

La désorption en température programmée des oxydes d'azote (DTP-NO_x)

Une méthode originale pour la caractérisation de surfaces d'oxydes

Le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de surfaces d'oxydes est du plus grand intérêt dans le domaine de la catalyse où ces matériaux peuvent être utilisés comme supports de catalyseurs et/ou en tant que catalyseurs. Si les méthodes de chimisorption de molécules sondes telles que H₂ ou CO sont communément utilisées pour caractériser les surfaces de métaux supportés, la caractérisation de surfaces d'oxydes demeure particulièrement difficile en raison de la multiplicité des espèces présentes (groupes OH, anions (O²⁻) et cations). Les surfaces d'oxydes multiples sont généralement caractérisées à l'aide de méthodes physico-chimiques traditionnelles telles que la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ou la spectroscopie de diffusion d'ions (ISS), la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) ou la diffraction des rayons X (XRD). Certaines de ces méthodes sont cependant inadaptées à la caractérisation d'oxydes déposés dans un support poreux et/ou lorsque la taille des domaines cristallins des oxydes constitutifs est trop faible. De plus, la caractérisation d'oxydes par adsorption de molécules sondes classiques telles que CO ou CO₂, même pour les plus « simples » comme la zircone (ZrO₂), peut être problématique [1]. En effet, Pokrovski *et al.* ont montré que les quantités de CO ou CO₂ adsorbés étaient sensibles à la nature du polymorphe de ZrO₂ [1]. L'originalité de la méthode décrite ici repose sur la caractérisation de surfaces d'oxydes par désorption en température programmée [2] d'oxydes d'azote (DTP-NO_x).

Principe de la méthode et description du dispositif expérimental

La méthode a initialement été développée pour permettre la détermination de la surface accessible de ZrO₂ à la fois dans le cas de zircons tungstés (WO_x-ZrO₂) mais aussi pour des nanoparticules de ZrO₂ localisées dans la mésoporosité d'une silice SBA-15 [3]. La figure 1a décrit le déroulement d'une expérience DTP-NO_x. Après un prétraitement oxydant (18 % O₂/He) à 500 °C destiné à l'obtention d'une surface pratiquement exsangue de contaminants (H₂O, nitrites/nitrates et carbonates), la première étape consiste en une adsorption des oxydes d'azote (NO_x = NO + NO₂) sous flux réalisée à température ambiante (400 ppm NO_x - 8 % O₂ - He) pendant le temps nécessaire à ce que la concentration initiale en NO_x soit recouvrée après contact avec l'échantillon. Cette étape d'adsorption est suivie d'une étape de balayage de l'échantillon sous flux (8 % O₂ - He ou He) dont le but est d'éliminer les espèces NO_x en faible interaction avec le matériau. La dernière étape consiste en l'enregistrement des profils de désorption de NO_x en température programmée (3 °C/min) sous flux (8 % O₂ - He ou He) jusqu'à la désorption complète. Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure 1b.

Description qualitative des profils de désorption de NO_x

Comme illustré sur la figure 1a, dans le cas de ZrO₂, les oxydes testés (Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂, TiO₂) font apparaître deux pics de désorption à basse

et à haute température, dont l'intensité relative ainsi que la composition en NO_x peuvent varier selon les cas. Dans la contribution à basse température (80 °C), la présence de NO a été attribuée à la désorption d'ions nitrosonium (NO⁺) et/ou la décomposition de nitrites (NO₂⁻), alors que celle de NO₂ peut être attribuée à la décomposition de nitrates (NO₃⁻) [3]. NO et NO₂ peuvent également résulter de la décomposition de N₂O₃ [3]. Dans la contribution à haute température (410 °C), la présence de NO₂ et de NO a été attribuée à la décomposition de nitrates et au fait que NO₂ soit moins stable thermodynamiquement que NO à haute température (2 NO₂ = 2 NO + O₂).

