

Synthèse en français de la thèse de Doctorat de Jijin Wang

Étude par génération de somme de fréquences de CO adsorbé sur monocristal et sur nanoparticules de palladium : adsorption et oxydation catalytique en fonction de la taille

L'interaction du monoxyde de carbone (CO) avec les métaux est d'un grand intérêt dans les domaines expérimental et théorique, car il sert de système modèle pour comprendre la chimisorption et les réactions catalytiques sur les métaux. Dans les conditions industrielles, une matrice 3D contenant des nanoparticules (NP) est réalisée pour augmenter la surface spécifique de réaction. Au laboratoire des catalyseurs modèles constitués de NP métalliques sont épitaxiés en ultra-vide sur des couches d'oxyde ultraminesces sur des monocristaux métalliques pour étudier la catalyse dans des conditions comparables à la catalyse industrielle. Cette thèse se place dans la démarche générale de la science des surfaces de franchir les « fossés » de pression et de matériaux (« pressure gap », « material gap ») pour l'étude de la catalyse : dans les conditions de température et de pression de la catalyse, les NP peuvent se trouver dans des structures atomique et électronique différentes de celles qu'elles ont en ultra-vide. La Génération de Somme de Fréquences (SFG) est au cœur de ce travail. Elle implique un processus optique non linéaire créé par une impulsion IR qui induit une polarisation cohérente du premier ordre, convertie par une impulsion visible en une polarisation du second ordre à la fréquence somme. La SFG est utilisée pour mesurer les spectres vibrationnels de molécules adsorbées sur la surface de palladium grâce à ses avantages spécifiques en science de la surface : sensibilité, sélectivité de surface, mise en œuvre à pression élevée. Dans cette thèse, la spectroscopie de SFG est utilisée pour étudier l'adsorption et l'oxydation de CO sur NP de Pd / MgO / Ag(100). Les questions posées sont les rôles possibles des sites

d'adsorption qui n'existent que sur les NP, l'effet de taille des NP, l'adsorption de l'oxygène (de « normal » - chimisorption dissociative - à « sub-surface »), et son effet sur l'adsorption de CO et sur la réactivité catalytique, le peuplement des différents sites sous l'effet de la pression, la variation de la réactivité de CO dans les différents sites lors de l'augmentation de la pression et de la température.

(1) Parce que les NP impliquent des facettes (100), nous avons étudié l'adsorption de CO sur Pd (100) comme référence à l'adsorption sur les NP. En dessous d'une couverture de 0.5 ML de CO les résultats de SFG confirment les études IRAS antérieures. Au-dessus de 0.5 ML, nous avons obtenu des résultats nouveaux qui concernent la compression de la couche de CO en équilibre avec la phase gazeuse. La compression de la couche de CO, ou augmentation de la couverture de CO, est importante car elle commence déjà en dessous de 10^{-8} mbar à température ambiante et peut donc être présente dans les conditions catalytiques. Nous avons observé avec plus de détails que précédemment deux bandes vibrationnelles que nous avons attribuées à CO dans des sites pontés « comprimés » et « non comprimés », dont nous avons mesuré la fréquence et l'intensité en fonction de la couverture, ainsi que le temps de décohérence T_2 .

(2) Un effet de taille des NP de Pd sur l'adsorption de CO a été observé (depuis Pd(100) à des NP d'environ 300 atomes). A des pressions inférieures à 10^{-3} mbar les spectres de CO sur une couche de NP coalescées et sur des « grandes » NP sont dominées par la même bande de sites pontés que sur Pd (100), qui sont situés sur la large facette (100) située au-dessus de la pyramide tronquée formée par les NP. Cependant, des sites de défauts pontés et linéaires sont aussi présents à la fois sur les frontières de domaines des NP coalescées et sur les NP. La fréquence « singleton » de CO diminue avec la taille des NP, ce qui révèle l'évolution de la chimisorption avec la taille des NP. Des calculs DFT faits à l'ENS Lyon révèlent que le mécanisme principal est la contrainte induite par le substrat qui augmente la longueur de liaison Pd - Pd, favorise la rétrodonation d'électrons vers CO, affaiblit la liaison interne de CO, et probablement renforce la liaison CO-métal.

(3) En ce qui concerne l'oxydation de CO sur NP de Pd, notre température maximale ne nous permet pas d'augmenter la désorption de CO au-dessus de la limite qui permet d'éviter l'auto-empoisonnement par CO. Cela nous oblige à étudier la réaction dans un excès d'oxygène. On peut néanmoins suivre l'évolution de la couverture de CO dans les différents sites quand la pression de O₂ et la température sont augmentées, ceci pour différentes tailles et en comparant avec Pd(100). Les résultats suggèrent fortement que les sites linéaires ne jouent aucun rôle dans l'oxydation catalytique, et que les sites pontés sont les sites clé dans la catalyse dans nos conditions expérimentales. Cependant, tandis qu'une fraction des sites pontés sont plus réactifs sur les NP, une grande fraction sont moins réactifs par rapport à Pd(100). La réactivité de CO sur les facettes (100) diminue à plus petite taille des NP. L'oxygène modifie l'adsorption de co-réactifs. Dans le cas de CO + O / NP de Pd / MgO, il y a au moins trois différentes gammes de pression d'oxygène qui correspondent probablement à des « états » d'oxydation différents. Ces états peuvent correspondre à l'oxygène en surface et "sub-surface", à différents endroits de la NP suivant la pression d'oxygène. Au-dessous de 10⁻⁴ mbar l'oxygène ne semble pas influencer significativement l'adsorption de CO ; entre 10⁻³ et 10⁻¹ mbar la signature spectroscopique de la compression de CO disparaît ; et au-dessus de 1 mbar une nouvelle classe de sites linéaires apparaît, qui suggère que certaines espèces d'oxygène (peut-être "sub-surface") favorisent l'adsorption de CO sur des sites linéaires. Tous ces résultats confirment l'intérêt de spectroscopie vibrationnelle de SFG pour l'étude de la catalyse. Ils montrent que les effets de taille sont complexes. La réactivité ne varie pas de la même façon pour tous les sites. Il se dégage l'idée que la réaction procède par les sites les plus réactifs, et que les autres sites servent seulement de réservoirs en réactifs, à condition que la diffusion entre sites soit suffisamment élevée.

Une contribution supplémentaire de cette thèse est l'étude des aspects spectro-temporels de l'émission SFG qui doivent être pris en compte non seulement pour comprendre les mesures dépendantes du temps (pompe-sonde ou déclin de polarisation cohérente), mais aussi les spectres dans des conditions statiques. Des

spectres SFG qui contiennent plusieurs bandes sont modélisés en détail dans le cas du système modèle ODT / Au, et comparés à des spectres expérimentaux. La comparaison montre que l'interprétation quantitative des intensités relatives des spectres SFG obtenus avec des impulsions femtosecondes nécessite une analyse spectro-temporelle et pas seulement spectrale. La méthode de déconvolution standard utilisé dans la littérature est approximative.