

# Spectroscopie infrarouge

## Application à la caractérisation des surfaces de matériaux catalytiques divisés

Dans le domaine de la catalyse, la spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode qui permet l'étude des propriétés de surface des catalyseurs. L'utilisation d'espèces adsorbées comme sondes spectroscopiques renseigne sur la structure et les propriétés électroniques des sites d'adsorption.

### Principe

En général un solide, même divisé, présente des vibrations de réseau (phonons) dans le domaine infrarouge des bas nombres d'onde ( $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). La surface du matériau, d'intérêt catalytique, est difficilement caractérisable par des vibrations qui lui sont spécifiques, d'où l'utilisation de molécules-sondes pour l'étude de cette surface. Le domaine spectral ainsi expérimenté s'étend classiquement de  $4200 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'au domaine de forte absorption des vibrations du réseau. Si on exclut quelques transitions électroniques (comme dans le cas de cations de terres rares, ou de défauts électroniques créés dans l'activation des catalyseurs), ce domaine spectral correspond essentiellement à celui des vibrations fondamentales des molécules adsorbées. Dans l'interaction espèce adsorbée-surface, la perturbation des vibrations des molécules-sondes judicieusement choisies renseigne sur les propriétés locales de la surface.

Le matériau catalytique divisé, de surface spécifique importante, peut être étudié sous forme de poudre par réflexion diffuse du rayonnement infrarouge ou, plus communément et après compactage de l'échantillon, par transmission de ce rayonnement. L'utilisation de la réflexion diffuse peut s'avérer particulièrement utile quand la texture de l'échantillon provoque une diffusion importante du rayonnement IR.

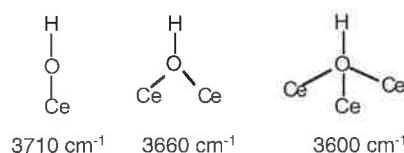
### Applications

#### Morphologie des surfaces cristallines

La surface d'un cristal est modélisable par des clivages suivant les plans du réseau cristallin. Les faces ainsi formellement obtenues peuvent être cependant reconstruites en structures thermodynamiquement plus stables.

Dans le cas des oxydes métalliques ioniques, l'adsorption dissociative de l'eau (ou du méthanol) crée des espèces hydroxy (ou méthoxy) situées dans la sphère de coordination des cations de surface coordinativement insaturés. La

fréquence de la vibration  $\nu(\text{O-H})$  de la sonde hydroxy [ou  $\nu(\text{O-CH}_3)$  du méthoxy] dépend de la coordinence de cette espèce dans son site d'adsorption. Par exemple, dans le cas de la cérine ( $\text{CeO}_2$ ) on observe les coordinences (1), (2) et (3) :



Pour quelques métaux de transition supportés sur oxydes métalliques, la chimisorption du monoxyde de carbone conduit à l'évaluation d'un coefficient d'absorption apparent pour la vibration  $\nu(\text{CO})$  de CO adsorbé sur le métal et à la mesure de la fraction de métal exposé. Dans le cas favorable du palladium (figure 1), le spectre (a) de CO adsorbé sur des cristallites de palladium déposés sur silice rend compte de la présence de faces (100) et (111) par comparaison avec les spectres (b et c) de CO adsorbé sur des monocristaux respectivement.

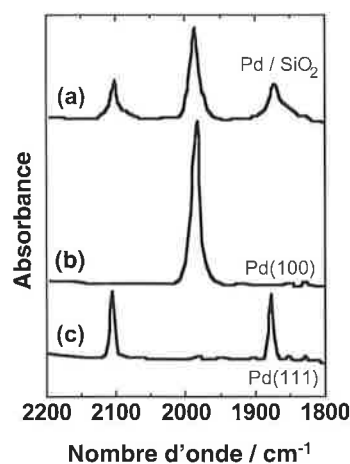


Figure 1 -  $P_{\text{CO}} = 10^{-6} \text{ Torr}$ ,  $T = 100 \text{ K}$  - J. Szanyi, X. Xu et D. Goodman, Prepr. - Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., 1993, 38(4), p. 834-836.

#### Acido-basicité de Lewis : oxydes métalliques ioniques

Pour les catalyseurs non activés, les insaturations des ions de surface sont généralement compensées par hydroxylation. La déshydroxylation du catalyseur par traitement thermique (activation) génère alors des sites acides et basiques de sur-

face de force variable : cations insaturés, anions  $O^{2-}$ , OH résiduels.

