, il semble que la position du mode  $B_{1g}$  de l'oxyde de palladium, d'après la littérature, dépend du mode de préparation de l'échantillon et surtout en grande partie des conditions expérimentales d'acquisition du spectre (atmosphère, puissance du laser,...) qui ne sont pas clairement précisées dans certaines publications.

En effet, au cours de notre étude, nous avons également pu observer la raie Raman la plus intense à une position de 650  $\text{cm}^{-1}$ , en prenant soin de diminuer, par le biais de filtres, la puissance du laser d'un facteur 10 (spectre Figure IV - 17a).

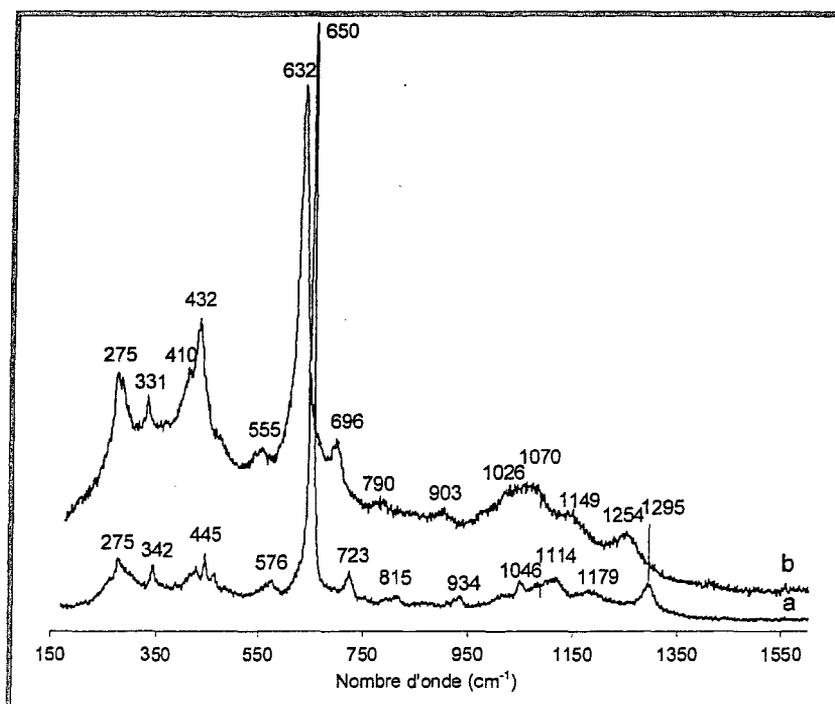


Figure IV - 17. Spectres Raman de l'oxyde de palladium, PdO, enregistrés sur le même grain, à température et atmosphère ambiantes, en fonction de la puissance du laser Nd : YAG : (a) 1,4 mW et (b) 14 mW.

Le spectre Raman présente l'allure caractéristique d'un spectre de PdO (Figure IV - 17b) malgré des modifications significatives sur le rapport des intensités relatives des modes  $B_{1g}$  et  $E_g$  et un déplacement de la majorité des raies, plus ou moins marqué, vers les plus hauts nombres d'onde. La raie, associée au mode  $B_{1g}$  de PdO, est plus intense et s'est affinée, contrairement à celle, associée au mode  $E_g$ , dont l'intensité a fortement diminué. Cette observation suggère que, puisque la longueur d'onde de l'excitatrice est inchangée entre les deux spectres, l'augmentation de l'intensité du mode  $B_{1g}$  peut être due à une modification de l'effet de résonance liée à une variation de la structure électronique de PdO alors que le déplacement du mode  $B_{1g}$  vers les plus hauts nombres d'onde à  $650\text{ cm}^{-1}$  peut être dû à un effet d'expansion thermique<sup>52</sup>. Ce déplacement vers les plus hauts nombres d'onde de la raie Raman principale, associée au mode  $B_{1g}$  caractéristique de PdO, en fonction de la puissance du laser a été régulièrement observé pour un échantillon à l'air.

Ce glissement de raie a également été observé sur le spectre de l'oxyde de palladium obtenu en utilisant un laser HeNe de longueur d'onde 632,86 nm (4,5 mW) (spectre Figure IV - 18a). En comparant ce spectre avec celui obtenu avec une excitatrice de 532,16 nm (14 mW) (spectre Figure IV - 18b) sur le même grain analysé, on observe une diminution d'intensité de l'ensemble des raies caractéristiques de PdO. Le mode  $B_{1g}$  est toujours observable à  $643\text{ cm}^{-1}$ , cependant le mode  $E_g$  est à peine détectable à  $420\text{ cm}^{-1}$ , phénomène déjà observé par McBride *et al.*<sup>52</sup>. En effet, ces auteurs rapportent que le rapport des intensités relatives des modes  $B_{1g}$  et  $E_g$  varie en fonction de la longueur d'onde de l'excitatrice et augmente avec la fréquence de la source. En outre, l'ensemble des autres raies dues à l'effet de résonance n'est plus observable (spectre a), indiquant que l'effet de résonance est fortement atténué à 632,86 nm.

Nous pouvons donc considérer que nous avons un effet de résonance lors de l'excitation à 532,16 nm mais l'origine exacte du glissement du mode  $B_{1g}$  n'est pas encore clairement établie.

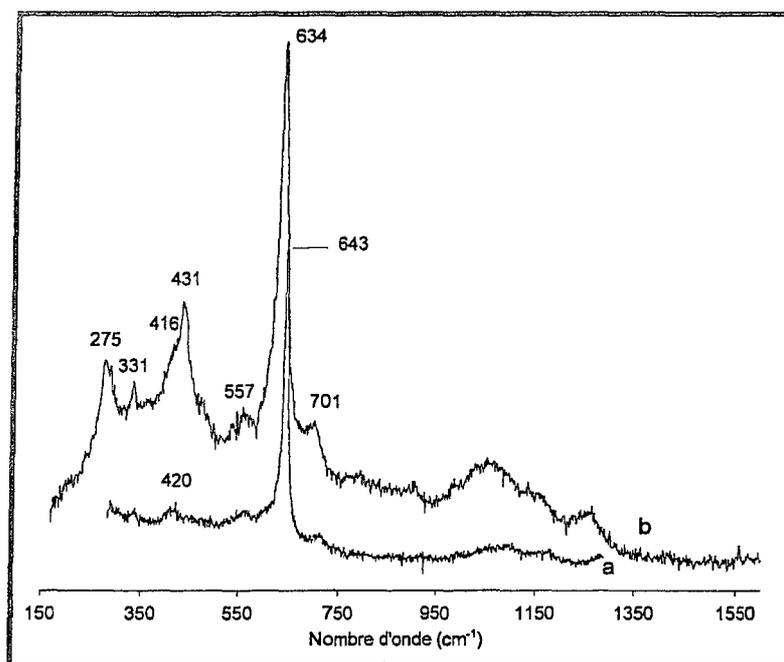


Figure IV - 18. Spectres Raman de l'oxyde de palladium, PdO, enregistrés sur le même grain, à atmosphère et température ambiantes, sous différents rayonnements d'excitation : (a)  $\lambda = 632,86$  nm (laser HeNe, 4,5 mW), (b)  $\lambda = 532,16$  nm (laser solide Nd :YAG, doublé en fréquence, 14 mW).

### III.1.c. Effet de la température en mode statique

Nous avons tout d'abord évalué l'influence de la température sur les caractéristiques spectrales de l'oxyde de palladium massique sous air en mode statique. En effet, s'il est reconnu que la température peut induire des glissements de raies, elle peut également modifier les sections efficaces de diffusion Raman<sup>58</sup> et ainsi induire des variations d'intensité des raies.

Les spectres Raman *in situ* de PdO au cours de la montée de température sous air en mode statique jusqu'à 300°C sont représentés sur la Figure IV - 19. Sur l'ensemble des spectres enregistrés, aucune modification significative n'est observée au cours de la montée de température. En effet, la position de la raie la plus intense reste inchangée à 626  $\text{cm}^{-1}$  (spectres a à e), au cours de la montée en température. A 300°C, la raie est pointée à 629  $\text{cm}^{-1}$  (spectre f), les valeurs enregistrées restant cependant inférieures à la limite de résolution du spectromètre.

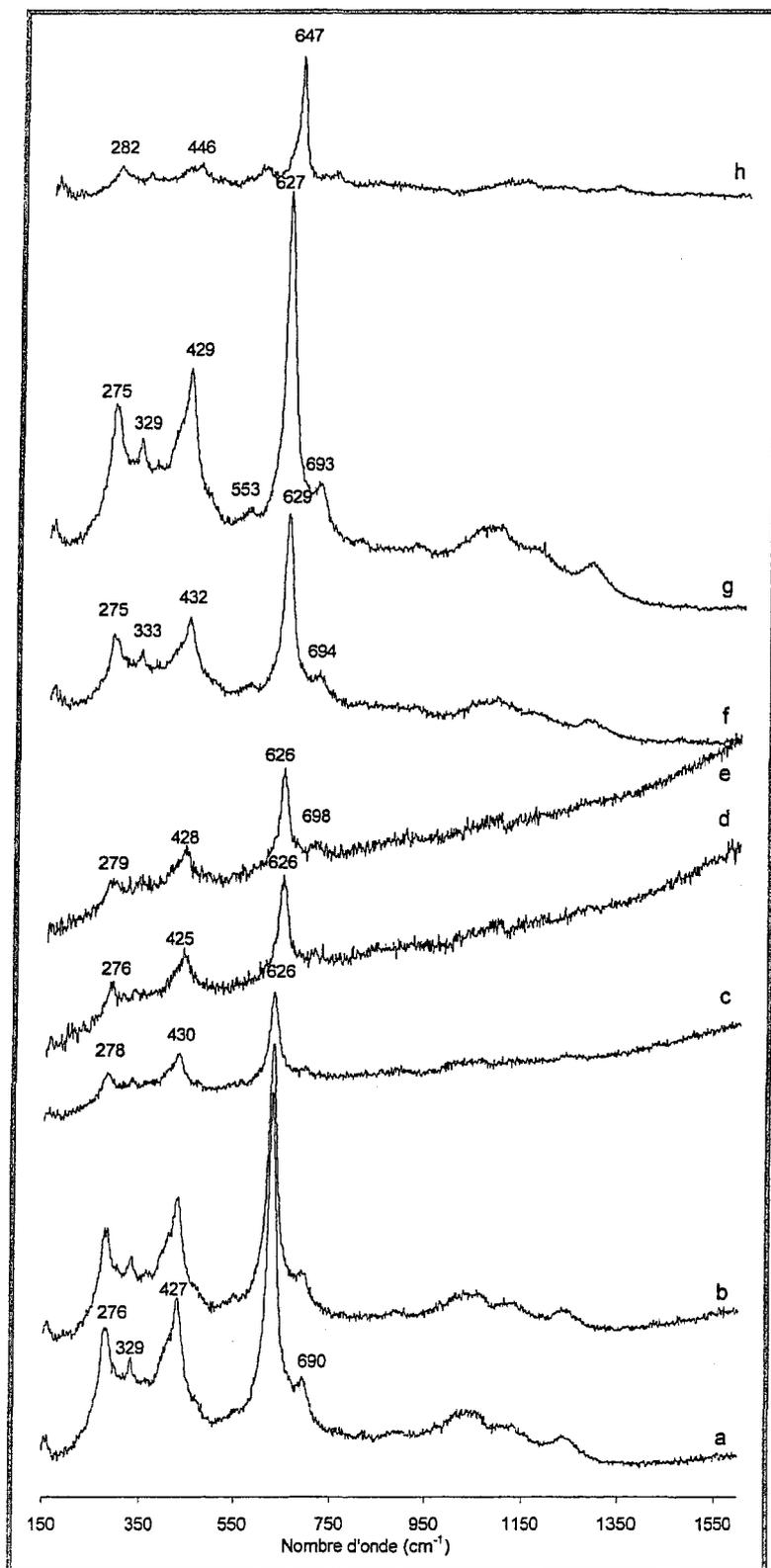


Figure IV - 19. Spectres Raman *in situ* de l'oxyde de palladium massique (PdO) en montée de température sous atmosphère ambiante en statique : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C et (h) retour rapide à 25°C.

En outre, à cette température, les raies situées à bas nombres d'onde sont bien résolues. La largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique du mode  $B_{1g}$  reste elle aussi invariante en fonction de la température et sa valeur moyenne est de  $21 \text{ cm}^{-1}$ .

Pendant la montée en température, entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$ , apparaît un phénomène important de fluorescence, qui induit une détérioration du rapport signal/bruit (spectres c, d et e). L'origine exacte des phénomènes de fluorescence en spectroscopie Raman n'est pas clairement établie à ce jour et est diverse. Cet effet de fluorescence qui survient ici lors de l'élévation de la température peut aussi provenir de la présence d'impuretés organiques<sup>58</sup>. Nous pouvons donc conclure que la montée progressive en température sous air en mode statique n'altère pas de manière significative les caractéristiques spectrales de l'oxyde PdO massif, puisque les spectres enregistrés à  $25$  et  $300^\circ\text{C}$  sont similaires.

Nous avons par ailleurs pu observer, qu'au cours d'un refroidissement rapide à température ambiante, la raie la plus intense se déplace alors vers les plus hauts nombres d'onde pour atteindre la valeur de  $647 \text{ cm}^{-1}$  (spectre h). Un élargissement apparaît à la base de cette raie, dans les bas nombres d'onde, suggérant une contribution vers  $627 \text{ cm}^{-1}$  (position de la raie observée sur le spectre g). De plus, les raies situées à bas nombres d'onde sont moins bien résolues et moins intenses. En effet, l'intensité relative de la raie à  $446 \text{ cm}^{-1}$  est très inférieure à celle observée au cours du traitement thermique. Ce déplacement vers les plus hauts nombres d'onde de la raie Raman principale, caractéristique de PdO, a été régulièrement observé après refroidissement rapide de l'échantillon alors que la raie retrouve sa position d'origine au cours d'un refroidissement lent. Si aucune explication précise n'est proposée à ce jour, on peut émettre l'hypothèse que ce refroidissement rapide, analogue à une trempe, modifie la structure du système induisant une variation de l'effet de résonance.

### **III.2. Palladium massif**

Deux catalyseurs massifs au palladium ont été étudiés. Ils se différencient par leur surface spécifique. L'oxyde de palladium PdO présente une aire spécifique de  $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Le catalyseur noir de Pd ré-oxydé à l'air ambiant sous forme d'oxyde a une aire spécifique supérieure ( $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Ces deux catalyseurs ont subi préalablement une réduction sous hydrogène à respectivement  $300$  et  $200^\circ\text{C}$  pour PdO et noir de Pd de façon à stabiliser le palladium sous sa forme métallique avant exposition sous différentes atmosphères réactionnelles : sous mélange NO ( $P_{\text{NO}} = 5 \text{ kPa}$ ) puis sous mélange stœchiométrique NO+CO ( $P_{\text{NO}} = P_{\text{CO}} = 5 \text{ kPa}$ ) pour des températures de réaction comprises entre  $25$  et  $300^\circ\text{C}$ .

#### **III.2.a. Exposition sous NO de PdO massif pré-réduit en montée de température**

Les spectres Raman *in situ* de l'oxyde de palladium préalablement traité ( $\text{H}_2 - 300^\circ\text{C} - 2\text{h}$ ) avant exposition sous NO à différentes températures sont représentés sur les Figure IV - 20 et Figure IV - 22.

Le spectre Figure IV - 20a de l'oxyde de palladium massif enregistré à température ambiante est mal résolu et présente néanmoins, en plus des deux modes Raman caractéristiques de PdO à  $425$  et  $622 \text{ cm}^{-1}$ , une raie supplémentaire intense à  $565 \text{ cm}^{-1}$ . Il faut savoir qu'en fonction du grain analysé, des différences peuvent apparaître qui peuvent être dues à l'hétérogénéité de la poudre (tailles de particules, compositions et morphologies différentes<sup>58</sup>) ou à la présence d'impuretés.

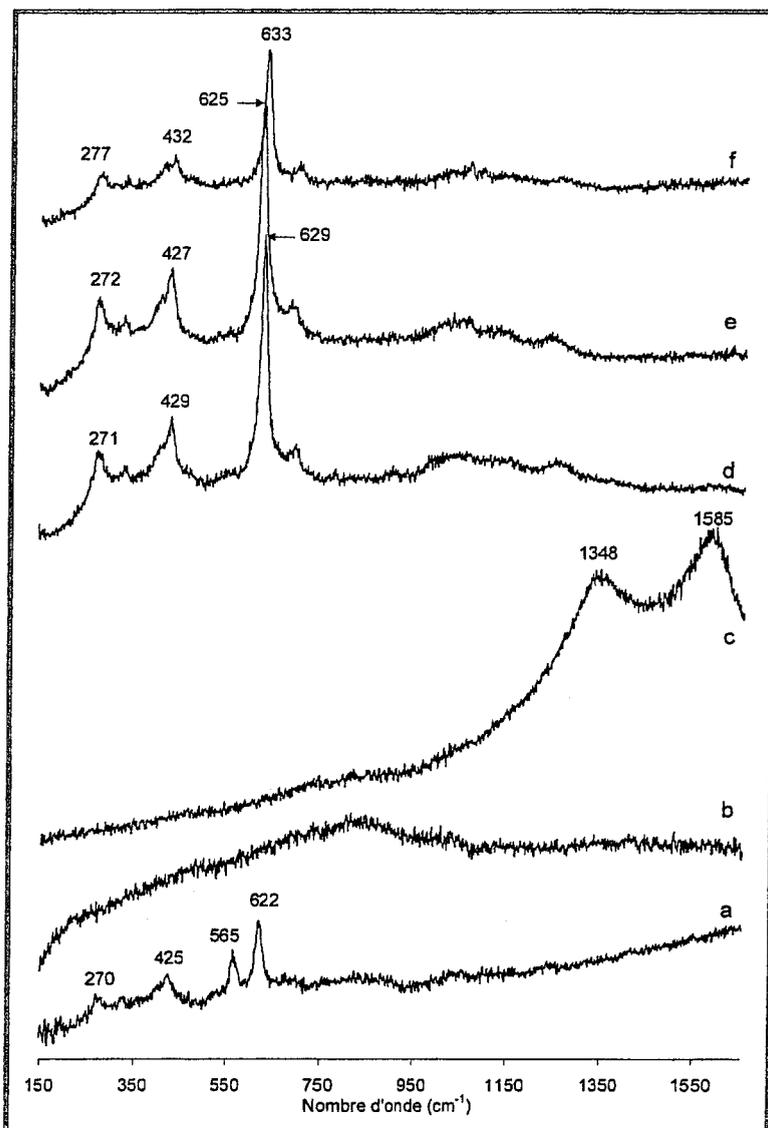


Figure IV - 20. Spectres Raman *in situ* de l'oxyde de palladium (a) à 25°C, (b) à 25°C après réduction sous H<sub>2</sub> (300°C - 2h), (c) après exposition sous flux de NO (25°C - 30min), (d) montée à 50°C en statique, (e) après exposition sous flux de NO (50°C - 30min) et (f) descente à 25°C en statique.

En effet, en analysant plus attentivement différents grains de l'échantillon d'oxyde de palladium massif dont les spectres Raman sont représentés sur la Figure IV - 21, nous avons isolé le spectre Raman (Figure IV - 21a) caractéristique d'une espèce présente dans l'échantillon comme impureté qui n'a pas pu être identifiée, présentant trois raies à 195, 532 et 569 cm<sup>-1</sup>. Il apparaît clairement que le spectre Figure IV - 21c est la somme des contributions caractéristiques de PdO massif (spectre b) et de celles de cette impureté (spectre a).

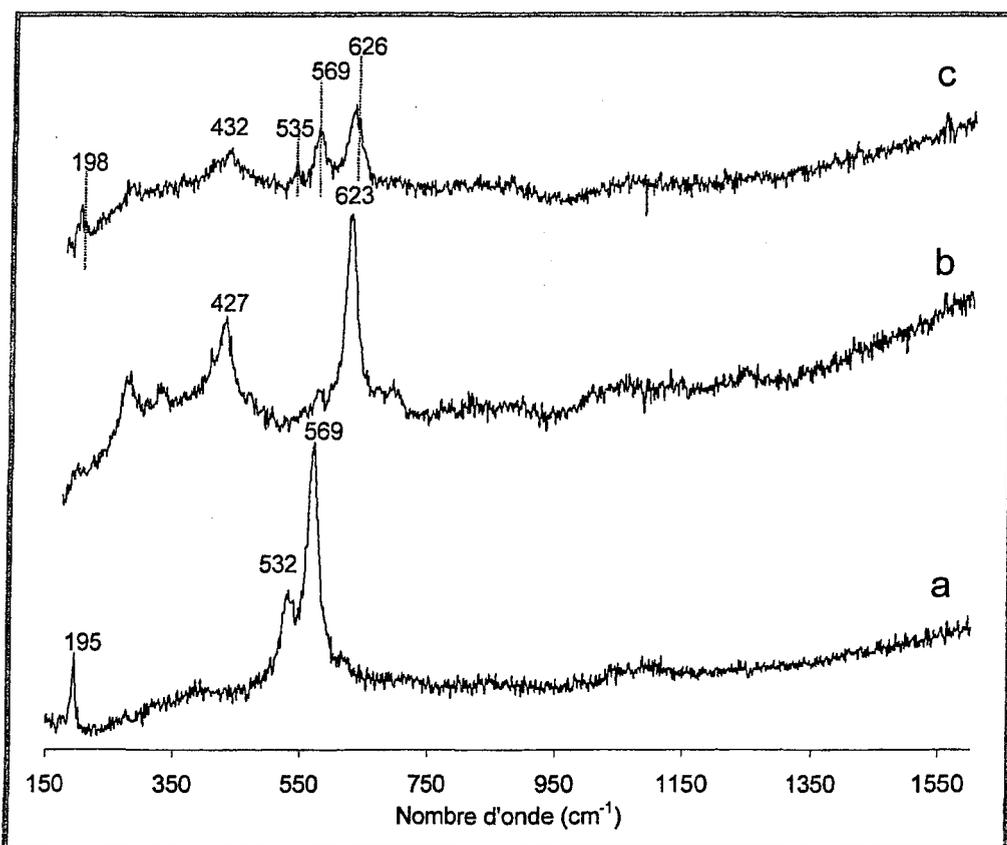


Figure IV - 21. Spectres Raman *in situ* de différents grains d'oxyde de palladium analysés à température et atmosphère ambiantes.