L'introduction de tungstates sur ces oxydes conduit à une modification des propriétés acido-basiques de ces derniers et il a été montré que la très forte acidité générée dans le cas des zircons tungstés présentait un intérêt pour les réactions d'isomérisation des paraffines linéaires [4]. Dans le cas de la caractérisation par DTP-NO_x des oxydes ZrO₂, Al₂O₃, Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ ou CeO₂ tungstés, il a été observé que l'introduction de tungstates conduisait à une diminution significative de l'intensité du pic de désorption à haute température, alors que le pic à basse température était peu affecté par un tel ajout [3, 5-7]. Ces données indiquent que les NO_x se chimisorbent sélectivement sur ces oxydes et non sur les tungstates.

Description quantitative des profils de désorption de NO_x

La figure 2a montre que, dans le cas de ZrO₂ non tungstée, la quantité totale de NO_x désorbés (μmol/g) est remarquablement proportionnelle à la surface spécifique et que la densité surfacique en NO_x obtenue dans ces conditions est égale à 6 μmol NO_x/m²ZrO₂ (pente de la droite sur la figure 2a et ordonnée à l'origine de la figure 2b). Pour les zircons tungstés (WO_x-ZrO₂, figure 2b), la quantité de NO_x désorbés diminue linéairement pour les densités surfaciques en W comprises entre 0 et 4 W/nm²ZrO₂ avant de demeurer constante [8]. La présence d'un pic résiduel à basse température pour des densités surfaciques en W supérieures à 4 W/nm²ZrO₂ traduit le fait que la couverture de l'oxyde par les tungstates n'est jamais complète. La pente négative de la droite permet de déduire que l'introduction d'un atome de W inhibe l'adsorption d'environ 0,8 molécule de NO_x sur ZrO₂ [8]. La densité surfacique maximale en W, au-delà de laquelle la quantité de NO_x désorbés demeure constante, définit la densité surfacique en W pour laquelle une pseudo-monocouche de tungstates recouvre la surface de ZrO₂. La figure 2b montre que les densités surfaciques maximales en NO_x (2-6 μmol NO_x/m²) des oxydes seuls et en W pour l'obtention d'une pseudo-monocouche de tungstates (3-5 W/nm²oxyde) varient selon l'oxyde étudié.

L'utilisation de la méthode DTP-NO_x sur le système WO_x-ZrO₂ a en outre permis d'apporter les premiers arguments scientifiques sur le fait que la densité surfacique en W devait être rapportée par unité de surface de ZrO₂, et non à partir de la surface spécifique des matériaux WO_x-ZrO₂ déterminée par la méthode BET [9] comme cela est dépendant principalement effectué dans ce domaine, et ainsi de réconcilier des résultats rapportés antérieurement pouvant apparaître comme incohérents à première vue [8].

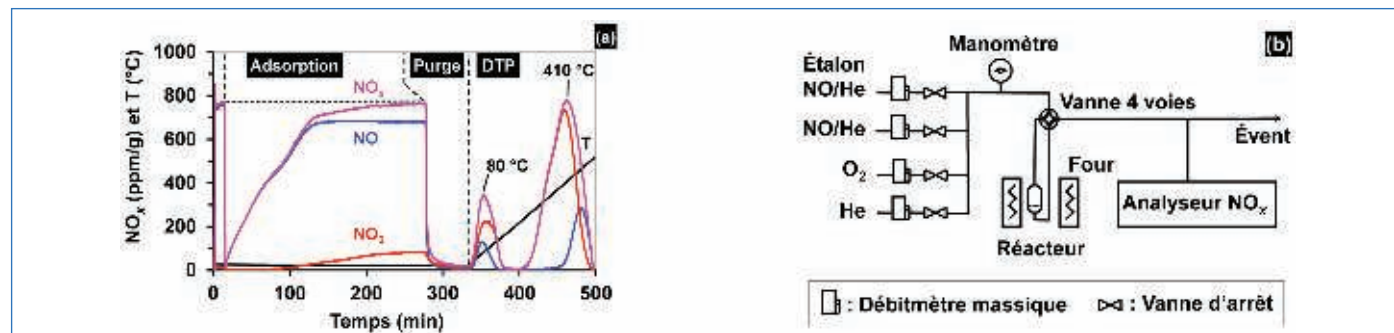


Figure 1 - (a) Profils de concentrations en NO_x et de température lors du déroulement d'une expérience DTP-NO_x sur 0,5 g de ZrO₂ sous flux (230 mL/min) ; (b) représentation schématique du montage expérimental utilisé.