L'acidité ou la basicité des sites sont mesurées par l'adsorption de sondes respectivement basiques ou acides. L'interaction de la sonde avec la surface doit être la plus faible possible pour ne pas perturber les propriétés de surface, mais suffisante pour répondre à ces propriétés. Dans la gamme étendue des sondes basiques (donneurs d'électrons) les électrons 5s localisés sur C pour CO confèrent au monoxyde de carbone un caractère faiblement basique tandis que la paire électronique de l'azote confère à la pyridine un caractère fortement basique. Par contre, peu de sondes permettent de cerner la basicité si l'on excepte  $CO_2$  et  $SO_2$  qui, dans le cas des oxydes peu basiques, conduisent à la formation d'espèces carbonates ou sulfites de surface. La structure soit monodentée, bidentée ou pontée des carbonates de surface renseigne sur la géométrie des sites, tandis que leur stabilité thermique est liée à la force basique du site. Dans le cas des oxydes très basiques, la formation de phase carbonate (carbonates de cœur et non de surface) complique l'interprétation des données spectrales.

### Acidité de Brønsted : zéolithes acides

L'acidité de Brønsted peut être mise en évidence par protonation, notée  $PyH^+$ , de la pyridine (Py). Cette interaction doit cependant être distinguée de l'interaction, notée  $PyL$ , avec des sites acides de Lewis. La figure 2 présente

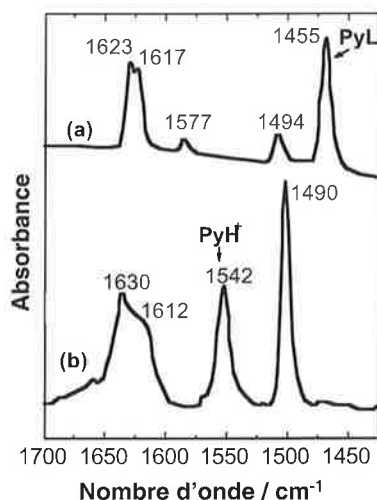


Figure 2.

les spectres de la pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis de l'alumine (a) et sur les sites acides de Brønsted d'une zéolithe HY (b). Les deux vibrations du cycle de la pyridine situées à 1 582 et 1 440  $cm^{-1}$  sont nettement perturbées par l'acidité des sites. La première est déplacée vers 1620  $cm^{-1}$  ( $PyL$ ) ou 1 612 et 1 630  $cm^{-1}$  ( $PyH^+$ ). Le déplacement de la seconde distingue très nettement les deux acidités : 1 455  $cm^{-1}$  ( $PyL$ ) et 1 542  $cm^{-1}$  ( $PyH^+$ ).

### Caractère rédox

Outre son comportement de base de Lewis, la molécule-sonde CO interagit avec les éléments dont la sous-couche électronique d est insaturée. Son orbitale  $2\pi^*$  antiliante est acceptrice d'électrons et la vibration  $\nu(CO)$  alors observée à des nombres d'onde inférieurs à 2 143  $cm^{-1}$  (CO non perturbé), à l'opposé du comportement de Lewis. L'interaction  $d-2\pi^*$  renseigne sur l'état électronique de l'élément. On distingue ainsi, par exemple, les oxydations  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$  et  $Cu^0$  du cuivre.

La figure 3 présente l'adsorption de CO, à  $-170^\circ C$ , sur un catalyseur  $CoMo/Al_2O_3$  sulfuré. L'interaction du type Lewis avec les ions  $Al^{3+}$  ou hydroxy du support  $Al_2O_3$  conduit à  $\nu(CO)$  supérieur à 2 143  $cm^{-1}$ . L'interaction  $d-2\pi^*$  avec Mo seul ou Co seul ou Mo promu par Co conduit à  $\nu(CO)$  inférieur à 2 143  $cm^{-1}$ ; on peut ainsi titrer ces différents sites.

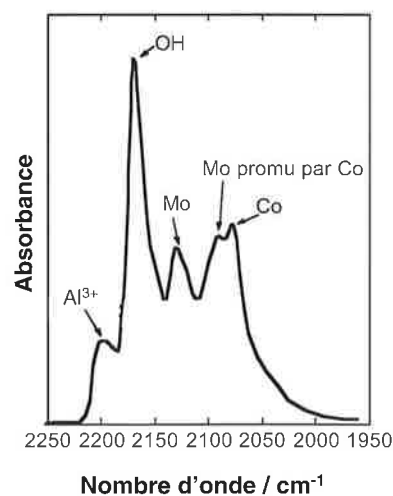


Figure 3.

Cette fiche a été préparée avec le concours de J. Saussey et J.C. Lavalley.

#### Pour en savoir plus :

K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4<sup>e</sup> ed., John Wiley & Sons, 1986.

A.A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, John Wiley & Sons, 1990.