Après réduction sous hydrogène (300°C - 2h) (spectre Figure IV - 20b), aucun signal Raman n'est observé, soulignant une réduction de l'oxyde de palladium en palladium métallique. Après exposition sous NO (30min) à température ambiante, deux nouvelles raies intenses et larges apparaissent à 1348 et 1585  $\text{cm}^{-1}$  (spectre c). Ces contributions sont dues à la présence d'impuretés carbonées (1350 et 1580  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>59</sup>. Lors de la montée en température à 50°C (en statique), on n'observe plus ces raies mais l'empreinte de PdO apparaît dont la raie principale est observée à 629  $\text{cm}^{-1}$  (spectre d). L'échantillon est de nouveau exposé sous flux de NO, cette fois à 50°C. Le spectre Raman est mieux résolu et la raie la plus intense est observée à 625  $\text{cm}^{-1}$ . De nouveau, un retour rapide à température ambiante sous atmosphère statique entraîne un déplacement de la raie principale, vers les plus hauts nombres d'onde, à 633  $\text{cm}^{-1}$  et une moins bonne résolution des raies à bas nombres d'onde (spectre f).

L'échantillon est maintenu en statique sous environnement réactionnel à température ambiante pendant une nuit. Le spectre obtenu (Figure IV - 22a) présente, en plus des

raies caractéristiques de PdO à 432 et 621  $\text{cm}^{-1}$ , des raies supplémentaires à 194, 530, 571, 850, 1170, 1216 et 1494  $\text{cm}^{-1}$  dont la plus intense se situe à 571  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité relative du mode  $B_{1g}$  de PdO est fortement atténuée par la présence d'impuretés dans l'échantillon caractérisées par les raies à 194, 530 et 571  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, l'analyse de l'intensité relative des raies à 432 et à 621  $\text{cm}^{-1}$  permet de supposer la présence d'une nouvelle entité dans la raie intense centrée à 432  $\text{cm}^{-1}$ . La raie large centrée vers 1190  $\text{cm}^{-1}$  est double et semble résulter de deux contributions à 1170 et 1216  $\text{cm}^{-1}$ . Il faut noter aussi que les raies normalement observées, sur le spectre de PdO, aux bas nombres d'onde (276 et 329  $\text{cm}^{-1}$ ) ne peuvent ici être discernées du bruit de fond. Une légère augmentation d'intensité des raies caractéristiques de PdO est observée après une montée en température à 100°C en statique (spectre b). Après exposition sous NO à 100°C (spectre c), nous observons un spectre de PdO mieux résolu avec l'ensemble des raies détectées à 274, 331, 434, 631 et 695  $\text{cm}^{-1}$ . La raie caractéristique principale de PdO redevient la plus intense et se déplace vers les plus hauts nombres d'onde de 621  $\text{cm}^{-1}$  (spectres a et b) à 631  $\text{cm}^{-1}$  (spectre c). Les quatre raies situées à 850, 1170, 1216 et 1494  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent après exposition sous NO à 100°C (spectre c) puis réapparaissent lorsque l'échantillon est refroidi rapidement à 25°C (spectre d). Ces évolutions réversibles suggèrent que ces raies puissent être associées à la formation d'espèces adsorbées résultant de l'interaction entre NO et le palladium. Cette même tendance est également observée après chauffage en statique (spectre e) suivi d'une exposition successive sous NO (spectre f) à 200°C et refroidissement rapide à température ambiante (spectre g). En revanche, un refroidissement rapide (spectre j) après chauffage en statique (spectre h) suivi d'une exposition sous NO (spectre i) à 300°C ne s'accompagne pas de la réapparition des quatre raies. Cette observation pourrait signifier une modification irréversible des propriétés de surface du palladium. Rappelons que la spectroscopie Raman ne permet pas de caractériser le palladium métallique et, dans nos conditions, n'est pas quantitative.

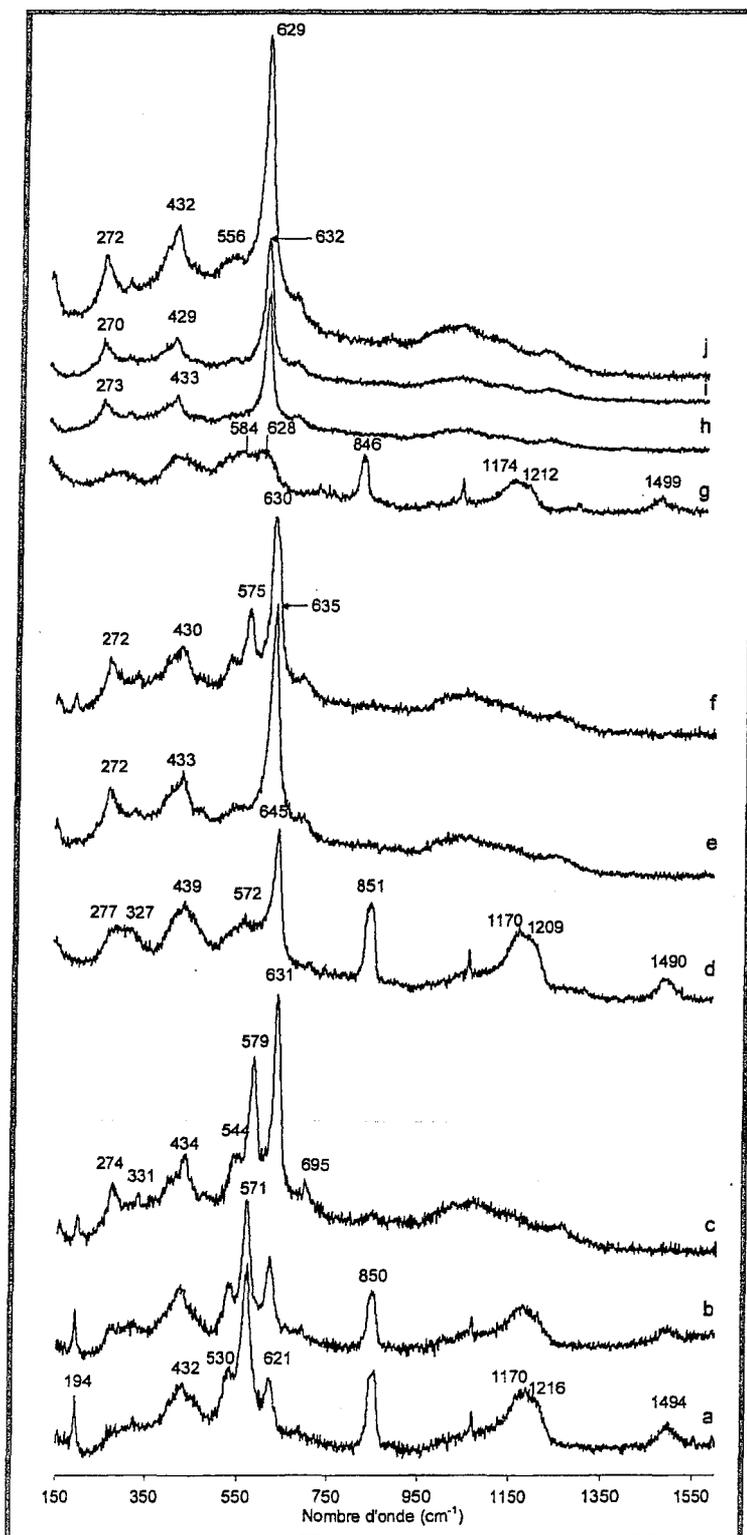


Figure IV - 22. Spectres Raman *in situ* de l'oxyde de palladium pré-réduit après exposition sous flux de NO à 50°C : (a) récupération à 25°C, (b) montée à 100°C en statique, (c) après exposition sous flux de NO (100°C - 30min), (d) descente à 25°C en statique, (e) montée à 200°C en statique, (f) après exposition sous flux de NO (200°C - 30min), (g) descente à 25°C en statique, (h) montée à 300°C en statique, (i) après exposition sous flux de NO (300°C - 30min) et (j) descente à 25°C en statique.

Par conséquent, sous atmosphère oxydante et à haute température, l'oxydation du palladium superficielle peut concerner l'ensemble des sites accessibles. La formation d'espèces adsorbées en interaction avec le métal n'a plus lieu à 300°C.

Il faut remarquer que sur chacun des spectres où apparaissent ces contributions à 850, 1170, 1216 et 1494  $\text{cm}^{-1}$  (spectres a, b, d et g), une contribution supplémentaire apparaît dans la raie large à 432  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de PdO. En effet, nous avons vu sur le spectre de référence de PdO que la raie attribuée au mode  $E_g$  (427  $\text{cm}^{-1}$ ) était moins intense que la raie attribuée au mode  $B_{1g}$  (626  $\text{cm}^{-1}$ ). De plus, sur chacun de ces spectres, le rapport des intensités relatives n'est pas respecté. Nous rediscuterons, par la suite, de cette nouvelle contribution dans le spectre Raman lorsque celle-ci sera mieux mise en évidence.

Nous avons observé lors des expositions successives sous NO en montée de température de l'oxyde de palladium massique pré-réduit ( $\text{H}_2$  - 300°C - 2h) la formation d'oxyde de palladium, parfaitement identifié par son spectre Raman caractéristique, ainsi que l'apparition de raies à 194, 544 et 571  $\text{cm}^{-1}$  associées à la présence d'impuretés qui disparaissent pour une température de 200°C et de raies à 850, 1170, 1216 et 1494  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à des espèces adsorbées sur palladium métallique que nous essayons d'identifier par référence aux données de la littérature<sup>19-22</sup>. Les structures et les nombres d'onde caractéristiques d'espèces de surface de type nitrito, nitro et nitro-nitrito sont résumés respectivement dans les Tableau IV - 5 et IV - 9.

Nitro-nitrito	$(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_4$	$\nu(\text{N=O})$ 1480 $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-O})$ 1210 $\text{cm}^{-1}$	
Nitrito monodenté	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})\text{Cl}_2$	$\nu(\text{N=O})$ 1461, 1445 $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-O})$ 1063 $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{ONO})$ 830 $\text{cm}^{-1}$
Nitro	$\text{K}_2(\text{Pd}(\text{NO}_2)_4)$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1434, 1400, 1374 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1340 $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{ONO})$ 827, 832 $\text{cm}^{-1}$
Nitrito bidenté chélaté	$\text{Co}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{NO}_2)_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1266 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1199, 1176 $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{ONO})$ 856 $\text{cm}^{-1}$

Tableau IV - 9. Modes de vibration de complexes nitro-nitrito, nitrito et nitro<sup>19</sup>.

Les raies à plus haut nombre d'onde à 1494 et 1216  $\text{cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux modes d'élongation  $\nu(\text{N}=\text{O})$  et  $\nu(\text{N}-\text{O})$  d'espèces nitro-nitrito lié au métal à la fois par l'atome d'azote et un atome d'oxygène (structure Tableau IV - 4g). Cependant, la raie à 1216  $\text{cm}^{-1}$  peut également être attribuée au mode d'élongation asymétrique  $\nu(\text{NO}_2)$  d'une espèce nitrito bidenté ponté (structure Tableau IV - 4d). En effet, Pozdnyakov et Filimonov<sup>21</sup> rapportent pour ce type d'espèce un seul mode vibrationnel à 1220 - 1205  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau IV - 5). Enfin, Nakamoto<sup>19</sup> rapporte que dans le cas d'une espèce nitrito bidenté chélaté (structure Tableau IV - 4c), le mode de déformation  $\delta(\text{ONO})$  est à plus haut nombre d'onde que dans le cas d'une espèce nitrito monodenté ou nitro, où le mode de déformation est observé vers 830  $\text{cm}^{-1}$ , et que le mode  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  se dédouble en deux raies à 1199 et 1176  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau IV - 9). Nous pouvons alors associer, respectivement, les raies observées à 850 et 1170, 1216  $\text{cm}^{-1}$  au mode de déformation  $\delta(\text{ONO})$  et au mode d'élongation symétrique  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  dédoublé d'espèces nitrito bidenté chélaté. De plus, nous avons observé qu'une contribution supplémentaire, liée à ces espèces moléculaires, se superposait au mode  $E_g$  caractéristique de PdO à 432  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est alors attribuable au mode d'élongation de la liaison Pd-O d'espèces nitrito bidentés adsorbés sur palladium métallique et/ou de la liaison Pd-N d'espèces nitro-nitrito adsorbés sur palladium métallique.

### **III.2.b. Exposition sous NO sur noir de Pd pré-réduit en montée de température**

Les spectres Raman *in situ* enregistrés sur un catalyseur noir de palladium massique pré-réduit ( $\text{H}_2$  - 200°C - 2h) après exposition sous NO en montée de température jusqu'à 300°C sont représentés sur la Figure IV - 23.

Le spectre Figure IV - 23a représente le noir de palladium à température ambiante, avant pré-traitement. Avec ses raies, bien résolues, situées à 273, 325, 427, 624 et 694  $\text{cm}^{-1}$ , ce spectre est caractéristique de l'oxyde de palladium. Ceci indique une oxydation superficielle importante du palladium massique, exposé à l'air ambiant.

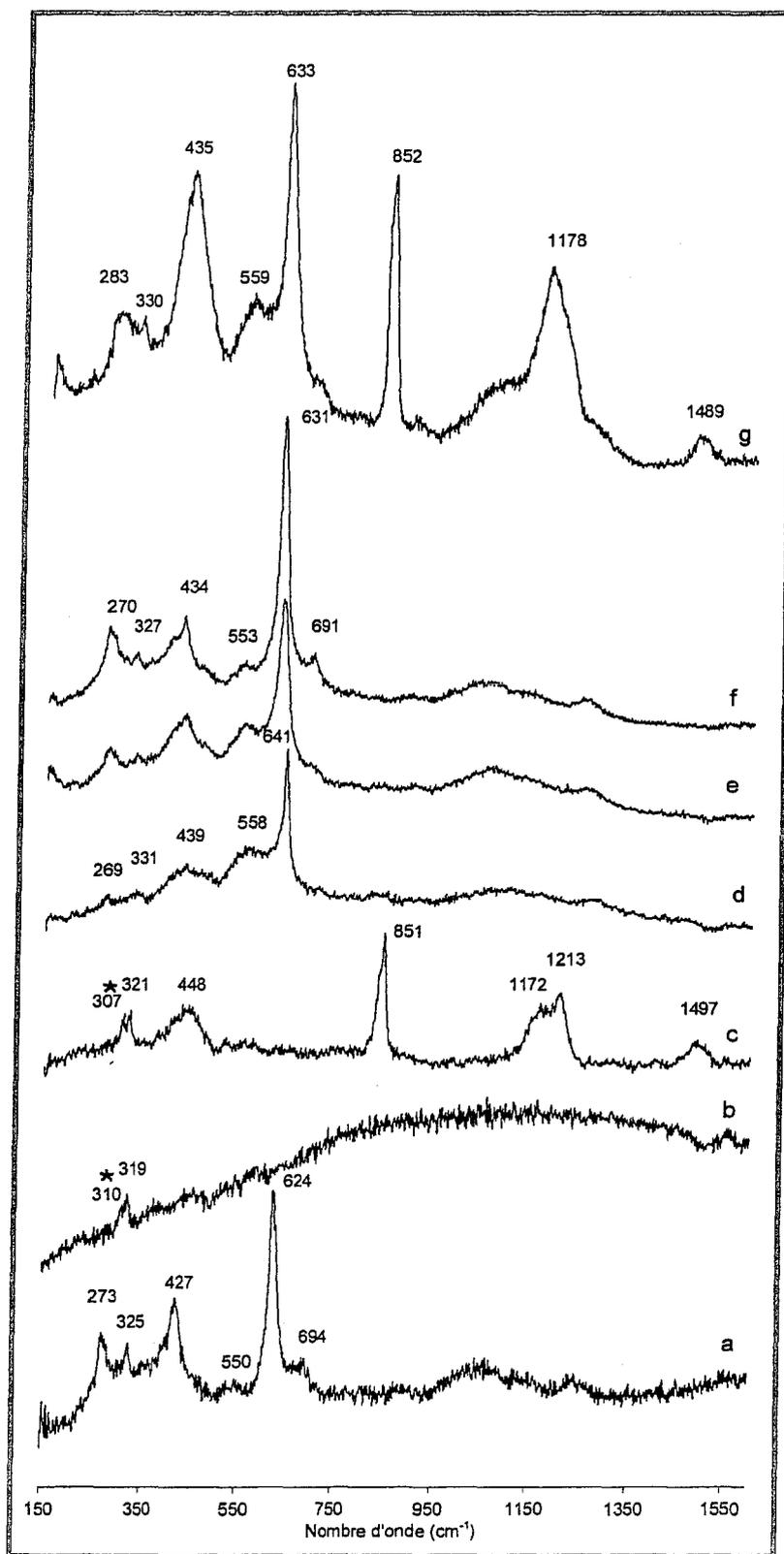


Figure IV - 23. Spectres Raman *in situ* du noir de palladium (a) à 25°C, (b) à 25°C après réduction sous H<sub>2</sub> (200°C - 2h), après exposition sous flux de NO (30min) à (c) 25°C, (d) 100°C, (e) 200°C, (f) 300°C et (g) récupération après une nuit en statique dans la cellule à 25°C. (\* raies parasites)

Après traitement sous  $H_2$  (spectre b), on observe un phénomène important de fluorescence mais aucune des contributions précédemment citées n'est observable. Par conséquent, nous pouvons supposer, en accord avec les résultats précédemment présentés au cours de l'étude par XPS, que le noir de palladium a été réduit sous forme métallique.

L'exposition sous NO à température ambiante sur le noir de palladium réduit conduit à l'observation de nombreuses raies à 448 (large), 851, 1172, 1213 et 1497  $cm^{-1}$  (spectre c). Aucune raie caractéristique de PdO n'est observable après exposition sous NO à 25°C. Ces raies ont été précédemment observées au cours de l'adsorption de NO sur l'oxyde de palladium massif pré-réduit. Apparaît ici, de manière plus évidente, une raie large à 448  $cm^{-1}$ , puisque aucune contribution caractéristique de PdO n'est détectée et ne vient donc se superposer sur le spectre.

Les expositions successives pendant 30min sous NO en fonction de la température (100, 200 et 300°C) conduisent à la disparition de ces raies et à la formation d'oxyde de palladium. Au cours de la montée en température, la raie principale se déplace vers les plus bas nombres d'onde, de 641  $cm^{-1}$  (spectre d) à 631  $cm^{-1}$  (spectre f), les raies supplémentaires à 270, 327, 434 et 691  $cm^{-1}$  étant mieux résolues à plus haute température (300°C). Ces modifications sur le spectre de PdO au cours de l'adsorption de NO en montée de température ne sont pas dues qu'à un effet de température en atmosphère réactionnelle mais reflètent bien des modifications chimiques sous conditions réactionnelles liées à l'accumulation d'atomes d'oxygène à la surface résultant de l'activation de la dissociation de NO lors de l'élévation de la température. Les atomes d'oxygène peuvent alors migrer dans le réseau du palladium et induire une meilleure cristallisation de la phase oxyde.

Après avoir laissé la cellule sous atmosphère statique pendant une nuit à température ambiante, nous avons observé le spectre g où se superposent à la fois les raies caractéristiques de PdO à 283, 330, 435, 559 et 633  $cm^{-1}$  et les modes de vibrations dus aux composés nitro-nitrito et/ou nitrito sur palladium métallique à 435, 852, 1178 (large) et 1489  $cm^{-1}$ . Un retour à température ambiante a permis la réapparition de ces espèces adsorbées sur le métal. Ce résultat est différent de celui obtenu sur

l'échantillon massif précédent où ces raies n'apparaissent plus après chauffage, exposition sous NO à 300°C et refroidissement à température ambiante. Bien que la montée en température en présence de NO ait conduit à la formation de PdO, il semble que l'oxydation de la surface du catalyseur noir de Pd pré-réduit n'a pas été aussi importante.

Enfin, nous avons étudié les caractéristiques spectrales de ces espèces azotées adsorbées en surface en fonction de la température. Les spectres Raman *in situ* enregistrés au cours de la montée en température sont représentés sur la Figure IV - 24.

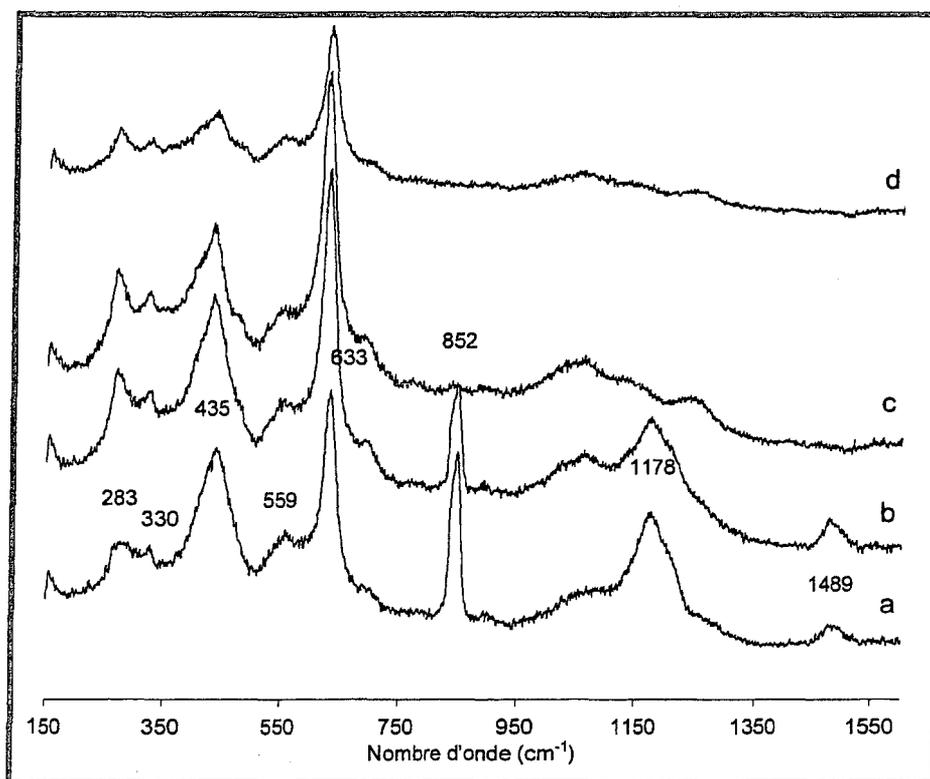


Figure IV - 24. Spectres Raman *in situ* du noir de palladium (a) récupération après une nuit en statique dans la cellule à 25°C, suivie d'une montée en température, en statique : (b) 50°C, (c) 100°C et (d) 200°C.

Au cours de l'élévation progressive de la température en mode statique, l'intensité des raies associées aux espèces adsorbées (435, 852, 1178 et 1489  $\text{cm}^{-1}$ ) tend à diminuer,

celles-ci disparaissant complètement pour une température de 200°C. A cette température ces espèces désorbent de la surface et/ou se décomposent.

Nous avons vu que l'exposition sous NO en montée de température de catalyseurs massiques prétraités sous hydrogène conduit à la formation de PdO et d'espèces nitro-nitrito et/ou nitrito bidenté adsorbés sur palladium métallique dont l'existence dépend de la température. Par ailleurs, nous avons observé la co-existence de ces espèces avec une phase PdO. D'autre part, aucune adsorption d'espèce n'est observée sur l'oxyde de palladium.