Apport de la méthode DTP-NO_x à l'établissement de corrélations structure-activité en catalyse

La réduction sélective des NO_x par différents réducteurs a fait l'objet de recherches intensives dans le domaine de la dépollution des sources fixes (centrales thermiques) et mobiles (automobiles). Parmi les procédés étudiés, une attention particulière a été apportée à la réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures (HC-SCR) pour la réduction des émissions des moteurs thermiques d'automobiles fonctionnant en excès d'oxygène (moteur diesel). Parmi les catalyseurs les plus étudiés pour ce procédé, le système Ag/Al₂O₃ a fait l'objet de nombreuses investigations. Plusieurs études ont permis de mettre en évidence des corrélations structure (DTP-NO_x)-activité (HC-SCR) pour des catalyseurs à base d'argent supporté sur Al₂O₃ modifiée [5] ou non [13-14] par ajout de tungstates comme promoteurs potentiels de la réaction. Ainsi, la diminution des performances catalytiques pour la réaction n-C₁₀-SCR avec l'introduction de tungstates a pu être attribuée à l'interaction préférentielle de Ag avec les tungstates établie par DTP-NO_x et ainsi à l'importance de la proximité de Ag et de Al₂O₃ pour la réaction catalytique (figure 3a) [5].

Les expériences DTP-NO_x réalisées dans une seconde étude, concernant des catalyseurs Ag/Al₂O₃ à teneur croissante en Ag, ont révélé une diminution linéaire des quantités de NO_x adsorbés jusqu'à une teneur de l'ordre de 2 % massique en Ag avant stabilisation (figure 3b). Ces données ont permis d'attribuer l'existence de l'optimum d'activité catalytique en C₃H₆-SCR pour le catalyseur présentant environ 2 % massique d'Ag (figure 3b) à la teneur maximale pour laquelle le caractère hautement dispersé de Ag était préservé [13].

Les travaux réalisés jusqu'à présent ont permis de mettre en évidence que certains oxydes auroraient la chimisorption des NO_x (Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂, TiO₂, ZrO₂) alors que d'autres (SiO₂, WO₃, MoO₃) n'y étaient pas sensibles. La méthode DTP-NO_x a permis de caractériser des oxydes complexes pour lesquels les méthodes traditionnelles sont peu adaptées. La caractérisation d'autres oxydes, et d'oxydes complexes pour lesquels les deux oxydes seraient en mesure de chimisorber des NO_x, mériterait d'être étudiée. La méthode DTP-NO_x pourrait également être envisagée plus généralement pour la caractérisation de métaux de transition supportés sur oxydes et, d'un point de vue plus qualitatif, pour la localisation de métaux nobles sur des oxydes complexes [6, 15-16].

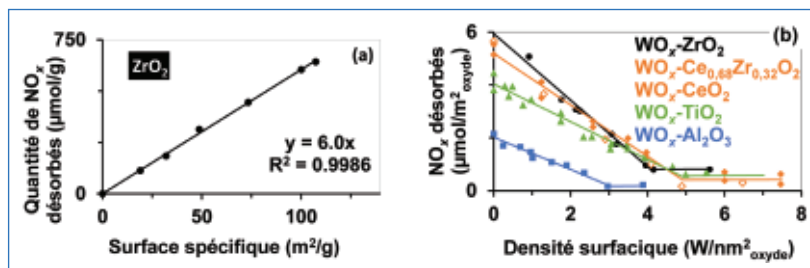


Figure 2 - Quantité de NO_x désorbés en fonction de (a) la surface spécifique de ZrO₂ (adapté de [3] avec permission ; © 2010 American Chemical Society), et (b) la densité surfacique en W pour différents oxydes supports (● WO_x-ZrO₂ [8], ◆ WO_x-Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ [6], ◇ WO_x-CeO₂ [7], ▲ WO_x-TiO₂, ■ WO_x-Al₂O₃).