### **III.2.c. Exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO sur palladium massique pré-réduit en montée de température**

Nous avons voulu suivre l'évolution de la surface catalytique du noir de palladium préalablement traité sous hydrogène après exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO, malheureusement les résultats ont été infructueux. Nous nous sommes alors reportés sur un autre catalyseur palladium massique commercialisé par la firme Degussa-Merck. Il a été préalablement analysé par XPS et présente les mêmes caractéristiques spectrales que celles observées pour le noir de palladium pendant la réaction CO+NO en montée de température et présentées dans le paragraphe I. Les spectres Raman *in situ* enregistrés sur ce catalyseur pré-réduit (H<sub>2</sub> - 300°C - 2h) après exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO pendant 30 minutes pour différentes températures de réaction comprises entre 25 et 300°C sont représentés sur la Figure IV - 25.

L'exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO à température ambiante conduit à l'apparition d'un massif intense et large, dans les bas nombres d'onde, dont le maximum apparent se situe à 322 cm<sup>-1</sup> (spectre a) et dont l'intensité diminue fortement avec la montée en température pour disparaître complètement pour une température de réaction de 300°C (spectre f). Suite à une exposition prolongée sous mélange réactionnel à 25°C (spectre b), le massif est mieux résolu et trois raies distinctes

apparaissent à 277, 314 et 356  $\text{cm}^{-1}$ . Dès 50°C, l'intensité de ces trois raies diminue fortement, en particulier celle à 356  $\text{cm}^{-1}$ , qui n'est plus observable ensuite à 100°C.

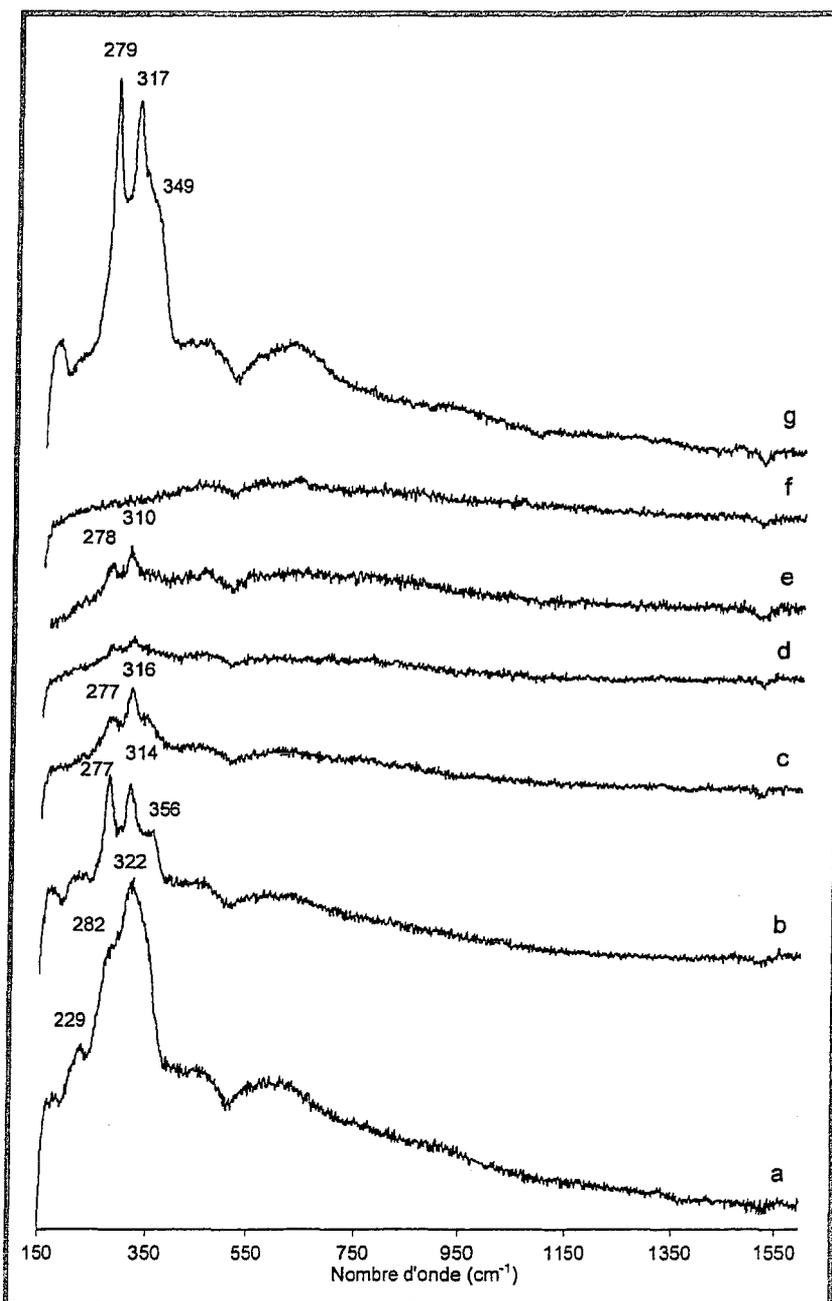


Figure IV - 25. Spectres Raman *in situ* d'un palladium massif pré-réduit sous  $\text{H}_2$  (300°C - 2h), après exposition au mélange stœchiométrique CO+NO (30min) en montée de température : (a) 25°C, (b) après 1h à 25°C, (c) 50°C, (d) 100°C, (e) 200°C, (f) 300°C et (g) après retour à température ambiante sous flux.

Un retour à température ambiante sous mélange réactionnel permet d'observer de nouveau les premières composantes à 279 et 317  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'un épaulement vers 349  $\text{cm}^{-1}$ . D'autre part, aucune raie caractéristique de PdO n'est observée au cours de la réaction CO+NO sur palladium massique pré-réduit. Il semble donc que les propriétés métalliques du palladium soient conservées au cours de la réaction, en accord avec l'étude menée par XPS.

Les différentes raies, observées à bas nombres d'onde ( $< 500 \text{ cm}^{-1}$ ), sont situées dans la région spectrale où sont normalement attendus les modes de vibration des liaisons métal-adsorbat. En effet, au cours de l'étude de l'adsorption de NO sur Pd(100) par HREELS, Nyberg et Uvdal<sup>26</sup> ont observé à faible recouvrement des pertes d'énergie à 306 et 1492  $\text{cm}^{-1}$  et à recouvrement élevé des pertes à 331 et 1678  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs relevées à haut nombre d'onde (1492 - 1678  $\text{cm}^{-1}$ ) sur Pd(100) correspondent au mode d'élongation de la liaison  $(\text{Pd})_2\text{-NO}$  où NO est une espèce doublement coordonnée sur deux atomes de palladium métallique<sup>25,29</sup>. D'autre part, une étude par SERS<sup>57</sup> de la co-adsorption de NO et de CO sur un film ultra-mince de Pd déposé par électrochimie sur une surface d'or, met en évidence un massif large et intense constitué de deux raies à 285 et 310  $\text{cm}^{-1}$ . Ces auteurs les ont attribuées, respectivement, au mode d'élongation de la liaison Pd-N où N est une espèce atomique et au mode d'élongation de la liaison  $(\text{Pd})_2\text{-NO}$  où NO est doublement coordonné. Ces auteurs observent également une diminution de l'intensité de ces raies quand la température augmente. Nous pouvons alors attribuer la raie observée dans notre étude à 310 - 322  $\text{cm}^{-1}$  au mode d'élongation de la liaison  $(\text{Pd})_2\text{-NO}$  où l'espèce NO est coordonnée sur deux atomes de palladium métallique. Cependant, tout comme Williams *et al.*<sup>57</sup> au cours de leur étude par SERS, nous n'observons pas le mode d'élongation de la liaison N-O de cette espèce adsorbée Pd<sub>2</sub>N-O, qui est attendu dans la région 1500 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ . A notre connaissance, aucune autre donnée de la littérature ne rapporte l'observation de raie dans le domaine spectral inférieur à 300  $\text{cm}^{-1}$ . En se basant sur les travaux SERS de Williams *et al.*<sup>57</sup>, nous attribuons donc la raie observée dans notre étude à 277 - 282  $\text{cm}^{-1}$ , au mode d'élongation de la liaison Pd-N où N est une espèce atomique adsorbée sur palladium métallique.

D'autre part, la raie observée à  $356\text{ cm}^{-1}$  après exposition prolongée à température ambiante sous mélange réactionnel présente un comportement différent de celles décrites ci-dessus pour les espèces azotées lors de la montée en température. En effet, ce signal disparaît complètement pour une température de  $100^\circ\text{C}$  alors qu'il faut attendre la température de réaction de  $300^\circ\text{C}$  pour voir disparaître les espèces Pd-N et  $(\text{Pd})_2\text{-NO}$ . Cette évolution différente s'explique par la formation d'une nouvelle espèce. En effet, au cours de l'adsorption de CO à température ambiante, Williams *et al.*<sup>57</sup> ont mis en évidence par SERS deux espèces CO adsorbés sur palladium métallique et caractérisables par des raies à  $470$  et  $2060\text{ cm}^{-1}$  et à  $360$  et  $1960\text{ cm}^{-1}$ . Ces raies sont attribuées respectivement aux modes d'élongation des liaisons Pd-CO et PdC-O où CO est une espèce coordonnée au métal par l'atome de carbone (forme linéaire) et aux modes d'élongation des liaisons  $(\text{Pd})_2\text{-CO}$  et  $(\text{Pd})_2\text{C-O}$  où CO est une espèce doublement coordonnée sur deux atomes de Pd. En se basant sur ces attributions, nous associons la raie, observée dans notre étude, à température ambiante, à  $356\text{ cm}^{-1}$ , au mode d'élongation de la liaison  $(\text{Pd})_2\text{-CO}$ .

### **III.3. Palladium supporté sur alumine**

L'étude de l'adsorption de NO et de sa réaction avec CO sur palladium massif nous permet d'aborder à présent l'étude de l'exposition des catalyseurs à base de palladium supporté sur alumine sous NO et sous mélange stœchiométrique CO+NO. Il est à noter que seul Pd1 a pu être étudié. En effet, Pd10 présentait un phénomène de fluorescence trop important pour permettre la détection du spectre Raman. L'apparition permanente de cet effet due à l'augmentation de la teneur en métal avait déjà pu être mis en évidence par Otto *et al.*<sup>55</sup>.

### III.3.a. Exposition sous flux de NO sur alumine après traitement réducteur en montée de température

Nous avons d'abord étudié les caractéristiques spectrales de l'alumine seule après exposition sous NO en montée de température. Les spectres Raman *in situ* obtenus sur une alumine préalablement traitée sous H<sub>2</sub> (250°C - 2h) après exposition sous NO sont représentés sur la Figure IV - 26.

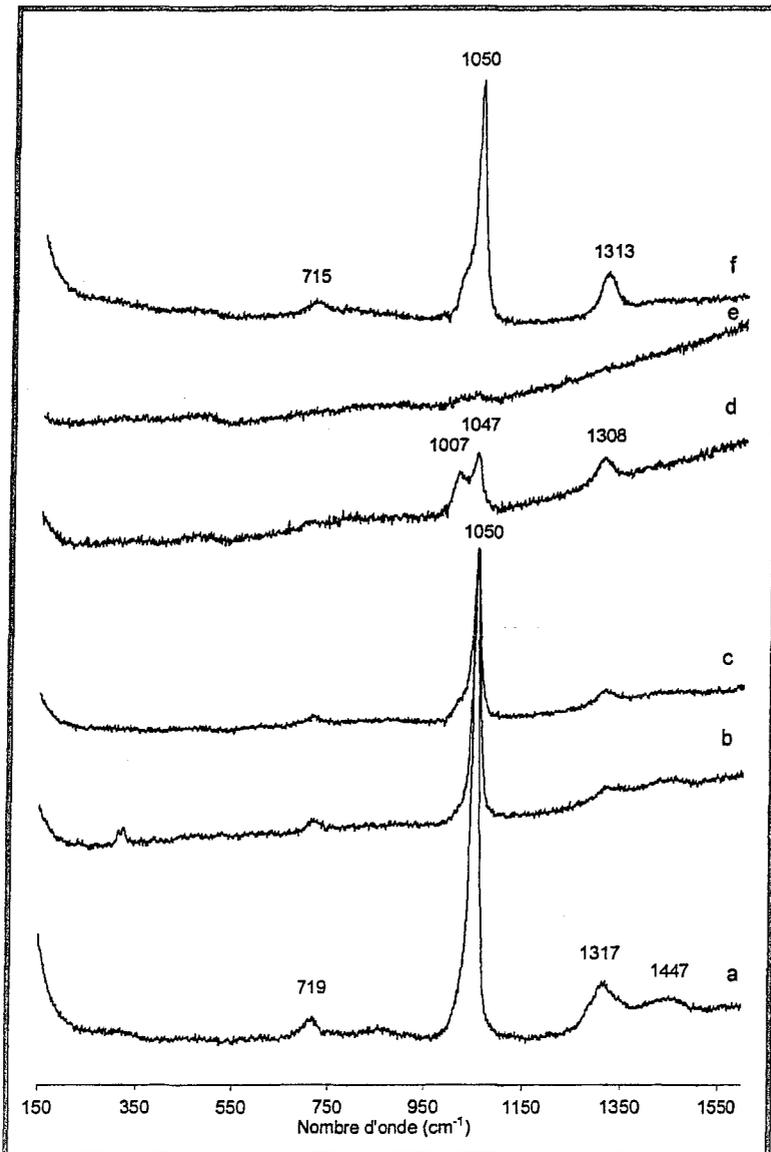


Figure IV - 26. Spectres Raman *in situ* d'une alumine pré-réduite sous H<sub>2</sub> (250°C - 2h), après exposition sous flux NO (30min) en montée de température : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 200°C, (e) 300°C et (f) après retour à température ambiante en statique.

Après exposition sous NO à température ambiante, le spectre Figure IV - 26a présente un ensemble de raies à 719, 1050, 1317 et 1447  $\text{cm}^{-1}$ , associées à des espèces adsorbées sur alumine. Au cours de la montée en température après exposition sous NO, malgré l'apparition d'un fond de fluorescence, nous observons une diminution d'intensité de ces raies. A la température maximale de 300°C (spectre e), aucune de ces contributions n'est observable. Il semble qu'à cette température, ces espèces désorbent de la surface ou se décomposent. Nous pouvons, en outre, remarquer qu'à 200°C, le mode de vibration initialement observé à 1050  $\text{cm}^{-1}$  (spectre a) s'est dédoublé en deux raies à 1007 et 1047  $\text{cm}^{-1}$  (spectre d).

Toutes ces raies, excepté celle à 1317  $\text{cm}^{-1}$ , peuvent être attribuées aux modes de vibration de l'ion nitrate « libre »<sup>19</sup> ( $\text{NO}_3^-$ ). Les raies à 719, 1050 et 1447  $\text{cm}^{-1}$  correspondent, respectivement, aux modes de déformation  $\delta(\text{ONO})$ , d'élongation symétrique  $\nu_1$  et d'élongation asymétrique  $\nu_3$  de l'espèce nitrate. Le dédoublement de la raie à 1050  $\text{cm}^{-1}$  peut être dû à l'interaction des espèces nitrate avec différents types de groupes hydroxyle de l'alumine<sup>60,61</sup>. Enfin, la raie à 1317  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode d'élongation symétrique  $\nu_1$  de l'ion nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ). Après retour à température ambiante en statique, on observe la réapparition des raies associées aux espèces nitrate et nitrite.

Cette étude préalable a permis de mettre en évidence les caractéristiques spectrales d'espèces nitrate et nitrite en interaction avec l'alumine.

### III.3.b. Exposition sous flux de NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température

Les spectres Raman *in situ* enregistrés sur Pd1 pré-réduit ( $\text{H}_2$  - 300°C - 2h) après exposition sous NO en montée de température sont représentés sur la Figure IV - 27.

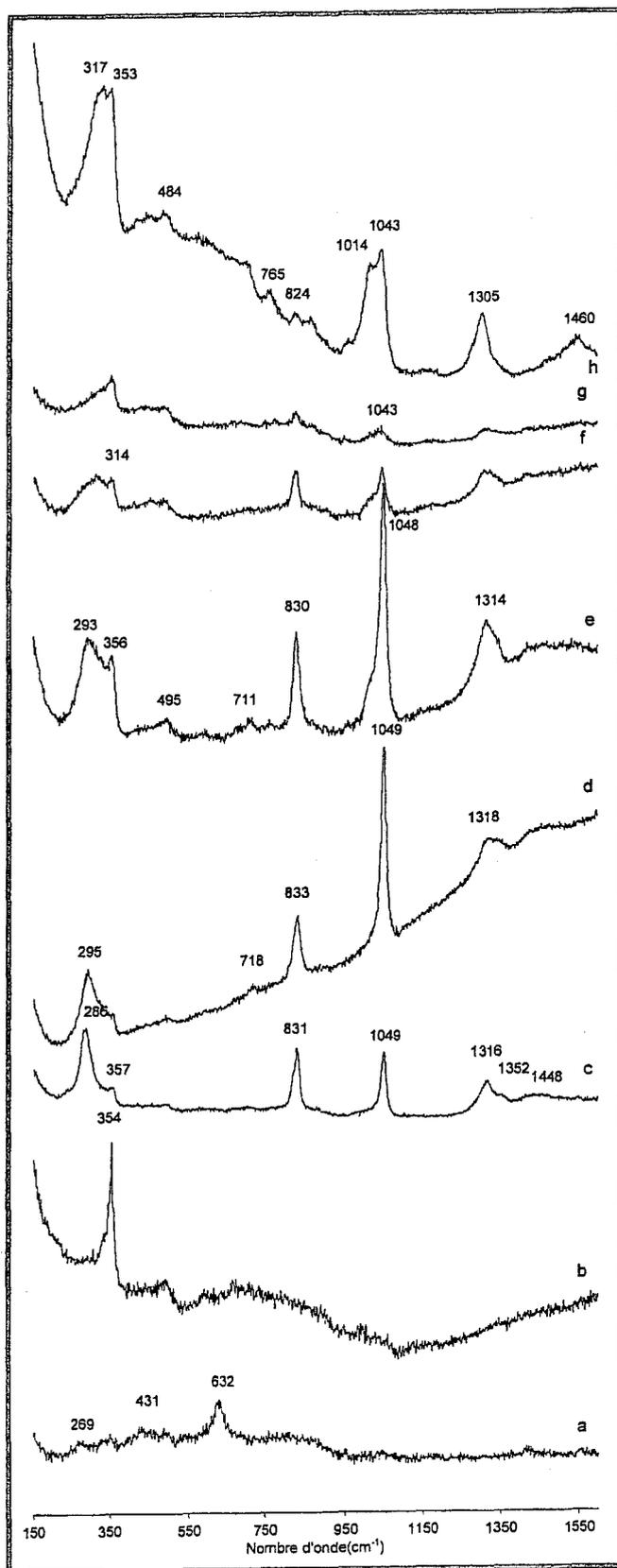


Figure IV - 27. Spectres Raman *in situ* de (a) Pd1, (b) après réduction sous H<sub>2</sub> (300°C - 2h), après exposition sous flux NO (30min) en montée de température : (c) 25°C, (d) 50°C, (e) 100°C, (f) 200°C, (g) 300°C et (h) après retour à température ambiante.

Le spectre Figure IV - 27a du catalyseur palladium supporté sur alumine (Pd1) à température ambiante, avant pré-traitement, est caractéristique de PdO. Bien que le spectre apparaisse mal résolu, la raie la plus intense observée à  $632\text{ cm}^{-1}$  indique la formation superficielle d'oxyde de palladium. Après réduction sous  $\text{H}_2$  ( $300^\circ\text{C}$  - 2h), les raies caractérisant PdO ne sont plus observées mais une nouvelle raie, intense, apparaît alors à  $354\text{ cm}^{-1}$  (spectre b). Cette raie persiste et n'est pas affectée au cours de la montée en température. A notre connaissance, aucune donnée à ce sujet n'a été rencontrée dans la littérature. L'apparition de ce signal Raman au cours et suite à un traitement de réduction ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ ) a été observée de façon reproductible sur Pd1.

L'adsorption de NO à température ambiante sur Pd1 réduit conduit à l'observation de nombreuses raies à  $286$ ,  $831$ ,  $1049$ ,  $1316$  et  $1448\text{ cm}^{-1}$  (spectre c). Les raies à  $1049$  et  $1448\text{ cm}^{-1}$  ainsi que celle à  $1316\text{ cm}^{-1}$  ont été auparavant observées sur l'alumine seule et sont dues à la présence, respectivement, d'espèces nitrate et nitrite sur le support. Nous pouvons alors supposer que les deux raies à  $286$  et  $831\text{ cm}^{-1}$  correspondraient à des espèces azotées adsorbées sur le palladium. La raie à  $831\text{ cm}^{-1}$  correspondrait au mode de déformation d'un groupement  $-\text{NO}_2$ , lié au métal par l'atome d'azote, et celle à  $286\text{ cm}^{-1}$  au mode d'élongation de la liaison Pd-N où N est une espèce atomique. Cependant, ces deux raies pourraient également être associées à la présence d'espèces nitro en interaction avec l'alumine. Dès  $50^\circ\text{C}$  et malgré l'apparition d'un phénomène de fluorescence, nous remarquons une augmentation d'intensité des raies caractéristiques des espèces nitrate à  $1049\text{ cm}^{-1}$ , mode  $\nu_1$ , et à  $718\text{ cm}^{-1}$ , mode de déformation correspondant  $\delta(\text{ONO})$ . Lors de la montée en température jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ , on observe l'apparition d'une contribution à la base de la raie à  $293\text{ cm}^{-1}$ , du côté des plus hauts nombres d'onde (spectre e), formant ainsi un massif large. A partir de  $200^\circ\text{C}$ , l'intensité des raies à  $286$  et  $831\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux espèces azotées coordonnées au palladium métal diminue fortement et à  $300^\circ\text{C}$ , elles ne sont plus observées. Le retour en statique à température ambiante permet de distinguer, dans le massif aux bas nombres d'onde, une raie centrée vers  $317\text{ cm}^{-1}$ , précédemment observée sur palladium massif au cours de la réaction  $\text{CO}+\text{NO}$  et attribuée au mode d'élongation de la liaison  $(\text{Pd})_2\text{-NO}$  où NO est une espèce doublement coordonnée.

Il est ici important de remarquer qu'aucune contribution due à l'oxyde de palladium n'a été observée dans ces conditions. En effet, la formation de l'oxyde de palladium sur Pd1 n'intervient qu'après une exposition prolongée sous atmosphère réactionnelle, comme nous allons le voir ci-dessous.

### **III.3.c. Expositions successives sous flux de NO puis CO sur Pd1 pré-réduit en montée de température**

Des études préalables d'exposition sous flux de CO seul ont été menées sur les catalyseurs noir de Pd et Pd1 et se sont révélées infructueuses en raison d'un important phénomène de fluorescence. L'échantillon de Pd1 pré-réduit ( $H_2 - 300^\circ C - 2h$ ) a été exposé successivement sous flux des réactifs NO puis CO à température ambiante. Les spectres Raman *in situ* sont représentés sur la Figure IV - 28.

L'exposition sous flux de NO à température ambiante pendant 1h (spectre a) conduit à la formation des espèces azotées précédemment décrites et caractérisées par les raies à 314, 826, 1044 et 1307  $cm^{-1}$ . Après avoir laissé la cellule en statique pendant 15min (spectre b), l'intensité des raies dues aux différentes espèces adsorbées a fortement diminué. Parallèlement la raie à 639  $cm^{-1}$  caractéristique de PdO apparaît. La formation de l'oxyde de palladium à température ambiante n'intervient qu'après une exposition prolongée sous atmosphère réactionnelle en régime statique. Dès l'introduction du flux de CO dans la cellule et malgré l'apparition d'un fond de fluorescence important, on observe la disparition de ces contributions (spectre c). Ceci suggère que le palladium a recouvré son état métallique en présence de CO. La raie vers 350  $cm^{-1}$ , présente après réduction sous hydrogène, persiste pendant la durée complète de l'étude et semble extérieure aux événements subis par le catalyseur au cours des traitements successifs sous NO et CO. Une nouvelle exposition sous flux de NO à température ambiante (spectre d) entraîne essentiellement la réapparition des raies Raman associées aux espèces azotées adsorbées. Cependant, l'intensité de la raie large initialement observée à 314  $cm^{-1}$  a fortement augmenté, dominant ainsi l'ensemble du spectre. De plus, ces traitements successifs d'oxydation et de réduction à température ambiante ont dû

entraîner des modifications importantes à la surface puisque, outre le temps d'exposition qui est moindre, la re-formation d'oxyde n'apparaît sur le spectre que sous la forme d'une raie très large de très faible intensité.

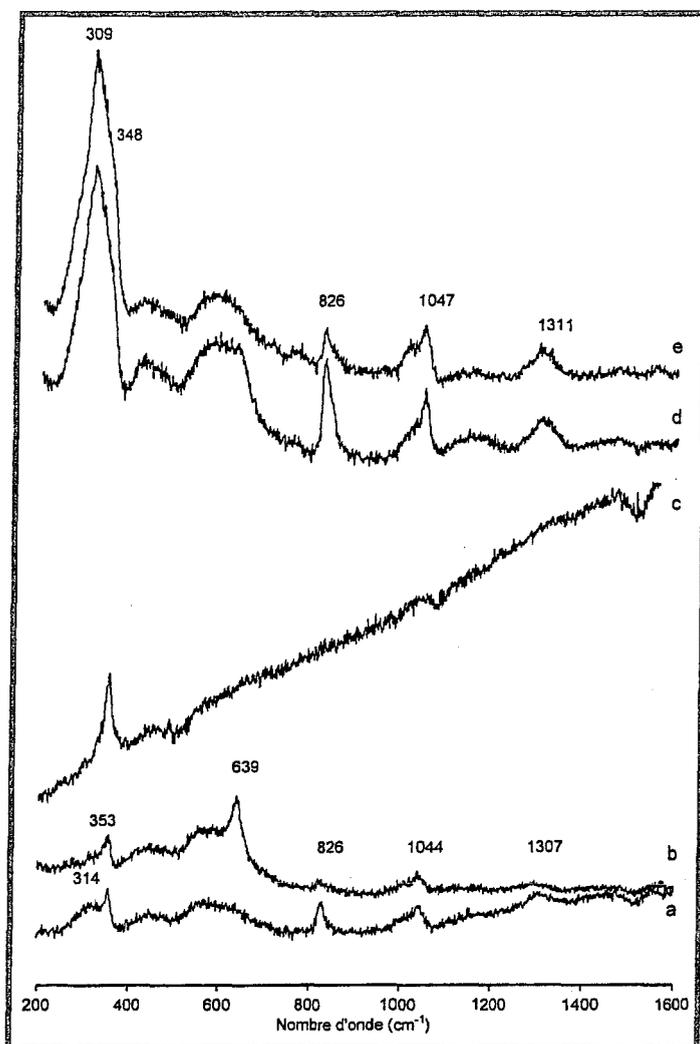


Figure IV - 28. Spectres Raman *in situ* de Pd1 pré-réduit sous H<sub>2</sub> (300°C - 2h), (a) après exposition sous flux de NO (1h) à 25°C, (b) à 25°C, 15min plus tard, (c) après exposition sous flux de CO (1h) à 25°C, (d) après exposition sous flux de NO (30min) à 25°C et (e) à 25°C, 15min plus tard.

Les expositions successives sous NO et CO ont été également suivies en montée de température et les spectres Raman *in situ* correspondants sont représentés sur la Figure IV - 29.

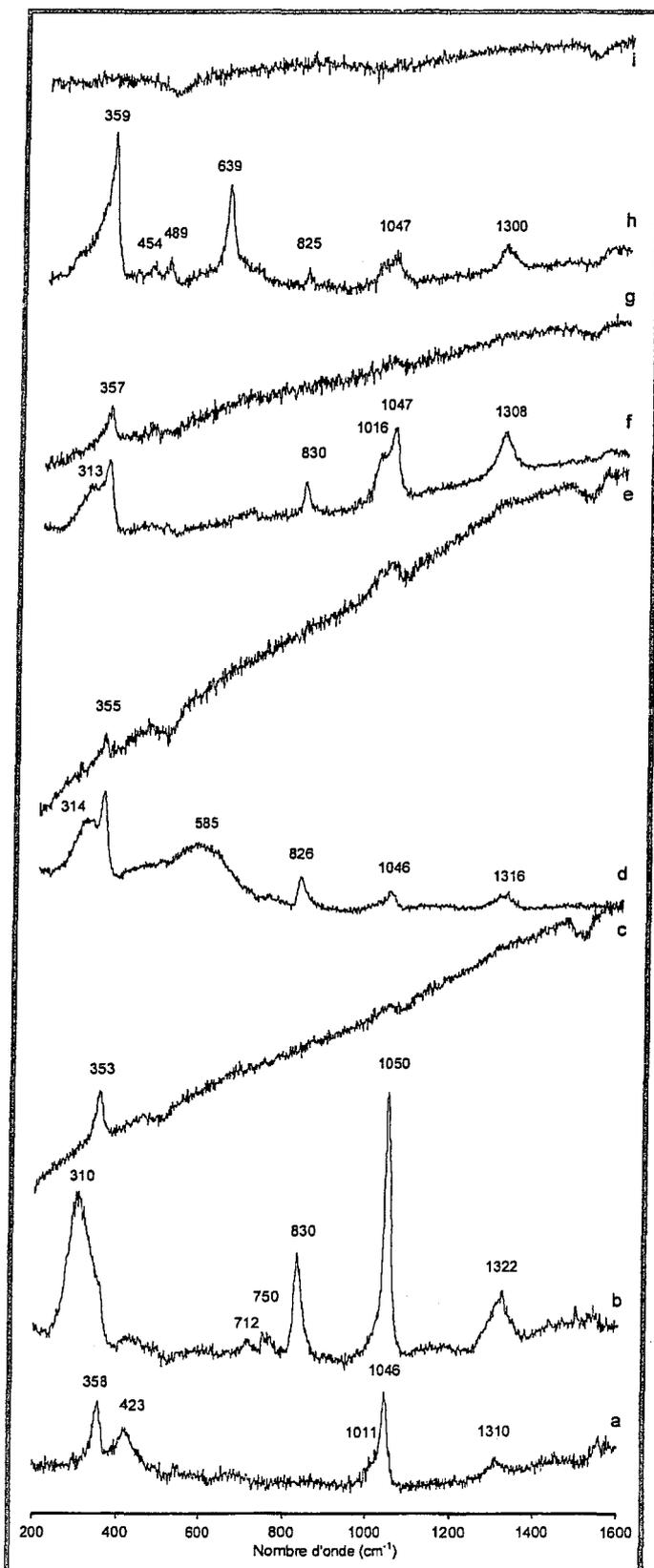


Figure IV - 29. Spectres Raman *in situ* de Pd1 pré-réduit sous H<sub>2</sub> (300°C - 2h), après exposition sous flux de : (a) CO (1h) à 50°C, (b) NO (45min) à 50°C, (c) CO (1h) à 100°C, (d) NO (1h) à 100°C, (e) CO (1h) à 200°C, (f) NO (45min) à 200°C, (g) CO (1h) à 300°C, (h) NO (30min) à 300°C et (i) CO (45min) à 300°C.

Les expositions séquentielles NO/CO entre 50 et 300°C entraînent des tendances similaires à celles observées à température ambiante. Chaque exposition sous flux de CO (spectres a, c, e, g et i) conduit à un phénomène important de fluorescence et aucune contribution n'est observable, excepté la raie vers 350 cm<sup>-1</sup>. Chacune des expositions sous flux de NO (spectres b, d, f et h) mène à la formation d'espèces azotées adsorbées sur alumine et palladium métallique et à la formation d'oxyde de palladium clairement observable à 300°C. Signalons qu'au cours des expositions successives sous mélange réactionnel, l'échantillon, initialement noir, changeait rapidement de couleur dès introduction du flux, passant de la couleur noire sous CO à jaune sous NO.

### III.3.d. Exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO sur Pd1 pré-réduit en montée de température

Les spectres Raman *in situ* enregistrés sur Pd1 pré-réduit (H<sub>2</sub> - 300°C - 2h) après exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO pendant 30 minutes pour différentes températures de réaction comprises entre 25 et 300°C sont représentés sur la Figure IV - 30.

Comme précédemment, une raie vers 350 cm<sup>-1</sup> apparaît au cours du traitement de réduction, qui reste présente sur l'ensemble des spectres enregistrés. L'exposition sous mélange stœchiométrique CO+NO à température ambiante (spectre a) a conduit à l'apparition de raies à 1045, 1480 et 1576 cm<sup>-1</sup>, associées à la formation d'espèces nitrate (1045 cm<sup>-1</sup>) et d'espèces carbonate<sup>19</sup> (1480 et 1576 cm<sup>-1</sup>) adsorbées sur alumine. Le spectre b enregistré après exposition au mélange à 50°C est mieux résolu et permet de détecter les modes de déformation des espèces nitrate à 711 cm<sup>-1</sup> et carbonate à 766 cm<sup>-1</sup><sup>19</sup> ainsi que les modes de vibrations dus aux espèces nitrite sur alumine et/ou aux espèces nitro sur métal à 828 et 1307 cm<sup>-1</sup>. De plus, il faut remarquer l'augmentation importante d'intensité des contributions Pd-N et (Pd)<sub>2</sub>-NO dans le massif large, situé à bas nombre d'onde et centré vers 313 cm<sup>-1</sup>. L'augmentation de la température entraîne une forte atténuation de l'intensité des raies caractéristiques des différentes espèces adsorbées.

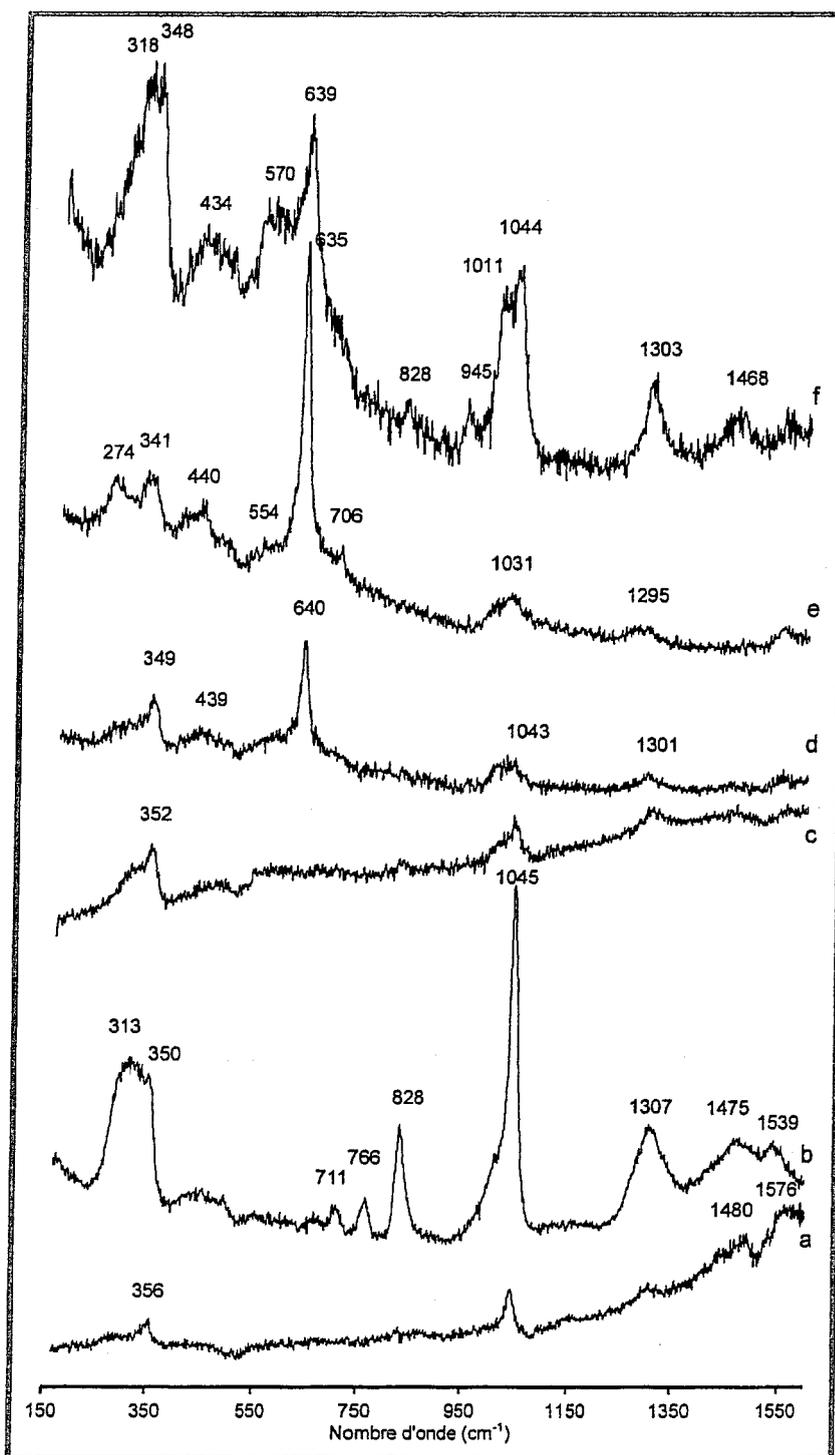


Figure IV - 30. Spectres Raman *in situ* de Pd1 pré-réduit sous  $\text{H}_2$  (300°C - 2h), après exposition sous mélange CO+NO (30min) en montée de température : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 200°C, (e) 300°C et (f) après retour à température ambiante.

Dans le même temps, les raies caractéristiques de l'oxyde de palladium se développent à partir de 200°C et dominent l'ensemble du spectre lorsque la température de réaction atteint 300°C, avec la raie Raman principale observée à 635 cm<sup>-1</sup>.

Après refroidissement à température ambiante, les raies associées aux espèces nitrate, nitrite et carbonate sur alumine et aux espèces NO et N en interaction avec le métal réapparaissent. Elles co-existent avec celles caractéristiques de l'oxyde de palladium. En revanche, l'intensité de la bande à 828 cm<sup>-1</sup> semble plus affectée, celle-ci étant à peine discernable sur le spectre. La comparaison avec le spectre initial suggère que la disparition des groupements nitro est à mettre en corrélation avec le développement de la phase PdO. Par conséquent, la bande à 830 cm<sup>-1</sup> résulterait de l'interaction entre une entité -NO<sub>2</sub> et le palladium métallique plutôt qu'entre -NO<sub>2</sub> et l'alumine.

### **III.4. Discussion**

En choisissant de travailler à une longueur d'onde de source excitatrice  $\lambda = 532,16$  nm, nous avons bénéficié d'un effet Raman de résonance du système PdO. Ce phénomène entraîne une exaltation importante de l'intensité des raies caractéristiques de l'oxyde de palladium PdO. Le spectre Raman de PdO est caractérisé par un ensemble de raies dont les deux plus intenses, et aussi les deux seules permises en Raman, sont observées à 432 et 632 cm<sup>-1</sup>. Elles correspondent, respectivement, aux modes de vibration de symétrie E<sub>g</sub> et B<sub>1g</sub>. Nous avons également mis en évidence des changements des caractéristiques spectrales des modes B<sub>1g</sub> et E<sub>g</sub> en fonction de la longueur d'onde et de la puissance de l'excitatrice : modification du rapport des intensités relatives des modes B<sub>1g</sub> et E<sub>g</sub> induite par une variation de l'effet de résonance due à une modification de la structure électronique de PdO et glissement du mode B<sub>1g</sub> vers les plus hauts nombres d'onde dû à un effet d'expansion thermique, l'échantillon étant à l'air. Une montée en température jusqu'à 300°C sous air en mode statique de l'oxyde de palladium massif n'affecte pas les caractéristiques spectrales de PdO. Par conséquent, les déplacements de raies observées au cours de cette étude après exposition sous mélange réactionnel

en montée de température peuvent être considérés comme n'étant dus qu'à des modifications chimiques des cristallites de PdO, induites par la réaction catalytique.

A température et atmosphère ambiante, sans traitement préalable, les spectres Raman des catalyseurs palladium massique et supporté sur alumine présentent les caractéristiques de l'oxyde de palladium, indiquant une oxydation importante au cours d'un stockage prolongé à l'air. La raie Raman principale est observée à 624 et 632  $\text{cm}^{-1}$  respectivement sur le noir de Pd et Pd1. Des raies supplémentaires sont également observées à 195, 532 et 569  $\text{cm}^{-1}$  sur PdO attribuées à des impuretés qui n'ont pas pu être identifiées.

Après réduction sous hydrogène à 300°C, aucune raie Raman n'est détectée, soulignant une réduction de l'oxyde PdO en palladium métallique. L'exposition sous NO en montée de température sur deux catalyseurs palladium massique (PdO et noir de Pd) préalablement traités sous hydrogène conduit à la réapparition des raies caractéristiques de l'oxyde de palladium ainsi qu'à l'observation de raies supplémentaires associées à la formation d'espèces nitro-nitrito et/ou nitrito bidenté adsorbés sur palladium métallique. Ces espèces se forment à basse température, traduisant des processus superficiels. L'apparition d'une phase oxyde peut s'expliquer aisément par l'accumulation d'atomes d'oxygène résultant de la dissociation de NO. Une élévation de la température entraîne des modifications irréversibles. Après exposition sous NO à 300°C, un refroidissement à température ambiante ne s'accompagne pas de la réapparition des raies associées aux espèces nitro-nitrito et/ou nitrito bidenté sur l'échantillon PdO initialement pré-réduit, suggérant une oxydation marquée des particules métalliques sous forme PdO. Aucune adsorption n'est mise en évidence sur PdO.

Dans le cas d'une exposition du catalyseur Pd1 sous NO, les spectres *in situ* obtenus caractérisent principalement des espèces nitrite ( $\text{NO}_2^-$  à 1317  $\text{cm}^{-1}$ ) et nitrate ( $\text{NO}_3^-$  à 719, 1050 et 1447  $\text{cm}^{-1}$ ) sur alumine. La formation d'espèces nitro ( $-\text{NO}_2$ ) adsorbé sur Pd<sup>0</sup> par l'atome d'azote, caractérisé par une raie très intense à 831  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au mode de déformation  $\delta(\text{ONO})$ , pourrait intervenir. Cependant nous ne pouvons pas

exclure l'interaction de ces espèces avec l'alumine. On observe également une raie intense et large à  $286\text{ cm}^{-1}$ , que nous attribuons à des espèces N atomique adsorbé sur Pd métallique. Lors de la montée en température, des modifications importantes sont mises en évidence dans le domaine des bas nombres d'onde, révélant une nouvelle contribution à  $317\text{ cm}^{-1}$ , que nous attribuons au mode d'élongation de la liaison  $(\text{Pd})_2\text{-NO}$ . Cette attribution peut apparaître contradictoire dans la mesure où une augmentation de la température active la dissociation de NO. Néanmoins l'accumulation d'atomes d'oxygène fortement adsorbé peut bloquer les sites actifs. L'effet inductif qu'il exerce peut également modifier les propriétés d'adsorption des atomes de palladium voisins.

La réaction  $\text{CO}+\text{NO}$  suivie en montée de température sur un palladium massif réduit a clairement mis en évidence les modes de vibration des liaisons métal-adsorbat, situés dans les bas nombres d'onde, à  $277\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Pd-N}$ ), à  $314\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Pd}_2\text{-NO}$ ) et à  $356\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Pd}_2\text{-CO}$ ). Les modes d'élongation des liaisons N-O et C-O correspondant à ces espèces adsorbées sur métal ne sont pas observables dans les hauts nombres d'onde ( $1400 - 1650\text{ cm}^{-1}$  pour NO et  $1900 - 2100\text{ cm}^{-1}$  pour CO). En outre, aucune contribution due à PdO n'est observée, indiquant que le palladium massif conserve, au cours de la réaction, son état métallique. Ces espèces adsorbées tendent à disparaître avec la température, indiquant qu'elles réagissent ou désorbent de la surface. La présence d'un réducteur, tel que CO, permet d'éliminer les atomes d'oxygène en surface. Ceci peut s'expliquer par la consommation des atomes d'oxygène adsorbé à la surface, résultant de la dissociation de NO, par réaction avec CO. En absence d'accumulation d'oxygène à la surface, la diffusion de ces atomes dans la masse pour former la phase oxyde est minimisée.

La réaction  $\text{CO}+\text{NO}$  suivie en montée de température sur un palladium supporté sur alumine pré-réduit a conduit, comme pour l'adsorption de NO seul, à la formation d'espèces nitro, Pd-N et Pd<sub>2</sub>-NO en interaction avec le palladium métallique et à la formation supplémentaire d'espèces nitrate, nitrite et carbonate sur alumine. Dès  $200^\circ\text{C}$ , les raies Raman caractéristiques de PdO dominent l'ensemble du spectre.

Enfin, les expositions successives sous NO et sous CO sur Pd1 pré-réduit en montée de température ont permis de mettre en évidence des modifications spectrales importantes. En effet, sous CO, le palladium semble totalement recouvrer son état métallique alors que sous NO, apparaissent les raies précédemment observées au cours de l'adsorption de NO en montée de température. L'ensemble de ces observations, conformément aux résultats énoncés précédemment, montre que, dans nos conditions expérimentales, la spectroscopie Raman est une technique sensible à la détection d'espèces adsorbées à la surface.

## CONCLUSION

D'un point de vue théorique, les spectroscopies infrarouge et Raman, techniques d'analyse vibrationnelle, sont considérées comme complémentaires, puisque les règles de sélection impliquées sont différentes. Cette complémentarité s'applique à l'identification d'espèces adsorbées au cours des réactions de transformation de NO en présence et en absence de CO sur des catalyseurs à base de palladium massique et supporté.