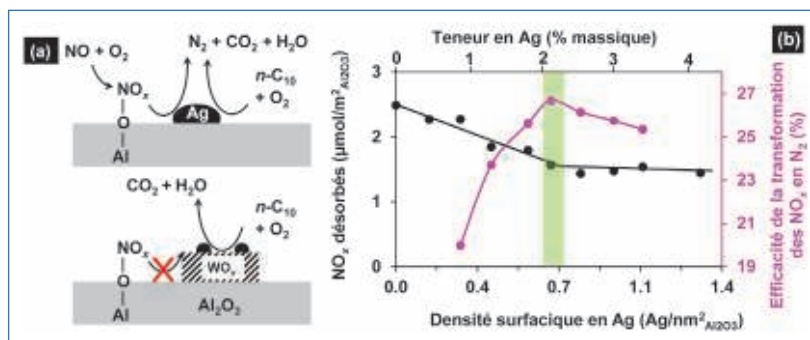


Figure 3 - (a) Représentation schématique de l'influence de la localisation de Ag sur des supports WO_x/Al₂O₃ pour la réaction n-C₁₀-SCR (adapté de [5] avec permission ; © 2013 Springer Nature) et (b) corrélation DTP-NO_x - C₃H₆-SCR sur catalyseurs Ag(x % massique)/Al₂O₃.

Apport de la méthode DTP-NO_x à la compréhension de matériaux complexes

La connaissance de la densité surfacique en NO_x de ZrO₂ [8] a été mise à profit pour la caractérisation de matériaux à base de ZrO₂ supporté sur SiO₂ mésoporeuse [3, 10]. Étant donné que SiO₂ ne chimisorbe pas les NO_x, les profils de désorption obtenus par DTP-NO_x ont permis de quantifier la surface accessible de ZrO₂ dans ces matériaux, alors que l'obtention d'une telle donnée ne peut être obtenue par les méthodes de caractérisations physico-chimiques traditionnelles.

La caractérisation par la méthode DTP-NO_x d'un matériau Zr-SiO₂, synthétisé dans des conditions décrites comme conduisant à la formation de particules SiO₂@ZrO₂ de type coeur@coquille, a permis d'écarter l'obtention de cette morphologie. En effet, la comparaison de la densité surfacique en NO_x du matériau (0,17 µmol NO_x/m²_{Zr-SiO₂}) avec celles de ZrO₂ (6 µmol NO_x/m²_{ZrO₂}) [8] et ZrSiO₄ (0,43 µmol NO_x/m²_{ZrSiO₄}) [10] a permis de mettre en évidence que la surface exposée correspondait plus vraisemblablement à l'obtention de particules de SiO₂ recouvertes d'une couche de silicate de zirconium (ZrSiO₄) [11].

Des nanoparticules de ZrO₂ et WO_x-ZrO₂ supportées sur des nanotubes de carbone constitués de plusieurs murs (« multi-walled carbon nanotubes », MWCNT) ont également été caractérisées par DTP-NO_x [12]. En considérant la quantité de NO_x désorbés (2 874 µmol/g_{ZrO₂}), la densité surfacique en NO_x de ZrO₂ (6 µmol/m²), la densité de ZrO₂ (5,8 10⁶ g/m³) et en faisant l'hypothèse que les nanoparticules de ZrO₂ se trouvent sous une forme sphérique, ces travaux ont montré que la taille des nanoparticules estimée par DTP-NO_x (2,2 nm) était en excellent accord avec celle estimée par microscopie électronique à transmission. Les données DTP-NO_x ont également permis d'estimer que le taux de couverture par les tungstates des nanoparticules de ZrO₂, sans dépôt carboné, variait de 40 à 77 % lorsque la teneur en W augmentait. Aucune autre méthode ne peut, à la connaissance de l'auteur, fournir une caractérisation de la couverture de nanoparticules de ZrO₂ par des tungstates avec ce niveau de détail pour ce type de matériau complexe.