La spectroscopie IR permet, à partir des modes de vibration des liaisons CO et NO d'identifier différentes espèces adsorbées sur palladium métallique. La présence d'espèces NO et CO chargés positivement au cours de la réaction CO+NO peut s'expliquer par l'effet inductif électroattracteur des atomes d'oxygène fortement adsorbé qui va avoir pour conséquence de modérer plus ou moins l'effet rétrodonateur des électrons d du Pd vers les orbitales anti-liantes  $\pi^*$  de NO. Les différents modes de vibration des liaisons Pd-CO et Pd-NO, identifiés par spectroscopie Raman, sont globalement en accord avec les attributions faites à partir des spectres IR, caractérisant des espèces nitrosyles et carbonyles adsorbés linéairement et sous forme pontée. La spectroscopie Raman apporte des éléments de discussion supplémentaires, plus particulièrement aux bas nombres d'onde, où les bandes d'absorption du support en infrarouge sont trop intenses et empêchent de détecter les modes de vibration des liaisons métal-adsorbat : Pd-N, Pd-C, Pd<sub>2</sub>-NO et espèces nitro, nitro-nitrito et/ou nitrito. Ainsi la formation d'espèces nitro et nitro-nitrito et/ou nitrito sur palladium

métallique est observée. Dans le cas où le palladium est supporté sur alumine, nous pouvons séparer les espèces azotées sur alumine de celles interagissant avec le palladium. L'absence de nitro-nitrito et/ou nitrito sur Pd1 pourrait s'expliquer par des facteurs géométriques, la taille des particules étant beaucoup plus faible sur Pd1 que sur noir de Pd. Dans le cas du Pd1, on retrouve également des contributions importantes liées à la présence d'espèces nitrate sur alumine. L'attrait de la spectroscopie Raman est l'identification d'une phase PdO, sa formation étant favorisée sous NO seul, disparaissant en présence de CO sur Pd1. Ces observations sont également en accord avec les évolutions sur le degré d'oxydation du palladium examiné par XPS.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457.
- <sup>2</sup> A. Elhamdaoui, G. Bergeret, J. Massardier, M. Primet, A. Renouprez, *J. Catal.* 148 (1994) 47.
- <sup>3</sup> M. Shelef, G.W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433.
- <sup>4</sup> B.E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
- <sup>5</sup> D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", 2nd Ed., John Wiley and Sons, Chichester (1990).
- <sup>6</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992).
- <sup>7</sup> M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 104 (1999) 55.
- <sup>8</sup> N. Tsud, V. Johánek, I. Stará, K. Veltruská, V. Matolín, *Surf. Sci.* 467 (2000) 169.
- <sup>9</sup> K.S. Kim, A.F. Gossam, N. Winograd, *Anal. Chem.* 46 (1974) 197.
- <sup>10</sup> D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", 2nd Ed., John Wiley, Chichester (1993).
- <sup>11</sup> T.L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 1793.
- <sup>12</sup> P. Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 89.
- <sup>13</sup> Z. Karpinski, *Adv. Catal.* 37 (1990) 45.
- <sup>14</sup> J. Grimblot, "L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques", Collection Mesures Physiques, Ed. Masson, Paris (1995).
- <sup>15</sup> K. Otto, L.P. Haack, J.E. deVries, *Appl. Catal. B* 1 (1992) 1.
- <sup>16</sup> S. Sugai, H. Watanabe, T. Kioka, H. Miki, K. Kawasaki, *Surf. Sci.* 259 (1991) 109.
- <sup>17</sup> D.R. Rainer, S.M. Vesecky, M. Koranne, W.S. Oh, D.W. Goodman, *J. Catal.* 167 (1997) 234.
- <sup>18</sup> C.N.R. Rao, G.R. Rao, *Surf. Sci. Rep.* 13 (1991) 221.
- <sup>19</sup> K. Nakamoto, "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds", 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York (1970).
- <sup>20</sup> K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71.
- <sup>21</sup> D. Pozdnyakov, V. Filimonov, *Kinet. Catal.* 14 (1973) 760.
- <sup>22</sup> T. Tanaka, T. Okuhara, M. Misono, *Appl. Catal. B* 4 (1994) L1.
- <sup>23</sup> M. Bertolo, K. Jacobi, *Surf. Sci.* 226 (1990) 207.
- <sup>24</sup> D.T. Wickham, B.A. Banse, B.E. Koel, *Surf. Sci.* 243 (1991) 83.
- <sup>25</sup> S.W. Jorgensen, N.D.S. Canning, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 179 (1987) 322.
- <sup>26</sup> C. Nyberg, P. Uvdal, *Surf. Sci.* 204 (1988) 517.
- <sup>27</sup> R.D. Ramsier, Q. Gao, H. Neergaard Waltenburg, K.-W. Lee, O.W. Nooij, L. Lefferts, J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* 320 (1994) 209.
- <sup>28</sup> H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 43 (1974) 462.
- <sup>29</sup> I. Nakamura, T. Fujitani, H. Hamada, *Surf. Sci.* 514 (2002) 409.
- <sup>30</sup> D. Loffreda, F. Delbecq, D. Simon, P. Sautet, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8101.

- <sup>31</sup> W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13298.
- <sup>32</sup> T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, *J. Catal.* 155 (1995) 303.
- <sup>33</sup> O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *J. Catal.* 188 (1999) 237.
- <sup>34</sup> A.M. Sica, C.E. Gigola, *Appl. Catal. A : Gen.* 6204 (2002) 1.
- <sup>35</sup> M. Haneda, Y. Kintaichi, I. Nakamura, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 218 (2003) 405.
- <sup>36</sup> M. Valden, R.L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimäki, A. Lahti, M. Härkönen, *J. Catal.* 161 (1996) 614.
- <sup>37</sup> S. Moriki, Y. Inoue, E. Miyazaki, I. Yasumori, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 171.
- <sup>38</sup> R. Raval, G. Blyholder, S. Haq, D.A. King, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) SB165.
- <sup>39</sup> X.Xu, P. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9242.
- <sup>40</sup> E. Ozensoy, C. Hess, D.W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8524.
- <sup>41</sup> K. Almusaiter, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 184 (1999) 189.
- <sup>42</sup> K. Almusaiter, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 180 (1998) 161.
- <sup>43</sup> C.M. Grill, R.D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 878.
- <sup>44</sup> D. Pozdnyakov, V. Filimonov, *Kinet. Catal.* 14 (1973) 760.
- <sup>45</sup> M. Padley, C.H. Rochester, G. Hutchings, F. King, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 141.
- <sup>46</sup> T. Solomun, *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 443.
- <sup>47</sup> M.L. Unland, *J. Catal.* 31 (1973) 459.
- <sup>48</sup> R. Krishnamurthy, S.S.C. Chuang, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16727.
- <sup>49</sup> E. Payen, "Caractérisation de catalyseurs par spectrométrie Raman", *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 48 (1993) 207.
- <sup>50</sup> J.M. Stencel, "Raman spectroscopy for catalysis", *Van Nostrand Reinhold Catalysis Series*, New York (1990).
- <sup>51</sup> P.O. Nilsson, M.S. Shivaraman, *J. Phys. C* 12 (1979) 1423.
- <sup>52</sup> J.R. McBride, K.C. Hass, W.H. Weber, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5016.
- <sup>53</sup> S.S. Chan, A.T. Bell, *J. Catal.* 89 (1984) 433.
- <sup>54</sup> W.H. Weber, R.J. Baird, G.W. Graham, *J. Raman Spectrosc.* 19 (1988) 239.
- <sup>55</sup> K. Otto, C.P. Hubbard, W.H. Weber, G.W. Graham, *Appl. Catal. B : Environ.* 1 (1992) 317.
- <sup>56</sup> D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253.
- <sup>57</sup> C.T. Williams, A.A. Tolia, H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J. Catal.* 163 (1996) 63.
- <sup>58</sup> G. Mestl, *J. Mol. Catal. A* 158 (2000) 45.
- <sup>59</sup> *Catalogue Raman de l'ENS Lyon*, <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman>.
- <sup>60</sup> D. Uy, A.E. O'Neill, W.H. Weber, *Appl. Catal. B : Environ.* 35 (2002) 219.
- <sup>61</sup> R.P. Cooney, P. Tsai, *J. Raman Spectrosc.* 9 (1980) 33.

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE :

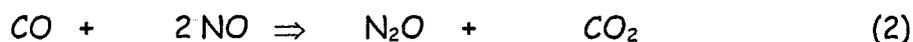
APPORT DES SPECTROSCOPIES ATOMIQUE ET  
VIBRATIONNELLES *IN SITU* A LA COMPREHENSION  
DU SYSTEME REACTIONNEL « Pd / NO+CO »

<u>CHAPITRE V. DISCUSSION GENERALE : APPORT DES</u>	
<u>SPECTROSCOPIES ATOMIQUE ET VIBRATIONNELLES <i>IN</i></u>	
<u><i>SITU</i> A LA COMPREHENSION DU SYSTEME REACTIONNEL</u>	
<u>« Pd / NO+CO » .....</u>	<u>165</u>

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</u>	<u>172</u>
--	------------

**CHAPITRE V. DISCUSSION GENERALE : APPORT DES**  
**SPECTROSCOPIES ATOMIQUE ET VIBRATIONNELLES *IN***  
**SITU A LA COMPREHENSION DU SYSTEME REACTIONNEL**  
  
**« Pd / NO+CO »**

La réduction de NO par CO fait généralement intervenir des réactions compétitives et successives, impliquant la formation intermédiaire de N<sub>2</sub>O :



Les Figure V - 1 et Figure V - 2 représentent les courbes de conversion de NO et de sélectivité en N<sub>2</sub>O en fonction de la température au cours de la réaction CO+NO en mélange stœchiométrique (P<sub>CO</sub> = P<sub>NO</sub> = 0,5 kPa) respectivement sur un palladium massif (noir de Pd) et sur un palladium supporté sur alumine (Pd1). Elles traduisent des comportements catalytiques différents.

La comparaison des températures d'allumage, correspondant à une conversion de NO de 0,5, égales à 220 et 360°C, respectivement sur Pd1 et noir de Pd, montre que le catalyseur palladium supporté sur alumine est plus actif que le palladium massif. Concernant les courbes de sélectivité pour la transformation de NO en N<sub>2</sub>O (S<sub>N<sub>2</sub>O</sub>), on différencie deux domaines quelle que soit la composition du catalyseur. A basse température et faible conversion, la sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O, gouvernée par les réactions (1) et (2), varie légèrement. Lorsque la température et la conversion augmentent, S<sub>N<sub>2</sub>O</sub> diminue brusquement dû à l'intervention de la réaction (3).

Cependant il est évident que les deux catalyseurs, Pd1 et noir de Pd, présentent des comportements différents. En effet, la sélectivité initiale du noir de Pd se stabilise à 0,4 en dessous de 250°C correspondant à une conversion de NO inférieure à 0,06 alors qu'elle est supérieure à 0,9 sur Pd1 dans un domaine de conversion identique.

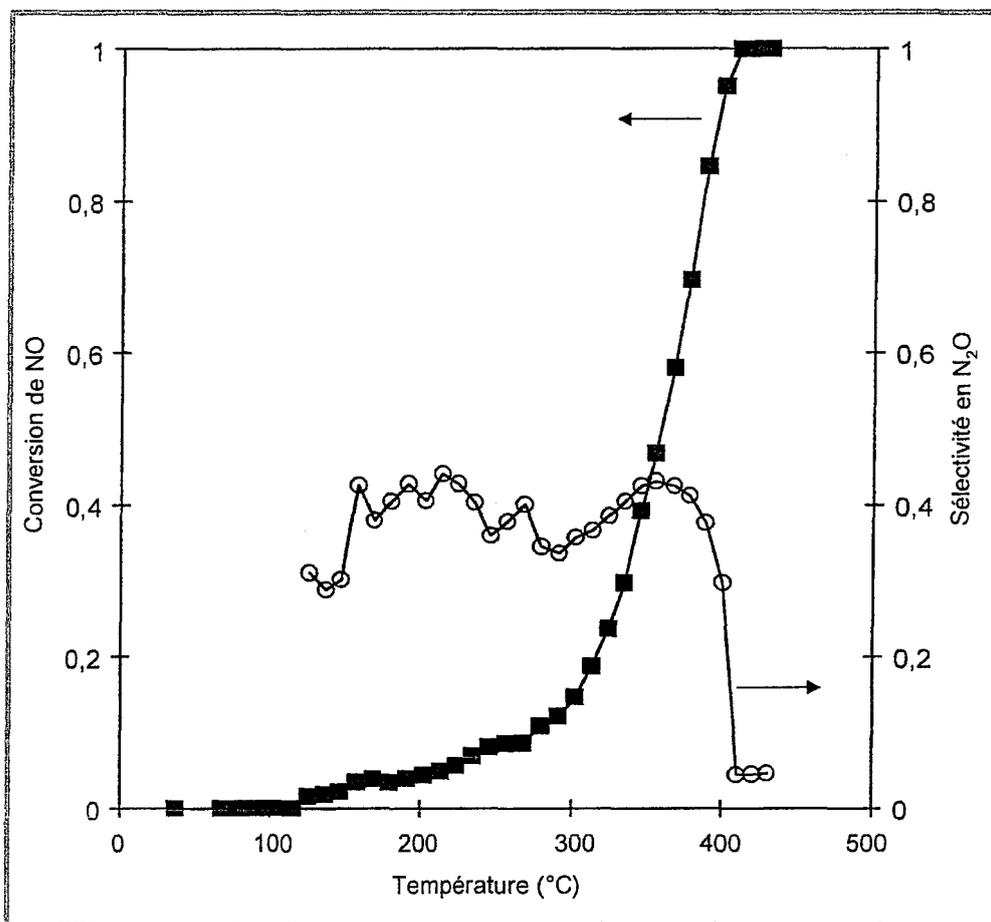


Figure V - 1. Courbes de conversion de NO et de sélectivité en N<sub>2</sub>O au cours de la réaction CO+NO ( $P_{CO} = P_{NO} = 0,5$  kPa) programmée en température sur noir de palladium ( $VVH = 25000$  h<sup>-1</sup>).

Par ailleurs, la diminution plus marquée de  $S_{N_2O}$  sur noir de Pd au-dessus de la température d'allumage suggère que la réduction successive de N<sub>2</sub>O soit plus rapide sur noir de Pd.

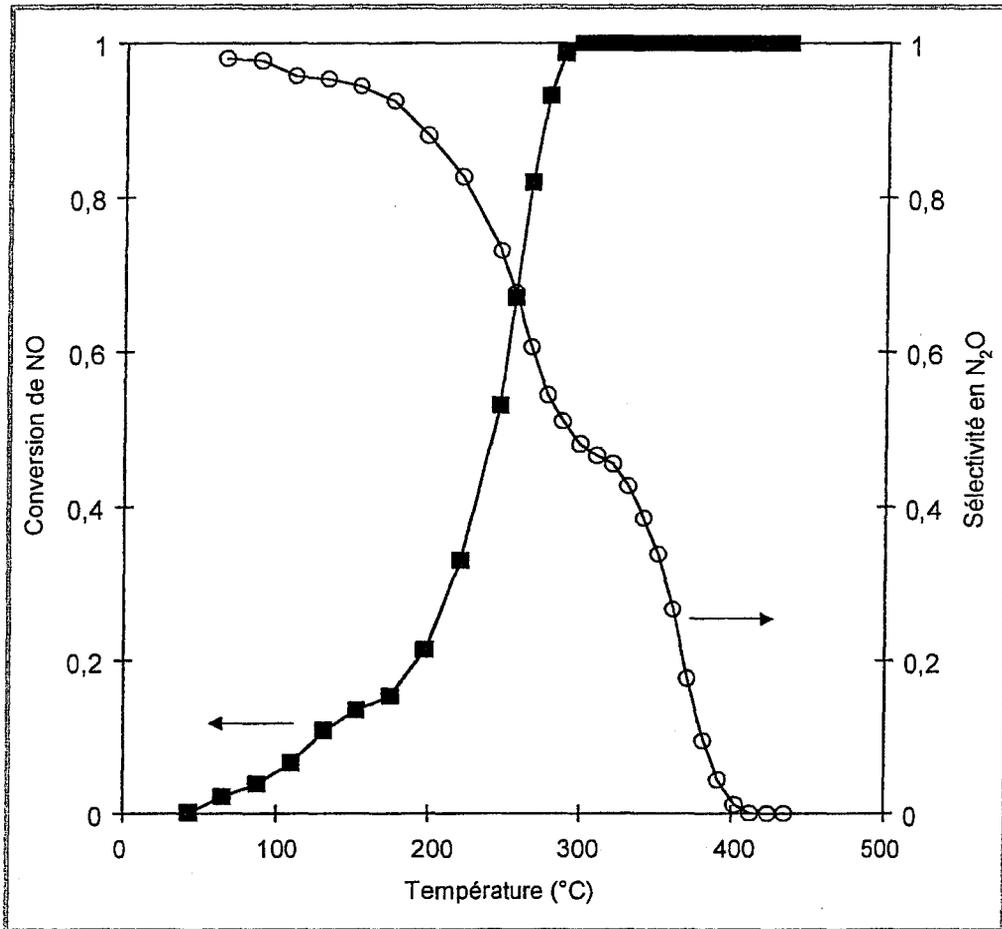


Figure V - 2. Courbes de conversion de NO et de sélectivité en N<sub>2</sub>O au cours de la réaction CO+NO (P<sub>CO</sub> = P<sub>NO</sub> = 0,5 kPa) programmée en température sur Pd1 (VVH = 25000 h<sup>-1</sup>).

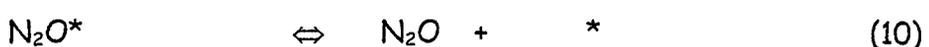
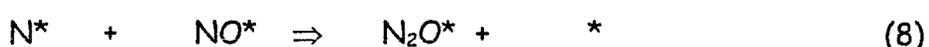
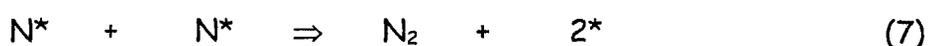
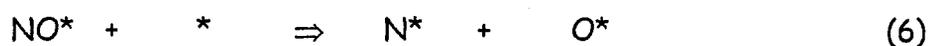
Ces observations qualitatives sont confirmées par des résultats obtenus en régime stationnaire à 300°C résumés dans le Tableau V - 1.

Catalyseurs	Energie d'activation (kJ mol <sup>-1</sup> )	Vitesse spécifique (mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Vitesse intrinsèque (moléc. h <sup>-1</sup> surf. at <sup>-1</sup> )	Sélectivité en N <sub>2</sub> O
Noir de Pd	167	1,0 × 10 <sup>-3</sup>	12	0,32
Pd1	91	12,4 × 10 <sup>-3</sup>	373	0,62

Tableau V - 1. Performances catalytiques à l'état stationnaire de catalyseurs à base de palladium pendant la réaction CO+NO (P<sub>CO</sub> = P<sub>NO</sub> = 0,5 kPa) à 300°C.

La comparaison des valeurs de vitesse intrinsèque et de sélectivité initiale à 300°C indique que le catalyseur palladium supporté est intrinsèquement plus actif mais moins sélectif pour la production de N<sub>2</sub> que le palladium massique. De tels changements dans le comportement sélectif de ces deux catalyseurs peuvent s'expliquer par des propriétés d'adsorption différentes du palladium après avoir été déposé sur alumine. Des modifications de la surface, différentes selon la composition du catalyseur, peuvent être induites au cours de la réaction CO+NO en montée de température.

La cinétique de la réaction CO+NO sur différents catalyseurs mono-métalliques et bi-métalliques à base de platine et de rhodium a été étudiée dans notre laboratoire. Le mécanisme proposé fait intervenir les étapes suivantes, où \* représente un site métallique vacant :

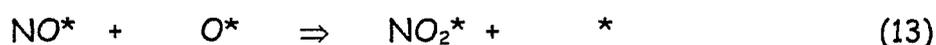


où l'étape clé est la dissociation de NO (étape 6) généralement reconnue pour être sensible à la structure des phases actives de métaux nobles<sup>1,2,3</sup>. La différence de tailles de particules sur noir de Pd et Pd1 pourrait expliquer les variations observées sur les vitesses de réaction. L'examen des valeurs des énergies d'activation apparente semble en accord avec cette interprétation. La valeur d'énergie d'activation plus faible obtenue sur Pd1, caractérisé par une taille moyenne des particules plus faible, corrobore les calculs théoriques obtenus sur monocristaux. En effet, en modélisant la réaction CO+NO

sur différentes structures de surface de palladium, Hammer<sup>4</sup> a montré que les valeurs d'énergie d'activation sont plus faibles lorsque la réaction a lieu sur les atomes de marche et de bord que sur les faces Pd(111) et Pd(100).

La confrontation des résultats obtenus à partir des spectroscopies XPS, IR et Raman permet d'avoir des informations sur la nature de la phase active et des espèces adsorbées à la surface. Bien sûr ces deux aspects sont intimement liés et peuvent avoir des répercussions sur les performances des catalyseurs à base de palladium, massiques et supportés, notamment en orientant différemment les réactions de transformation de NO vers la formation de N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>. Concernant la stabilité du palladium, actif sous sa forme métallique, elle va dépendre étroitement de l'accumulation d'atomes d'oxygène adsorbé, O<sub>ads</sub>, et donc des vitesses relatives des étapes conduisant à la formation de O<sub>ads</sub> (étapes 6, 9 et 11) et celles correspondant à leur consommation (étape 12). Le gradient de concentration en atomes d'oxygène entre la surface et le cœur de la particule métallique va gouverner leur diffusion, activée par la température, conduisant finalement à l'obtention d'une phase PdO caractérisée par spectroscopie Raman. Cette phase est mise en évidence sur l'ensemble des catalyseurs étudiés, notamment noir de Pd et Pd1, au cours d'une exposition prolongée sous NO. L'analyse par spectroscopie XPS, qui se limite à une épaisseur de l'ordre de 10 nm (correspondant à une dizaine de monocouches) met en évidence un déplacement significatif du niveau Pd 3d vers les plus hautes valeurs en énergie de liaison mais ne permet pas de conclure sur la nature de l'environnement chimique des espèces palladium oxydé. La formation d'espèces nitrite et nitrate mise en évidence par XPS (niveau N 1s) va sans doute perturber l'état électronique dans lequel se trouve le palladium. En présence de CO, les mêmes phénomènes sont observés à basse température. En revanche, lorsque la température augmente, l'étape (12) intervient ce qui permet d'expliquer qualitativement la restauration du caractère métallique du palladium principalement sur les catalyseurs supportés. Par contre, la disparition de la phase PdO n'est pas mise en évidence par spectroscopie Raman sur Pd1. La formation ou la disparition de la phase PdO observée par spectroscopie Raman de résonance semble contradictoire, plus particulièrement

avec les analyses XPS. Cependant la diffusion Raman dans nos conditions n'est pas quantitative et ne permet pas d'apprécier la composition en PdO de la surface. Le retour à ce caractère métallique du palladium s'accompagne d'évolutions significatives sur le signal XPS de l'azote dues à la disparition des contributions relatives aux espèces nitrite et nitrate et au développement d'un signal à plus basse énergie de liaison, correspondant vraisemblablement à la présence d'azote sous forme atomique. Les informations apportées par l'étude *in situ* par spectroscopies IR et Raman permettent de discuter davantage la nature des espèces adsorbées afin de les identifier avec plus de certitude. Dans un premier temps, elles confirment les observations sur le photopic N 1s en XPS corrobore l'évolution du degré d'oxydation du palladium. La formation d'espèces nitrite et nitrate en interaction avec le palladium est observée sur le noir de Pd et Pd1, les espèces nitrite étant plus particulièrement observées par spectroscopie Raman. D'autre part, la formation d'espèces nitro-nitrito et/ou nitrito bidenté est mise en évidence sur le noir de Pd alors que seules des espèces nitro sont isolées sur Pd1. Ces espèces sont vraisemblablement formées sur des sites métalliques. En absence de CO, elles évolueraient sous forme d'espèces nitrate. Cette hypothèse, suggérée par l'analyse XPS, n'est pas confirmée par spectroscopie Raman. Par contre, la formation d'espèces nitrite et nitrate est clairement mise en évidence sur alumine, quelle que soit la technique d'analyse considérée. A partir de ces considérations, nous pouvons envisager l'étape suivante en absence de CO :



Les espèces nitrite observées sur le noir de Pd sont isolées uniquement à basse température. Elles ne sont plus observables lorsqu'on augmente la température. Dans ces conditions, on favorise vraisemblablement leur désorption et/ou leur réaction. A ce stade, il est intéressant de rappeler les évolutions de sélectivité observées sur noir de Pd et Pd1, la formation de N<sub>2</sub>O étant promue essentiellement sur le catalyseur massique. Cependant cette mise en perspective ne permet pas de dire si d'une part ces deux espèces sont des intermédiaires réactionnels et si d'autre part leur nature différente a une incidence quelconque sur les évolutions de sélectivité observées. L'ensemble des techniques permet également de caractériser des molécules NO et des atomes N

chimisorbés principalement sur des sites métalliques. Les méthodes vibrationnelles apportent indirectement des informations sur la géométrie des molécules NO, CO adsorbés (sous forme pontée et linéaire) et également sur les effets électroniques. Concernant la géométrie des molécules, il s'avère qu'elle dépend de la taille des particules où a lieu l'adsorption, les espèces pontées se formant préférentiellement sur les plus grosses particules. En ce qui concerne le second point, l'observation d'espèces nitrosyles chargés positivement, négativement ou neutre va dépendre du taux de recouvrement en atomes d'oxygène adsorbé. L'effet inductif électroattracteur de l'oxygène induit le développement d'espèces Pd-NO<sup>δ+</sup> beaucoup plus accentué sur Pd1 que sur Pd10. Cette tendance est en accord avec le fait que la dissociation de NO est plus favorisée sur Pd1. Cependant la formation consécutive d'espèces Pd-NO<sup>δ+</sup>, beaucoup moins réactives que les espèces Pd-NO et Pd-NO<sup>δ-</sup>, à 300°C au cours de la réaction CO+NO, peut avoir des conséquences importantes d'un point de vue catalytique. Outre l'effet inhibiteur qu'elles peuvent engendrer sur la vitesse de réaction, leur stabilisation à 300°C, dans un domaine de température correspondant à celle d'allumage, peut bloquer la re-adsorption de N<sub>2</sub>O et sa transformation ultérieure selon les étapes (10) et (11). Cette suggestion permettrait d'expliquer pourquoi la réduction successive de N<sub>2</sub>O semble beaucoup moins rapide sur Pd1 que sur le palladium massif.

Ces travaux montrent qu'il est nécessaire de pratiquer des études *operando* ce qui permettrait de faire des corrélations quantitatives entre caractéristiques spectroscopiques et données catalytiques (activité et/ou sélectivité). Cette approche est développée dans le chapitre suivant et a été appliquée à la réaction de combustion du méthane.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

<sup>1</sup> R.J. Gorte, L.D. Schmidt, J.L. Gland, *Surf. Sci.* 109 (1981) 367.

<sup>2</sup> T.W. Root, L.D. Schmidt, G.B. Fisher, *Surf. Sci.* 134 (1983) 30.

<sup>3</sup> D.T. Wickam, B.A. Banse, B.E. Koel, *Surf. Sci.* 243 (1991) 83.

<sup>4</sup> B. Hammer, *J. Catal.* 199 (2001) 171.

CHAPITRE VI

EXTENSION VERS D'AUTRES SYSTEMES REACTIONNELS :

COMBUSTION DU METHANE SUR Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**CHAPITRE VI. EXTENSION VERS D'AUTRES SYSTEMES**

**REACTIONNELS : COMBUSTION DU METHANE SUR Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

..... 175

I. INTRODUCTION ..... 175

II. PUBLICATION ..... 177

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 186

## **CHAPITRE VI. EXTENSION VERS D'AUTRES SYSTEMES**

### **REACTIONNELS : COMBUSTION DU METHANE SUR Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **I. INTRODUCTION**

La spectroscopie Raman s'est révélée comme la technique vibrationnelle *in situ* la plus adaptée pour suivre l'évolution de la phase active de catalyseurs à base de palladium soumis à différentes atmosphères réactionnelles (NO, NO+CO) et températures variables (25 - 300°C). Cette technique de caractérisation a permis de fournir des informations simultanées sur la nature de la phase active et des espèces adsorbées sur des catalyseurs à base de palladium. Les évolutions spectroscopiques observées au sein de la cellule Raman n'ont pas été directement corrélées aux performances catalytiques mesurées dans un réacteur catalytique. En effet, des différences expérimentales entre les conditions optimales pour l'enregistrement d'un spectre Raman et celles pour la mesure de données catalytiques interviennent et peuvent parfois aboutir à des résultats contradictoires lors de la comparaison des données spectroscopiques et catalytiques. Par conséquent, afin de lier directement les performances d'un catalyseur sous conditions réactionnelles et la structure moléculaire de la phase active « au travail », il a fallu trouver un compromis entre les différentes conditions expérimentales (échelle de temps, température et pression réactionnelles, conception de la cellule-réacteur,...). Ainsi, données spectroscopiques et catalytiques prises simultanément dans les mêmes conditions expérimentales permettent de corréler directement l'évolution de la phase active du catalyseur à ses performances catalytiques. Les mesures catalytiques sont opérées en ligne par spectrométrie de masse. Cette méthodologie expérimentale, définie par spectroscopie *operando*<sup>1</sup>, a été appliquée pour l'étude de la combustion de méthane sur un catalyseur palladium supporté sur alumine en collaboration avec l'Unité de catalyse et chimie des matériaux divisés de Louvain-La-Neuve, Belgique.

Les catalyseurs à base de palladium sont reconnus depuis longtemps pour être les plus actifs pour l'oxydation complète du méthane en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>2,3</sup>. Ils sont souvent utilisés à des températures proches de celle de la décomposition de PdO en Pd métallique (~ 750 - 800°C). Dans ce domaine de température, ces catalyseurs présentent alors des comportements complexes pour la combustion du méthane en raison de la formation de Pd métallique et de la décomposition de l'oxyde PdO<sup>3,4,5</sup>. En effet, Farrauto *et al.*<sup>4</sup> ont en premier rapporté la formation d'une hystérésis large par les taux de conversion de méthane durant un cycle de montée et de descente en température. L'hystérésis entre la décomposition de PdO et la ré-oxydation du Pd a été attribuée à une limitation de température du Pd à chimisorber O<sub>2</sub><sup>4</sup> ou à la formation d'une couche passive d'atomes d'oxygène chimisorbé<sup>5</sup>. Farrauto *et al.*<sup>4</sup> ont en outre montré la plus faible activité pour la combustion du méthane du Pd métallique par rapport à l'oxyde PdO.

Aujourd'hui la nature des sites actifs et, plus particulièrement, de l'état d'oxydation dans lequel se trouve le palladium pendant la réaction catalytique de l'oxydation du méthane est toujours sujet à controverse. Plusieurs auteurs<sup>4,5,6</sup> ont montré la présence de deux formes d'oxyde de palladium caractérisées par des activités pour la combustion de méthane différentes. Alors que Farrauto *et al.*<sup>4</sup> qualifient la première forme d'espèces PdO<sub>x</sub> non cristallin dispersé sur Pd métal, McCarty<sup>5</sup> définit la seconde forme comme un complexe oxyde-support en surface. Enfin, Groppi *et al.*<sup>6,7</sup> ont démontré au regard de données de diffraction de rayons X à haute température qu'il existait un seul type de PdO cristallin présentant différentes tailles de particules. Par conséquent, ils suggèrent que des phénomènes de redispersion et d'agglomération ont lieu en même temps que le processus de transformation redox Pd/PdO, en accord avec les données par microscopie électronique par transmission<sup>8</sup>. Par ailleurs, McCarty<sup>5</sup> a montré au cours de réaction en programmation de température qu'un catalyseur PdO partiellement décomposé est plus actif qu'un catalyseur PdO totalement oxydé, qui sont tous les deux beaucoup plus actifs qu'un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initialement réduit puis recouvert d'atomes d'oxygène chimisorbé. L'auteur précise que le développement de la surface active de PdO dépend de manière significative de la température et du temps. Enfin, Groppi *et al.*<sup>6,7</sup> ont suggéré la présence de PdO hautement déficient en atomes

d'oxygène ou PdO sous- stœchiométrique comme intermédiaire dans le processus de re-oxydation et que cette espèce contribue à l'activité globale de la réaction de combustion du méthane. Par ailleurs, en accord avec Iglesia *et al.*<sup>9</sup>, ils ont proposé que la combustion du méthane s'effectuait par un mécanisme comptant un site double impliquant un site réduit (une vacance en oxygène dans le réseau de PdO) favorisant l'adsorption dissociative du méthane et un site oxydé qui fournit de l'oxygène.

Une interaction synergétique entre PdO et Pd dont la présence dépend aussi de la nature du support et de l'historique des pré-traitements du catalyseur<sup>10</sup> semble être le facteur clé qui détermine le comportement catalytique<sup>6,7,9</sup>. Aucune proposition définitive n'est rapportée dans la littérature concernant la relation entre les espèces palladium et la réactivité pour la combustion du méthane. Par cette première étude par spectroscopie Raman *operando*, nous avons tenté d'établir une corrélation entre les évolutions spectrales et les performances catalytiques d'un catalyseur PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant la réaction d'oxydation du méthane. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une communication orale lors du premier congrès consacré à la spectroscopie *operando* et sont rapportés ci-dessous sous la forme d'un article publié dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics*<sup>11</sup>.

## II. PUBLICATION

# Operando resonance Raman spectroscopic characterisation of the oxidation state of palladium in Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during the combustion of methane†

Olivier Demoulin,<sup>a</sup> Michaël Navez,<sup>a</sup> Eric M. Gaigneaux,<sup>‡a</sup> Patricio Ruiz,<sup>a</sup>  
Anne-Sophie Mamede,<sup>b</sup> Pascal Granger<sup>b</sup> and Edmond Payen<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Unité de catalyse et chimie des matériaux divisés, Université catholique de Louvain, Croix du Sud 2/17, B-1348, Louvain-la-Neuve, Belgium. E-mail: demoulin@cata.ucl.ac.be*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Catalyse de Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment C3, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France*

Received 22nd May 2003, Accepted 7th August 2003

First published as an Advance Article on the web 26th August 2003

Resonance Raman spectroscopy is used in order to investigate the behaviour of Pd/ $\gamma$ -alumina (2 wt.%) in the catalytic combustion of methane. Simultaneous spectroscopic and catalytic measurements allow an *operando* spectroscopic investigation of the catalyst under operational conditions. Temperature cycles were performed by alternately heating and cooling the system under the reaction conditions after various *in situ* gaseous pre-treatments of the catalyst. Our results show that neither the Raman features nor the conversion of methane are influenced by initial thermal activation treatment under reducing or oxidizing atmospheres. Pure metallic palladium was found to be inactive for the catalytic combustion of methane. Under the reaction conditions, the Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is always in an oxide PdO form with its surface in an intermediate state between surface lacunary PdO and crystalline PdO species.

## Introduction

Catalytic combustion (CC) of natural gas is a promising technology in order to produce energy at higher yields and in a more environmentally friendly way than thermal combustion. Despite the fact that the CC of CH<sub>4</sub> has already been extensively studied, some improvements are still required for a wider application of this technology. For this purpose, two details should be taken into account: (i) enhancing the catalytic activity at low temperature, and (ii) improving the stability of the catalyst at high temperature.

In general, in a CC combustor, reaction is achieved by the combination of two types of catalysts. A first catalyst (low temperature catalyst) ensures the starting of the reaction and its operation up to 1073–1173 K, then the second catalyst (high temperature catalyst) brings the gaseous feed up to 1573 K, a temperature at which all reactants are transformed into H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The main requirement for the catalyst working in the first stage of a CC combustor (low *T*) is a high activity, which is ensured by a high specific surface area of the support, an adequate formulation of the catalyst and a high dispersion of the active phase.<sup>1</sup> In general, this stage consists of Pd-based catalysts deposited on high surface area supports. It is commonly accepted that Pd-based catalysts are the most active for the total oxidation of CH<sub>4</sub>,<sup>2–13</sup> while Pt-based catalysts are more efficient for the oxidation of heavier hydrocarbons.<sup>2,6,8</sup> Palladium supported on alumina or zirconia is recognised to be the most efficient low temperature catalyst.<sup>7,14–17</sup>

Presently, the most common catalyst for the oxidation of methane at low temperature is typically composed of palla-

dium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is claimed that the interaction between PdO and alumina considerably improves the thermal stability in an oxidizing atmosphere.<sup>2</sup> Unfortunately, information concerning the reaction mechanism is scarce, while some catalytic features, like the real oxidation state of the palladium during the reaction, are widely debated. This latter point is of great importance because an optimisation *via* a precise control of the oxidation state of the palladium should enhance its activity at low temperature. Indeed, it has been suggested that there is an optimal PdO/Pd ratio, which would allow the catalyst to exhibit its highest activity,<sup>16,18,19</sup> even though numerous workers claim that PdO is active whereas Pd is less active for the catalytic combustion of methane.<sup>3</sup> More precisely, the most active form of the catalyst would consist of a layer of PdO deposited on a bulk of metallic palladium.<sup>8,9,13</sup> However, up to now, no clear evidence to support this suggestion has been made. Presently, the functioning mode of these Pd-based catalysts at a molecular scale is still questionable, particularly on the importance of the oxidation state of palladium from which its peculiar catalytic properties may originate. In the case of supported palladium catalysts, the segregation of electron-deficient palladium species could be of prime importance. Significant changes in the metal dispersion may drastically change the catalytic properties of highly dispersed Pd catalysts due to the differences in the strength of Pd<sup>0</sup>-adsorbate or Pd<sup>δ+</sup>-adsorbate. Such modifications in adsorption properties could be related to changes in the electronic properties of palladium particles.

The objective of this work is to give some insight into these aspects. We used Raman spectroscopy to follow *in situ* the state of palladium under reaction conditions. Raman spectroscopy has been used due to the ability of this technique to probe molecular vibrations that occur at low wavenumbers, where metal oxides exhibit characteristic lines. Simultaneously, conversion measurements were performed in order to establish

† Presented at the International Congress on Operando Spectroscopy, Lunteren, The Netherlands, March 2–6, 2003.

‡ E.M.G. is "Chercheur qualifié", research associate for the "Fonds National de la Recherche Scientifique" of Belgium.

a relationship between the molecular structure of the catalyst and its activity under operating reaction conditions. The combination of these two techniques under working conditions is defined as *operando* spectroscopy.<sup>20</sup>

Experiments were performed in two steps. In the first step, our attention was focused on the catalytic behaviour of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of oxygen, helium or hydrogen. In a second step, the reaction was studied under standard reaction conditions, similar to those used in a micro-reactor (methane 1%, oxygen 10% and helium 89%). A complete cycle of activity, by successively increasing and decreasing the temperature, was performed. Moreover, particular attention has also been paid to the influence of the initial oxidation state of the catalyst on its activity by pre-treating the catalysts before reaction.

## Materials and methods

### 1. Preparation of the alumina supported palladium catalyst

The support was a commercial  $\gamma$ -alumina (Alfa-Aesar, 99.97%, ref. 39812), impregnated with a solution obtained from the dissolution of Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.99%) in distilled water. A classical wetness incipient method was used in order to obtain theoretically a 2 wt.% metallic palladium catalyst. The pH of the impregnation solution was raised to 10.6 by addition of ammonia (Merck, 25%, 105432). After 1 hour of stirring at room temperature, the solvent was then evaporated under reduced atmosphere in a rotavapor at 318 K and dried overnight in an oven at 383 K. The reduction of the palladium was performed by a gaseous treatment for 3 hours at 673 K under H<sub>2</sub> (Indugas, 5%/N<sub>2</sub>, 60 ml min<sup>-1</sup>). Finally, the reduced catalyst was calcined for 3 hours at 873 K under air in a muffle furnace, at atmospheric pressure. The catalyst obtained in this way will be called hereafter the "fresh catalyst".

### 2. Physico-chemical characterisation

The specific surface area was determined by means of a Micromeritics FlowSorb II 2300 instrument using the adsorption of nitrogen (Indugas, 99.995%) at 77 K. XRD patterns were recorded on a Siemens D5000 diffractometer using the K $\alpha$  radiation of Cu ( $\lambda = 1.5418$  Å). The  $2\theta$  range was scanned between 5° and 80° at a rate of 0.02° s<sup>-1</sup>. The identification of the phases was achieved by using the ICDD-JCPDS database. XPS analysis was performed with a SSI X-probe (SSX-100/206) spectrometer from Surface Science Instrument. The analysis chamber was operated under ultrahigh vacuum with a pressure close to  $5 \times 10^{-9}$  Torr. X-Rays were produced by a monochromatized aluminium anode working with monochromatic Al-K $\alpha$  (1486.6 eV) radiation (10 kV, 22 mA). Charge compensation was achieved by using an electron flood gun adjusted at 6 eV and placing a nickel grid 3.0 mm above the sample. Pass energy for the analyser was set at 50 eV and the spot size was 1000  $\mu$ m in diameter, corresponding to a FWHM (full width at half maximum) of 1.1 eV for the Au 4f<sub>7/2</sub> band of a gold standard. For these measurements, the binding energy (BE) values were referred to the C 1s photopeak at 284.8 eV. The surface Pd/Al atomic ratio was calculated by correcting the intensity with theoretical sensitivity factors based on Scofield cross sections. Peak decomposition was performed using 85% Gaussian and 15% Lorentzian types and a Shirley non-linear sigmoid-type baseline. The following peak intensities were used for the quantitative analysis: Pd 3d, Al 2p and O 1s.

### 3. *Operando* Raman spectroscopy with mass spectrometric measurements

The Raman spectra were recorded on a LabRAM Infinity spectrometer (Jobin Yvon) equipped with a liquid nitrogen detector and a frequency-doubled Nd:YAG laser supplying

the excitation line at 532.16 nm. Wavenumber calibration of the spectrograph was checked daily using the Si line at 521 cm<sup>-1</sup> and the lines of MoO<sub>3</sub> at 818 and 996 cm<sup>-1</sup>. The spectral resolution is about 4 cm<sup>-1</sup>. The acquisition time was 3 minutes. In order to make *operando* spectroscopic measurements, the powdered sample was placed in a controlled temperature and atmosphere cell that has been detailed elsewhere.<sup>21</sup> A schematic representation of this dedicated cell is given in Fig. 1. The *in situ* cell was directly adapted to the manual stage of the multichannel Raman microscope. The pre-heated gases pass throughout the catalyst deposited on a sintered glass that could be heated up to 773 K. The detection of the products at the outlet of the Raman cell was carried out by a quadrupole mass spectrometer (Balzers QMS 200). The catalytic activity was assessed by following both the responses of CH<sub>4</sub> ( $m/z = 15$ ) and of CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ). Typically, 100 mg of the powdered fresh catalyst were introduced into the cell. Pure alumina was previously checked to be inactive for the reaction (about 2% of methane conversion at 773 K). Two distinct sets of experiments were performed:

i) **Study of the influence of the nature of the gaseous inlet.** Pure O<sub>2</sub>, He or H<sub>2</sub> (Air Liquide N45 and N55, BTG 5.0, respectively) were introduced to the cell at flow rates of 10 ml min<sup>-1</sup>, 70 ml min<sup>-1</sup> and 33 ml min<sup>-1</sup>, respectively. The temperature was varied between 298 K and 673 K and was kept constant during the accumulation of spectra.

ii) **Under the reaction conditions at a total flow rate of 50 ml min<sup>-1</sup>.** Firstly, attention was paid to the influence of the initial oxidation state of the palladium before exposure to the reaction feed composed of a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He (1/10/89 vol.%) gaseous mixture. In order to do that, a fresh catalyst, a pre-reduced one under H<sub>2</sub> at 723 K (1 h) and a pre-oxidised one under O<sub>2</sub> at 623 K (1 h) were exposed to the reactant feeds at 473 K and the temperature was then increased to 773 K. Afterwards, the system was cooled down to 473 K, in order to perform a whole temperature cycle under reaction conditions. Finally, the influence of the oxygen partial pressure on the Raman features was studied.

## Results

### 1. Physico-chemical characterisation of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface

Prior to XPS analysis, XRD measurements detected the formation of PdO crystallites poorly dispersed on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Additional specific surface area measurements show no change due to thermal sintering reactions of alumina, the specific surface area remaining constant at 63 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Table I).

XPS spectra of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submitted to various thermal pre-treatments under oxidizing or reducing conditions, then after ageing in the course of the reaction are reported in Fig. 2.

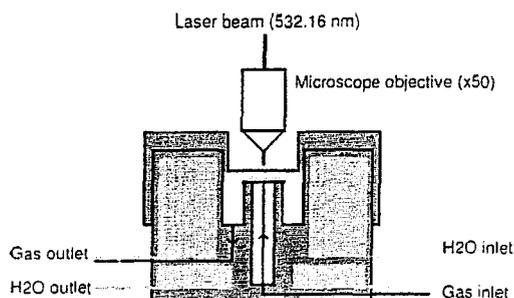


Fig. 1 Schematic representation of the *in situ* Raman cell.

Table 1 Physico-chemical properties of the Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Catalyst	Pd/Al	BE	FWHM	
		Pd 3d <sub>5/2</sub> /eV	Pd 3d <sub>5/2</sub> /eV	SBET/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Fresh catalyst	0.0096	336.2	2.9	63
Fresh <i>in situ</i> reduced	0.0069	334.8	2.9	-
Pre-oxidised, after test	0.0088	335.9	3.7	64
Pre-reduced, after test	0.0081	335.9	3.2	64
Untreated, after test	0.0086	336.0	3.6	65

The results are summarized in Table 1. The XPS spectra clearly evidence, by reference to literature data,<sup>22</sup> the presence of Pd oxide on the fresh catalyst (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 336.2 eV) and of Pd metal (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 334.8 eV) on the reduced one.