- [1] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia, *Langmuir*, **2001**, *17*, p. 4297-303.
- [2] J.-P. Joly, A. Perrard, Désorption thermoprogrammée (DTP), Fiche Catalyse n° 50, *L'Act. Chim.*, **2007**, *314*, p. 51-52.
- [3] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, NO_x-TPD as a tool to estimate the accessible zirconia surface of ZrO₂-containing materials, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, p. 9731-38.
- [4] S. Kuba, P. Lukinskas, R.K. Grasselli, B.C. Gates, H. Knözinger, Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion, *J. Catal.*, **2003**, *216*, p. 353-361.
- [5] J. Blanchard, R.P. Doherty, H.-Y. Law, C. Méthivier, C. Thomas, On the detrimental effect of tungstates on the n-C₁₀-SCR of NO_x on Ag/Y-Al₂O₃, *Topics Catal.*, **2013**, *56*, p. 134-139.
- [6] T. Bonnotte, C. Thomas et al., Insights into the WO_x coverage-dependent location and oxidation state of noble metals supported on tungstated oxides: the case of Rh/WO_x-Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 7386-97.
- [7] J. Miller, C. Thomas et al., Successive strong electrostatic adsorptions of [RhCl₆]³⁻ on tungstated-ceria as an original approach to preserve Rh clusters from sintering under high-temperature reduction, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, p. 25094-111.
- [8] C. Thomas, Should W surface density of WO_x-ZrO₂ catalysts be calculated with respect to the specific surface area of the sample or that of ZrO₂ only?, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, p. 2253-56.
- [9] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *JACS*, **1938**, *60*, p. 309-319.
- [10] M. Ogura, C. Thomas et al., Insights into the accessibility of Zr in Zr/SBA-15 mesoporous silica supports with increasing Zr loadings, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, *225*, p. 440-449.
- [11] C.-H. Liu, C. Thomas et al., Hydrothermally stable Pd/SiO₂@Zr core@shell catalysts for diesel oxidation applications, *Chem. Eng. J.*, **2021**, *130637*.
- [12] P.R. Kelleher, G.L. Haller, S. Casale, C. Méthivier, C. Thomas, Assessing carbon or tungstates coverage of ZrO₂ nanoparticles supported on MWCNT via NO_x-TPD, *Nano-Struct. Nano-Obj.*, **2018**, *16*, p. 110-119.
- [13] T. Chaieb, L. Delannoy, C. Louis, C. Thomas, On the origin of the optimum loading of Ag on Al₂O₃ in the C₃H₆-SCR of NO_x, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2013**, *142*, p. 780-784.
- [14] T. Chaieb, C. Thomas et al., Insights into the influence of the Ag loading on Al₂O₃ in the H₂-assisted C₃H₆-SCR of NO_x, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2014**, *156*, p. 192-201.
- [15] M.-Y. Kim, C. Thomas et al., Enhancing low-temperature activity and durability of Pd-based diesel oxidation catalysts using ZrO₂ supports, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2016**, *187*, p. 181-194.
- [16] T. Chaieb, C. Thomas, S. Casale, C. Louis, L. Delannoy, Selective catalytic reduction of NO_x over Au/Al₂O₃: influence of the gold loading on the promoting effect of H₂ in H₂-assisted C₃H₆-SCR of NO_x, *Catal. Lett.*, **2018**, *148*, p. 539-546.

Cette fiche a été réalisée par **Cyril THOMAS**, chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR 7197), Sorbonne Université, Paris (cyril.thomas@sorbonne-universite.fr).

Les fiches « Catalyse » sont coordonnées par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.