Examination of XPS data indicate no significant existence of reduced Pd after reaction whatever the nature of the activation treatment of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be, under oxidizing or reducing conditions. The binding energy values of the Pd 3d<sub>5/2</sub> core level at 335.9 eV mainly characterise palladium oxide species after *operando* experiments. However the slight shifts, as well as the broadening of the photopeaks, compared with the BE value obtained on the fresh catalyst (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 336.2 eV) could suggest the segregation of Pd<sup>0+</sup> species in a different chemical environment than those in PdO (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 336.1 eV<sup>22</sup>) and PdO<sub>2</sub> (BE Pd 3d<sub>5/2</sub> = 337.7 eV<sup>22</sup>). Regarding the quantitative analysis, only a slight decrease of the Pd/Al ratio is observed after reaction, which could reflect a loss of palladium dispersion. Once again, these slight variations in the Pd/Al ratio are observed on all catalysts irrespective of the nature of the thermal treatment before reaction.

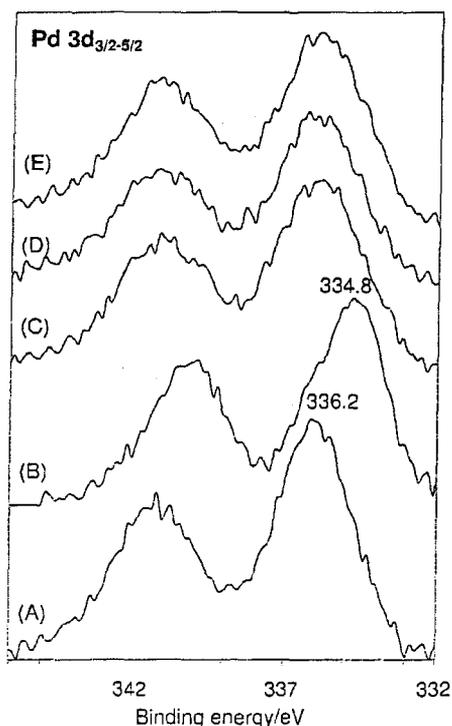


Fig. 2 XPS spectra of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: (A) fresh, (B) *in situ* reduced; after reaction test: (C) on a pre-oxidized sample (O<sub>2</sub>, 623 K, 1 h), (D) on a pre-reduced sample (H<sub>2</sub>, 723 K, 1 h) and (E) on the fresh catalyst.

## 2. *Operando* spectroscopic results

**2.1. Supported PdO.** Fig. 3 shows the Raman spectrum of the powdered fresh catalyst recorded at room temperature. The spectrum exhibits two major Raman lines at 431 and 625 cm<sup>-1</sup>, associated with the Raman active E<sub>g</sub> and B<sub>1g</sub> vibrational modes of PdO, respectively. Additional weak lines, observed at 273, 330 cm<sup>-1</sup>, and broader ones, in the range 1000–1300 cm<sup>-1</sup>, are assigned to a second order scattering and/or are due to a resonance effect.<sup>23</sup> Indeed, the use of laser excitation at 532.16 nm, near the exciton state of PdO,<sup>23</sup> induces a resonance effect that improves the probe sensitivity of palladium oxide.

**2.2. Influence of the gaseous atmosphere on the fresh catalyst.** Under oxygen flow at 298 K, the main Raman line characteristic of PdO is observed on the fresh catalyst at 623 cm<sup>-1</sup> with a full width at half maximum (FWHM) of 35 cm<sup>-1</sup>, whereas the weaker lines at lower wavenumbers are not well-resolved. On the other hand, in the presence of helium, the position of this line shifts towards higher wavenumbers at 640 cm<sup>-1</sup> (FWHM = 18 cm<sup>-1</sup>). Exposing the catalyst again to oxygen flow causes the line to recover its initial broader shape and position (FWHM = 36 cm<sup>-1</sup>), as shown in Fig. 4a. These shifts, observed after different successive O<sub>2</sub> and He exposure gas flows, are reproducible at 298 K and are not temperature-dependent since similar phenomena were observed at 673 K, as shown in Fig. 4b. Such modifications of the Raman features are not observed in bulk PdO upon an increase in temperature to 573 K in air. Indeed the line characteristic of the B<sub>1g</sub> mode remains at 626 cm<sup>-1</sup> with a constant FWHM of 21 cm<sup>-1</sup>. This clearly shows that these Raman spectral modifications are characteristic of the evolution of the supported PdO particles under the gas phase treatment, the line position being only slightly temperature-dependent as under He the main line is observed at 640 cm<sup>-1</sup> at 298 K and at 635 cm<sup>-1</sup> under He at 673 K.

No Raman feature is observed after exposing the catalyst to a reductive treatment under H<sub>2</sub> at 573 K for one hour (Fig. 5 (A)), which indicates a reduction of PdO into metallic Pd as suggested by XPS measurements. Then, the catalyst is exposed to oxygen at 573 K. A broad line appears at 624 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the Raman line characteristic of PdO and then the line intensifies and its FWHM decreases to 28 cm<sup>-1</sup>, a value similar to the one previously observed upon O<sub>2</sub> treatment at 673 K. The aforementioned preliminary experiments have shown that the main observation is related to the shift of the most intense Raman line of PdO, assigned to the B<sub>1g</sub> vibrational mode. Consequently, spectral changes under reaction conditions and the discussion further developed in this

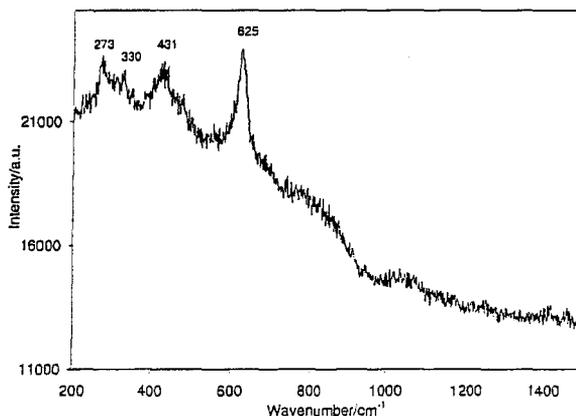


Fig. 3 Raman spectra of the fresh catalyst recorded at room temperature.

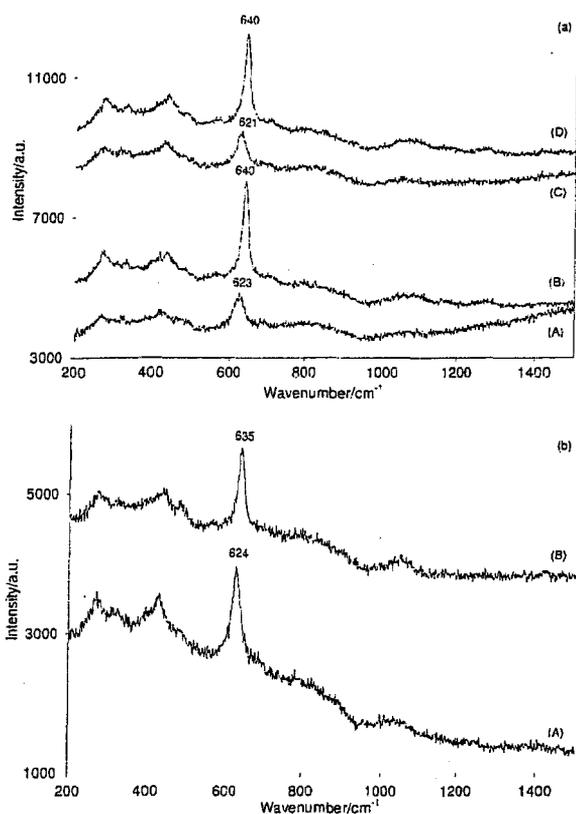


Fig. 4 (a) Raman spectra of the fresh catalyst at 298 K under different gas flow: (A) after 1 h exposure to O<sub>2</sub>; (B) under He; (C) under O<sub>2</sub>; (D) under He. (b) Raman spectra of the fresh catalyst at 673 K under different gas flow: (A) under O<sub>2</sub>; (B) under He.

manuscript will be restricted to the position of the B<sub>1g</sub> vibrational mode.

**2.3. Reaction conditions.** 2.3.1. *Experiments on the fresh catalyst.* The combustion of methane has been investigated from 298 to 773 K in a large excess of oxygen (ratio O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 10) on the fresh catalyst without any pre-treatment. Below 523 K, the main Raman line characteristic of PdO is observed at 640 cm<sup>-1</sup> (Fig. 6), while above this temperature the line shifts progressively towards lower wavenumbers at 629 cm<sup>-1</sup> up to 624 K and then remains unchanged at 628 cm<sup>-1</sup> up to 773 K. Such a change in the Raman spectral features corresponds approximately to two different methane conversion ranges. As shown in Table 2, up to 648 K, the conversion stabilises at 3–4%, while above that temperature, it significantly increases reaching a maximum methane conversion of 15.4% at 773 K. After cooling from 773 K to 473 K under reaction conditions, the Raman line shifts back to 635 cm<sup>-1</sup> corresponding to a lower value than that initially

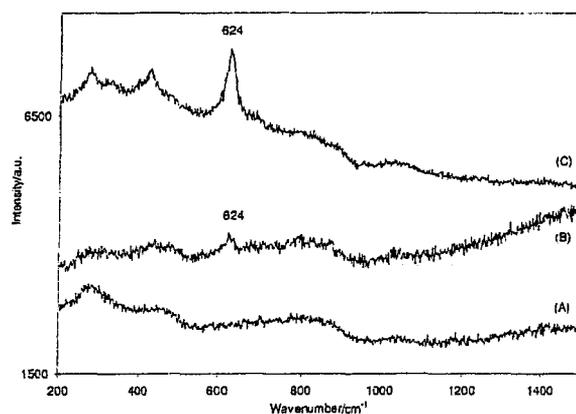


Fig. 5 Raman spectra obtained for the fresh catalyst (A) under H<sub>2</sub> at 573 K, then (B) exposed to O<sub>2</sub> flow and (C) after three minutes exposure to O<sub>2</sub>.

obtained for the fresh catalyst (640 cm<sup>-1</sup>). Such slight changes could be significant and reflect modifications in the surface properties of the PdO entities during the rise in temperature. As can be seen in Table 2, similar Raman features and methane conversion values are observed during cooling to 473 K under reaction conditions. A second heating from 473 K to 773 K leads to similar tendencies with regard to changes in spectral features and methane conversion, the maximum methane conversion at 773 K is accompanied by a shift of the 635 cm<sup>-1</sup> Raman line toward lower values (see Table 2).

A subsequent reducing treatment under H<sub>2</sub> at 573 K for 30 minutes leads to the disappearance of the PdO signature (Fig. 7). Such an observation suggests reduction of the PdO. After admission of the reactant mixture to the cell at 573 K, the temperature was increased up to 773 K. Firstly, a broad

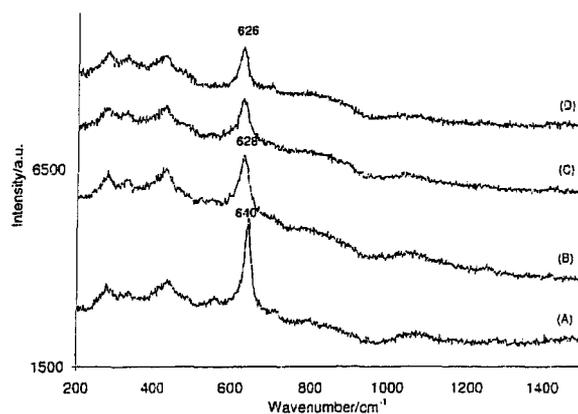


Fig. 6 Raman spectra obtained for the fresh catalyst during the methane combustion reaction (CH<sub>4</sub> 1%, O<sub>2</sub> 10% and He) at (A) 298 K; (B) 523 K; (C) 648 K; (D) 773 K.

Table 2 Catalytic activity observed in the Raman cell. Conversion of methane (%) during catalytic combustion of the fresh catalyst vs. reaction temperature

		Reaction temperature/K								
		473	523	573	623	673	698	723	748	773
Methane conversion (%)	First cycle - heating	3.5	3.7	-	-	4.8	6.1	8.3	11.3	15.4
	First cycle - cooling	4.0	-	4.0	4.2	5.4	-	8.7	11.6	15.4
	Second cycle - heating	4.0	-	4.0	4.2	5.2	-	8.7	-	16.2
	After H <sub>2</sub> treatment	-	-	2.6	3.0	4.3	-	8.0	11.3	15.1

and weak line appears at 573 K, located at about  $632\text{ cm}^{-1}$ , which intensifies 30 minutes later. Finally, this line shifts to  $626\text{ cm}^{-1}$  with a rise in temperature to 773 K. In parallel a methane conversion of 15.1% is obtained at that final temperature (Table 2) showing that the gaseous treatment under  $\text{H}_2$  has not significantly altered the methane conversion.

**2.3.2. Experiments on the pre-treated catalyst.** In a first experiment, the catalyst underwent a reducing treatment under pure  $\text{H}_2$  (723 K for 1 h) and it was, then, provided with the reactants at 473 K. Fig. 8 shows the spectra recorded during the reaction. As discussed previously, no Raman feature is observed after reduction. Then, a broad and weak line, centred at  $632\text{ cm}^{-1}$ , first appears and, progressively, the main characteristic line at  $634\text{ cm}^{-1}$  develops. Between 473 K and 623 K, the position of the line stabilises at  $634\text{--}632\text{ cm}^{-1}$ , while above 648 K, a slight shift towards low wavenumbers, down to  $626\text{ cm}^{-1}$  is observed at 773 K. Simultaneously, the methane conversion increases (see Table 3), reaching 25% at 773 K. It is noticeable that this conversion is higher than that measured on the fresh catalyst under the same reaction conditions.

After cooling from 773 K to 473 K under reaction conditions, the main Raman line shifts back to  $635\text{ cm}^{-1}$ ; the same position of the line is observed at the same temperature during the rise in temperature. Activity measurements recorded during this temperature decrease were very similar to those collected both during the heating ramp and on an untreated catalyst (Table 3). A second heating from 473 K to 773 K is then performed. Similar observations as during the first temperature cycle can be made, *i.e.* a shift of the main Raman line towards the lower wavenumber values, from 635 to  $628\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 9), along with an increase in the catalytic activity (Table 3).

In a second experiment, a pre-reduced catalyst under  $\text{H}_2$  (673 K for 1 h 30 min) was subsequently exposed to the reactant mixture at 673 K. As previously described, no Raman

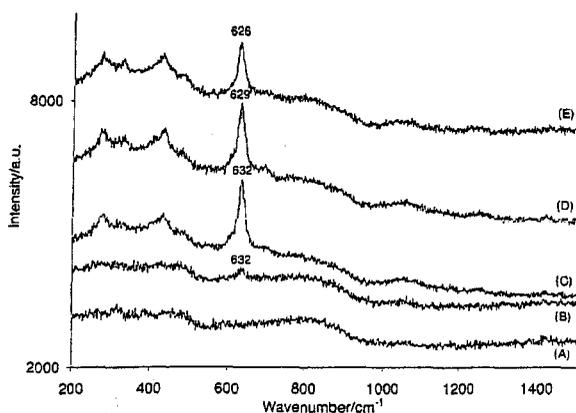


Fig. 7 Raman spectra obtained for the fresh catalyst (A) after reductive treatment under  $\text{H}_2$  at 573 K for 30 minutes and followed by the methane combustion reaction ( $\text{CH}_4$  1%,  $\text{O}_2$  10% and He) at (B) 573 K; (C) 573 K, after 25 minutes; (D) 673 K; (E) 773 K.

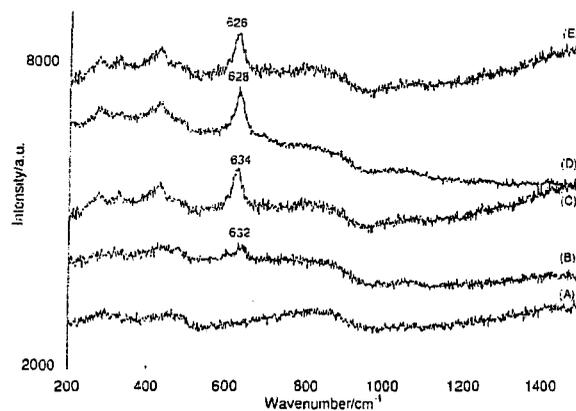


Fig. 8 Raman spectra obtained (A) for a pre-reduced catalyst under  $\text{H}_2$  at 723 K for 1 h then during the methane combustion reaction ( $\text{CH}_4$  1%,  $\text{O}_2$  10% and He) at (B) 473 K; (C) 473 K, after 1 h; (D) 648 K; (E) 773 K.

feature is observed after the reduction but, under reaction conditions, the main characteristic line at  $632\text{ cm}^{-1}$  is observed, as shown in Fig. 10. Then, an increase in temperature to 773 K is performed, during which the position of the line stays at  $629\text{ cm}^{-1}$ . At the same time, methane conversion (Table 3) increases with the rise in temperature. Afterwards, an oxidising treatment under  $\text{O}_2$  at 773 K (30 min) is operated on this catalyst. The Raman spectra are reported in Fig. 11. After oxidation, the main line characteristic of PdO is observed at  $623\text{ cm}^{-1}$ . Then, during exposure to the reactant mixture, the position shifts to  $629\text{ cm}^{-1}$  and the methane conversion reaches 32.8%.

Finally, the reaction was studied on a pre-oxidised Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst after exposure to  $\text{O}_2$  at 623 K for 1 h. Under reaction conditions at 473 K, the main Raman line located at  $637\text{ cm}^{-1}$  is observed. A subsequent increase in temperature up to 773 K is accompanied by a shift to  $626\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 12). At the same time, some methane conversion could be measured, starting at 623 K and increasing with temperature, as mentioned in Table 4. The system is then cooled to 473 K under reaction conditions. The position of the main Raman line shifts again to  $634\text{ cm}^{-1}$  at 473 K. This shift is, once again, accompanied by a severe decrease of the activity of the catalyst (see Table 4). A second temperature rise permitted the observation of a reversible shift of the  $\text{B}_{1g}$  Raman line from  $634\text{ cm}^{-1}$  at 473 K, where low methane conversion is measured, to  $626\text{ cm}^{-1}$  at 773 K where the methane conversion is 20.6%.

**2.4. Influence of the  $\text{O}_2$  partial pressure.** Experiments were conducted by alternating pure  $\text{O}_2$  and reactant mixture feeds (ratio  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 10 : 1$ ). Under reaction conditions, the main Raman line is broad and centred at  $629\text{ cm}^{-1}$  but, as soon as the catalyst is exposed to pure  $\text{O}_2$ , the signal shifts to  $623\text{ cm}^{-1}$ . After removal of  $\text{O}_2$  and then switching to the reaction conditions, the line goes back to  $635\text{ cm}^{-1}$  as shown in Fig. 13.

Table 3 Catalytic activity observed in the Raman cell. Conversion of methane (%) during catalytic combustion on the catalyst pre-reduced at 723 K vs. reaction temperature and on another catalyst, pre-reduced at 673 K

			Reaction temperature/K								
			473	523	573	623	673	698	723	748	773
Methane conversion (%)	Catalyst pre-reduced at 723 K	First cycle heating	3.9	4.1	4.4	5.1	6.3	8.2	11.6	17.9	25.0
		First cycle cooling	5.3	..	5.4	5.8	8.1	..	14.3	..	25.0
	Another catalyst pre-reduced at 673 K	Second cycle heating	5.3	..	5.4	5.9	8.2	..	13.6	..	26.0
			..	..	..	..	2.3	4.5	8.2	14.6	24.3

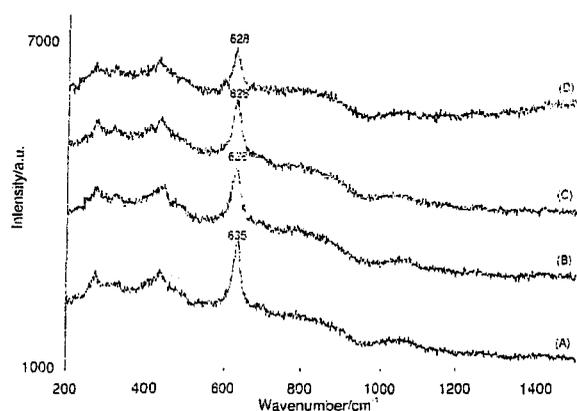


Fig. 9 Raman spectra obtained for the pre-reduced catalyst during the methane combustion reaction (CH<sub>4</sub> 1%, O<sub>2</sub> 10% and He) at (A) 473 K; (B) 573 K; (C) 673 K; (D) 773 K.

The influence of an increase of the O<sub>2</sub> partial pressure in the reactant mixture at 673 K and 773 K was also investigated. When the partial pressure of O<sub>2</sub> is increased to 0.8 atm at 673 K, the line shifts from its initial position at 634 cm<sup>-1</sup> to a lower wavenumber at 623 cm<sup>-1</sup>. A further increase in temperature at 773 K, induces an important fluorescent background. Nevertheless, the line could be detected at about 617 cm<sup>-1</sup>. At that temperature, the O<sub>2</sub> partial pressure was decreased to 0.1 atm in order to restore the starting operating conditions. In this case the main line recovers its initial position at 629 cm<sup>-1</sup>.

## Discussion

Previous theoretical calculations<sup>24,25</sup> showed that Pd aggregated up to 10 atoms has electronic properties that differ from those of bulk palladium. The comparison of the electron affinity leads to the conclusion that small particles would be better electron acceptors than bulk Pd. Such particle size dependency could be extended to PdO oxide particles. This is supported by previous XPS measurements in which changes in the Pd 3d<sub>5/2</sub> binding energy of Pd catalyst after different treatments were observed.<sup>26–28</sup> Legaré *et al.*<sup>28</sup> observed positive Pd 3d<sub>5/2</sub> core level shifts after exposure of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to oxygen at room temperature then heated in UHV at 773 K. These authors assigned this shift to a redispersion of the palladium oxide over the sup-

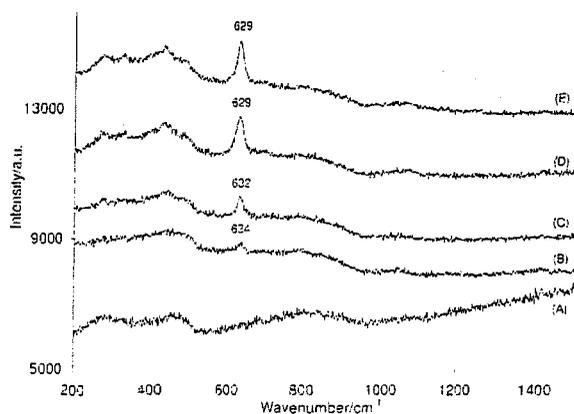


Fig. 10 Raman spectra obtained (A) for a pre-reduced catalyst under H<sub>2</sub> at 673 K for 1 h 30 min then during the methane combustion reaction (CH<sub>4</sub> 1%, O<sub>2</sub> 10% and He) at (B) 673 K; (C) 673 K, after 3 minutes; (D) 723 K; (E) 773 K.

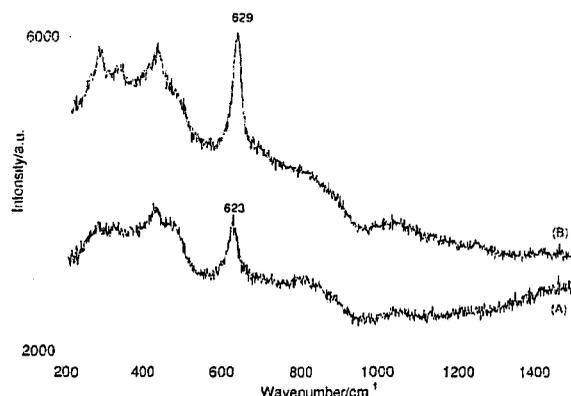


Fig. 11 Raman spectra obtained for the pre-reduced catalyst (A) after oxidative treatment under O<sub>2</sub> at 773 K for 30 minutes and then (B) exposed to the reaction mixture at 773 K.

port material. Our results show that the surface Pd/Al ratio is not significantly altered after reaction and probably varies within the margin of error. In addition, the binding energy values remain unchanged. The BE values of the Pd 3d<sub>5/2</sub> converge towards similar values after reaction which seems to indicate that Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tends towards similar surface properties irrespective of the nature of catalyst pre-treatment.

## 1. Influence of the nature of the gaseous inlet

The spectrum B collected under He at room temperature displayed in Fig. 4a can be considered as characteristic of PdO particles supported on  $\gamma$ -alumina. Indeed, as mentioned by Otto *et al.*,<sup>29</sup> palladium oxide can be detected by resonance Raman spectroscopy for palladium loadings as low as 0.2 wt.%. This line corresponds to the B<sub>1g</sub> vibrational mode of bulk PdO.<sup>23,29,30</sup> It is the most intense among the different palladium oxide Raman features. This resonance effect would be due to a charge-transfer from the O 2p orbital to the antibonding Pd 4d orbital of local symmetry B<sub>1g</sub>.<sup>31</sup> The B<sub>1g</sub> mode itself implies the oxygen movement of palladium oxide species along the *c* axis of the solid.<sup>13</sup> Other Raman features of PdO are also observed. Fig. 4a shows the difference in the experimental value of the main PdO line (640 vs. 651 cm<sup>-1</sup>) in comparison with various Raman spectra reported earlier in the literature for bulk PdO.<sup>23,29,30,32,33</sup> Presently, such changes in spectral Raman features can be assigned to the extent of PdO

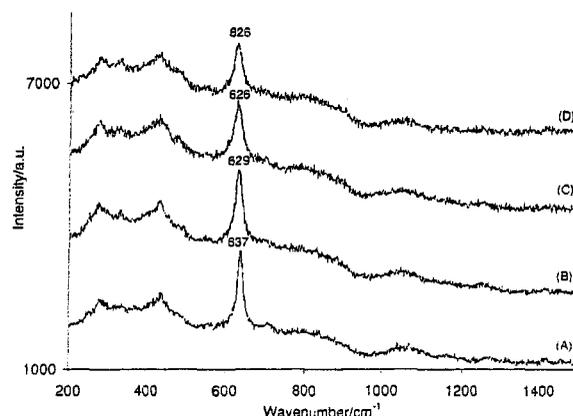


Fig. 12 Raman spectra obtained for a pre-oxidised catalyst under O<sub>2</sub> at 623 K for 1 h during the methane combustion reaction (CH<sub>4</sub> 1%, O<sub>2</sub> 10% and He) at (A) 473 K; (B) 573 K; (C) 673 K; (D) 773 K.

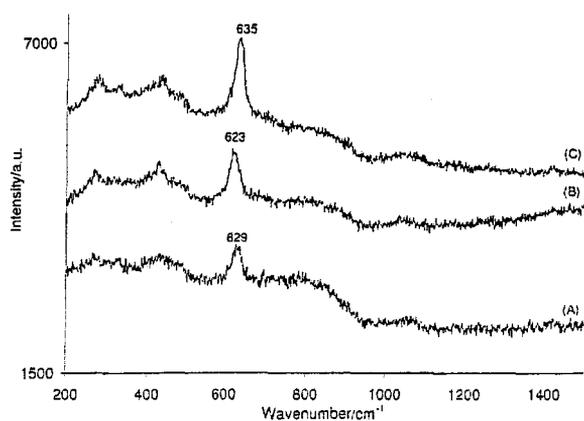
**Table 4** Catalytic activity observed in the Raman cell. Conversion of methane (%) during catalytic combustion on the pre-oxidised catalyst vs. reaction temperature

		Reaction temperature/K								
		473	573	623	648	673	698	723	748	773
Methane conversion (%)	First cycle - heating	8.1	8.5	9.0	9.4	10.3	11.4	13.2	16.4	20.6
	First cycle - cooling	7.5	7.6	-	8.0	-	-	12.1	-	20.6

dispersion on  $\gamma$ -alumina depending on the preparation method. Moreover, it seems obvious that the interaction between PdO and the support may play an important role in determining the structural properties of PdO particles. Consequently, it seems difficult to discuss these modifications since no relevant correlation between the spectral features of PdO and the dispersion on the support material can be established. Previous experiments conducted on both palladium oxide foils and powders revealed a shift of the line from  $651\text{ cm}^{-1}$  for the palladium foil down to about  $635\text{ cm}^{-1}$  for the divided powders. Moreover, this line shift is accompanied by the broadening of the band.<sup>33</sup> Higher values ( $670\text{ cm}^{-1}$ ) were also observed by Weaver *et al.*<sup>34,35</sup> by SERS for electrochemically deposited PdO. Such differences clearly show that the exact position of the  $B_{1g}$  mode depends on either the preparation method and/or the conditions under which the spectra were recorded.

A more pronounced shift of the line down to wavenumber values as low as  $621\text{ cm}^{-1}$ , both at room temperature and at  $673\text{ K}$  (Figs. 4a and 4b), as well as a broadening, is observed when the fresh sample is exposed to pure  $\text{O}_2$ . This phenomenon is reversible since as soon as  $\text{O}_2$  is removed from the gaseous inlet, the line recovers its initial position. However, in both cases, the Raman features should be considered as characteristic of oxidised palladium (PdO), the formation of  $\text{PdO}_x$  being ruled out by the XPS observations.

Consequently, a broader less defined line (observed at about  $625\text{ cm}^{-1}$ ) could reveal the presence of  $\text{PdO}_x$  species ( $x \geq 1$ ) whereas a more or less defined line (centred at around  $640\text{ cm}^{-1}$ ) could be indicative of a lacunary surface oxygen defect structure ( $\text{PdO}_{1-x}$ ,  $x < 1$ ). Such an explanation seems in agreement with the observations in Fig. 5 and 8 obtained on a pre-reduced Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst exposed to pure  $\text{O}_2$  (Fig. 5) and in the course of the  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  reaction with 10 vol.%  $\text{O}_2$  (Fig. 8), respectively. In the latter case, the  $632\text{ cm}^{-1}$  line is observed, which suggests the intermediate formation of  $\text{PdO}_{1-x}$  species (Fig. 8), while only  $\text{PdO}_x$  is detected after exposing reduced Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  to pure  $\text{O}_2$  (Fig. 5). In this case,



**Fig. 13** Raman spectra obtained for a pre-reduced catalyst at  $673\text{ K}$  (A) after exposure to the reaction mixture for 1 h 30 min, then (B) after exposure to  $\text{O}_2$  for 20 minutes and finally (C) exposed to the reaction mixture.

the ultimate formation of  $\text{PdO}_x$  is enhanced by an increase in the partial pressure of  $\text{O}_2$ .

## 2. Experiments under reaction conditions

When the temperature is progressively raised, the line begins to slightly shift from  $640\text{ cm}^{-1}$  at  $298\text{ K}$  to  $626\text{ cm}^{-1}$  at  $773\text{ K}$  (Fig. 6). This shift, accompanied by a broadening of the line, can be considered as characteristic of a modification of the surface oxygen stoichiometry of the PdO particles. This is in agreement with the results obtained by Burch and Urbano who suggest an oxidised form of palladium under these reaction conditions due to the strongly oxidative reaction atmosphere.<sup>8</sup> Unfortunately, Raman spectroscopy cannot provide clear information related to the effective oxidation state of the palladium since it can only detect palladium oxide. But the presence of Pd metal has not been clearly evidenced by XPS.

The line shift phenomenon observed during the reaction was completely reversible. Indeed, spectra collected and conversion values recorded during the temperature decrease down to  $473\text{ K}$  are very close to those observed during the heating of the catalyst (Tables 2, 3 and 4), which supports the hypothesis of mainly reversible surface modifications during the reaction even though a slight deactivation could occur. Moreover, similar observations can be achieved after two successive temperature cycles, which seems to indicate that no significant irreversible structural surface modifications due to deactivation at high temperature occurs. The nature of the activation thermal treatment prior to reaction does not seem to significantly affect the catalytic performances of catalysts either. Indeed, results obtained after a reducing pre-treatment were very similar to those reported on a pre-oxidised catalyst (Tables 3 and 4). Such observations support the fact that the active phase in methane oxidation by  $\text{O}_2$  are PdO particles, the surface oxygen stoichiometry of which depends on the reaction conditions.

The shift observed under reaction conditions is less pronounced than that observed under pure  $\text{O}_2$ . Such an observation is in accordance with the hypothesis that, under reaction conditions, the palladium oxide crystallites exhibit an intermediate surface oxygen stoichiometry. Some differences also arise in the sense that the reversibility observed for the spectral features after successive  $\text{O}_2$  and He flows is not temperature dependent. In contrast, the shift observed during reaction in the presence of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  depends on the temperature. Moreover, the spectra displayed in Fig. 13 show that the  $\text{PdO}_x$  phase can be restored when  $\text{CH}_4$  is removed.

## Conclusions

In this study, we could identify a transient Raman line shift phenomenon, which occurs when an alumina-supported palladium catalyst is provided with pure  $\text{O}_2$  or He. In the presence of oxygen, palladium is oxidised ( $\text{PdO}_x$ ). When  $\text{O}_2$  is removed from the gaseous feed, Pd is still oxidised and the shift of the Raman line could reflect the formation of a surface lacunary structure. Under reaction conditions, the shift of the  $B_{1g}$  line is also observed, though to a lesser extent than under pure

O<sub>2</sub>, indicating that the palladium oxide is probably in an intermediate state when it is under working conditions (*operando*). The initial oxidation state of the palladium does not influence either the catalyst activity or the oxidation state of palladium under reaction conditions.

We have also evidenced the fact that, under reaction conditions, the palladium is always in an oxidised form whereas the fully reduced palladium is not active at all for the catalytic combustion of CH<sub>4</sub>. Indeed, we could correlate the growth of some PdO species on a pre-reduced catalyst with the appearance of some catalytic activity.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the "Direction Générale des Technologies, de la Recherche et de l'Energie" of the "Région Wallonne" (Belgium), "Fonds pour la Formation à la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture (FRIA)" (Belgium) for financial support and the "Fonds National de la Recherche Scientifique" of Belgium for their financial support for grants and for the acquisition of the XPS and XRD equipment. E.M.G. is Research Associate of the FNRS.

## References

- 1 R. A. Dalla Betta, *Catal. Today*, 1997, **35**, 129–135.
- 2 R. Prasad, L. A. Kennedy and E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1984, **26**, 1–5.
- 3 R. J. Farrauto, M. J. Larkin, J. Fu and J. Feeley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, **344**, 101–120.
- 4 J. Saint-Just and J. der Kinderen, *Catal. Today*, 1996, **29**, 387–395.
- 5 S. R. Vatcha, *Energy Convers. Manage.*, 1997, **38**, 1327–1334.
- 6 Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. I. Komai, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 1998, **19**, 261–266.
- 7 K. Narui, K. Furuta, H. Yata, A. Nishida, Y. Kohtoku and T. Matsuzaki, *Catal. Today*, 1998, **45**, 173–178.
- 8 R. Burch and F. J. Urbano, *Appl. Catal., A*, 1995, **124**, 121–138.
- 9 R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson and E. M. Waterman, *Appl. Catal., B*, 1995, **6**, 263–270.
- 10 N. M. Rodriguez, S. G. Oh, R. A. Dalla-Betta and R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 1995, **157**, 676–686.
- 11 R. Burch, P. J. Urbano and P. K. Loader, *Appl. Catal., A*, 1995, **123**, 173–184.
- 12 F. H. Ribeiro, M. Chow and R. A. Dalla-Betta, *J. Catal.*, 1994, **146**, 537–544.
- 13 L.-F. Yang, C.-K. Shi, X.-E. He and J.-X. Cai, *Appl. Catal., B*, 2002, **38**, 117–125.
- 14 P. Forzatti and G. Groppi, *Catal. Today*, 1999, **54**, 165–180.
- 15 M. Lyubovskiy and L. Pfeifferle, *Catal. Today*, 1999, **47**, 29–44.
- 16 K. Sekizouva, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa and K. Eguchi, *Catal. Today*, 2000, **59**, 69–74.
- 17 P. Euzen, J.-H. Legal, B. Rebours and G. Martin, *Catal. Today*, 1999, **47**, 19–27.
- 18 M. Lyubovskiy and L. Pfeifferle, *Appl. Catal., A*, 1998, **173**, 107–119.
- 19 L. W. Konopny, A. Juan and D. E. Damiani, *Appl. Catal., B*, 1998, **15**, 115–127.
- 20 M. A. Banares and I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 359.
- 21 A.-S. Mamede, G. Leclercq, E. Payen, P. Granger and J. Grimblot, *J. Mol. Struct.*, 2003, **651–653**, 353–364.
- 22 D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley, Chichester, 2nd edn., 1993.
- 23 J. R. McBride, K. C. Hass and W. H. Weber, *Phys. Rev. B*, 2000, **44**, 5016–5028.
- 24 R. C. Baetzold, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 4363.
- 25 R. C. Baetzold, *J. Catal.*, 1973, **29**, 1973.
- 26 G. K. Wertheim and S. B. Di Cenzo, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 844.
- 27 A. Fritsch and P. Legaré, *Surf. Sci.*, 1985, **162**, 742.
- 28 P. Legaré, F. Finck, R. Roche and G. Moire, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, 1989, **17**, 19.
- 29 K. Otto, C. P. Hubbard, W. H. Weber and G. W. Graham, *Appl. Catal., B*, 1992, **1**, 317–327.
- 30 W. H. Weber, J. R. Mc Bride and R. E. Soltis, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**, 4515–4522.
- 31 M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett and A. Katty, *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19**, 435–442.
- 32 S. S. Chan and A. T. Bell, *J. Catal.*, 1984, **89**, 433–441.
- 33 W. H. Weber, R. J. Baird and G. W. Graham, *J. Raman Spectrosc.*, 1988, **19**, 239–244.
- 34 H. Y. H. Chan, S. Zou and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 11141–11151.
- 35 S. Zou, H. Y. H. Chan, C. T. Williams and M. J. Weaver, *Langmuir*, 2000, **16**, 754–763.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- <sup>1</sup> B. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) vi.
- <sup>2</sup> R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan, L.E.J. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 809.
- <sup>3</sup> R.J. Farrauto, T. Kennelly, E.M. Waterman, US Patent 4893465 (1990).
- <sup>4</sup> R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Appl. Catal. A : Gen.* 81 (1992) 227.
- <sup>5</sup> J. McCarty, *Catal. Today* 26 (1995) 283.
- <sup>6</sup> G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3801.
- <sup>7</sup> G. Groppi, G. Arioli, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, in : *Proceedings of the AIZ-GIC 2000 Conference, Ravello, Italy, 2000.*
- <sup>8</sup> M. Lyubovsky, L. Pfefferle, A. Datye, J. Bravo, T. Nelson, *J. Catal.* 187 (1999) 275.
- <sup>9</sup> K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *J. Catal.* 179 (1998) 431.
- <sup>10</sup> G. Centi, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 173 (2001) 287.
- <sup>11</sup> O. Demoulin, M. Navez, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, A.-S. Mamede, P. Granger, E. Payen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4394.

CHAPITRE VII

CONCLUSION GENERALE

## CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but d'aboutir à une meilleure compréhension du mode de fonctionnement de catalyseurs à base de palladium à l'échelle moléculaire dans deux applications différentes : la réduction de NO par CO qui est une réaction importante en catalyse de postcombustion automobile. Cette étude revêt des aspects plus fondamentaux que pratiques. Cependant, la compréhension des mécanismes réactionnels, incluant une meilleure définition des sites actifs, semble une étape préalable pour ensuite améliorer leurs performances catalytiques. Dans ce but, différentes méthodes spectroscopiques : spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, spectroscopie infrarouge en transmission et spectroscopie Raman de résonance ont été mises en œuvre pour caractériser sous conditions *in situ* les surfaces catalytiques sous environnement réactionnel. Dans le cas particulier de l'oxydation du méthane, l'étude de la réaction a été menée par spectroscopie Raman *operando*.

La complémentarité de l'XPS, spectroscopie atomique, et des spectroscopies vibrationnelles, IR et Raman, a permis de confronter, au regard des mécanismes réactionnels proposés dans la littérature, l'ensemble des données spectroscopiques obtenues au cours de la réaction catalytique CO+NO avec les performances catalytiques (activité et sélectivité en N<sub>2</sub>O) des catalyseurs noir de Pd et Pd1. Par analyse XPS, nous avons observé qu'à basse température, la réaction CO+NO entraînait une oxydation de la surface catalytique, due à l'accumulation d'atomes d'oxygène adsorbé en surface, résultant de la dissociation de NO. Parallèlement, la formation d'espèces nitrite et nitrate en interaction avec Pd est observée par XPS. A haute température, le palladium recouvre un état métallique et seules des espèces NO et N restent adsorbées en surface. L'état chimique du palladium dépend de la quantité d'atomes d'oxygène adsorbé en surface qui est décrite par les vitesses relatives des étapes conduisant à la formation d'O<sub>ads</sub> et celles correspondant à leur consommation. Par ailleurs, le phénomène

d'oxydation puis de réduction est beaucoup plus marqué sur Pd1, caractérisé par une taille moyenne des particules de palladium plus faible. Le déplacement vers les plus hautes énergies de liaison du niveau Pd 3d sur Pd1, caractérisant des espèces Pd<sup>δ+</sup>, est corroboré par la mise en évidence par spectroscopie Raman de résonance de l'oxyde de palladium PdO sur Pd1. En effet, nous avons mis à profit un phénomène de résonance en utilisant une source excitatrice dont la longueur d'onde est proche de celle d'une bande d'absorption électronique du système PdO. La spectroscopie Raman a permis en outre de caractériser des espèces nitro sur palladium et des espèces nitrate, nitrite et carbonate en interaction sur l'alumine pour le catalyseur Pd1, ainsi que des espèces NO et N adsorbés sur palladium plus particulièrement sur palladium massif. Enfin, la spectroscopie IR a également permis de caractériser les espèces nitrate et nitrite en interaction sur alumine ainsi que différentes d'espèces nitrosyles (chargé négativement et/ou forme pontée, neutre et chargé positivement) et carbonyles (forme multipontée, neutre et coordonnés sur des sites Pd<sup>δ+</sup>) adsorbés sur palladium. De manière indirecte, l'évolution de ces espèces de surface suggère une oxydation de la surface catalytique, plus marquée sur Pd1. Dans le cas particulier de ce catalyseur, la stabilisation d'espèces nitrosyle chargé positivement, Pd-NO<sup>δ+</sup>, peu actives, pourrait jouer un rôle important dans le comportement sélectif du palladium. En effet, dans ces conditions, la ré-adsorption de N<sub>2</sub>O et sa décomposition ne seraient pas favorisées. Ceci pourrait partiellement expliquer une réduction de N<sub>2</sub>O sur Pd1 moins rapide que sur le palladium massif.

Enfin, l'oxydation du méthane sur un catalyseur palladium supporté sur alumine a été étudiée par spectroscopie Raman *operando*. Dans cette étude, nous avons pu mettre en évidence un déplacement significatif de la raie Raman principale, associée au mode B<sub>1g</sub> de l'oxyde de palladium PdO, en fonction de la nature de l'atmosphère réactionnelle (O<sub>2</sub> ou He). Ce glissement permet de supposer la formation d'une structure de surface lacunaire PdO<sub>1-x</sub> en l'absence d'oxygène dans la phase gaz. Sous conditions réactionnelles, le déplacement de la raie Raman est aussi observé mais de manière moins marquée que sous oxygène pur, indiquant cependant également la présence d'un oxyde lacunaire de

surface en milieu réactionnel. L'état d'oxydation initial du palladium ne semble influencer ni sur l'activité du catalyseur, ni sur son état d'oxydation observé sous conditions réactionnelles. Nous avons clairement montré que, sous conditions réactionnelles, le palladium est toujours sous forme d'oxyde alors que le palladium complètement réduit n'est pas actif pour la combustion catalytique du méthane.

ANNEXE

## ANNEXE. GLOSSAIRE

Il existe de nombreuses techniques en science des surfaces. Nous commencerons tout d'abord par définir celles<sup>1</sup> qui sont le plus souvent rencontrées dans ce manuscrit et la nature des informations qu'elles procurent :

- AES (Auger Electron Spectroscopy) ou spectroscopie des électrons Auger ⇒ composition chimique de la région superficielle
- EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ou spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ⇒ structure électronique et structure de la surface
- FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ⇒ géométrie et force des liaisons
- HREELS (High Resolution EELS) ou spectroscopie à haute résolution des pertes d'énergie des électrons ⇒ géométrie des liaisons, vibrations des atomes de surface
- IRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) ou spectroscopie infrarouge d'absorption par réflexion ⇒ structure moléculaire
- LEED (Low-Energy Electron Diffraction) ou diffraction d'électrons lents ⇒ structure de la surface
- SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) ou spectroscopie Raman amplifiée par une surface ⇒ structure de la surface
- TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) ou spectroscopie de désorption thermique ⇒ composition, chaleur d'adsorption, structure de la surface
- TPD (Temperature Programmed Desorption) ou désorption programmée en température ⇒ composition, chaleur d'adsorption, structure de la surface
- UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) ou spectroscopie de photoélectrons induits par rayonnement ultra-violet ⇒ structure de la bande de valence

- XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ⇒ composition, états d'oxydation

Ces sigles ou acronymes, provenant essentiellement de la littérature anglo-saxonne, sont d'usage courant dans le langage français scientifique. Afin d'éviter toute confusion, ils seront donc repris tels quels dans le manuscrit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

<sup>1</sup> G.A. Somorjai, "Introduction to surface chemistry and catalysis", Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc. (1994).

