

NOTE

ETUDE INFRAROUGE DE L'ADSORPTION DE NO, CO ET NO + CO SUR $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

H. BATIS, N. HARROUCH et A. GHORBEL
Laboratoire de Catalyse. Département de Chimie
Faculté des Sciences Campus Universitaire 1060 TUNIS (TUNISIE)

RESUME

La spectroscopie I-R permet l'étude de l'adsorption de NO, CO et NO + CO sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. NO est activé sur la surface sous forme de nitrates de différents types dont les fréquences de vibration sont situées dans la région 1700 - 1200 cm^{-1} . Une espèce faiblement coordonnée $\text{Fe}^{3+}(\text{NO})$ dont la fréquence $\bar{\nu}(\text{NO}) = 1860 \text{ cm}^{-1}$ est formée sous haute pression de la phase gazeuse. Contrairement à NO, la molécule CO s'adsorbe faiblement à la surface de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour donner une espèce dont la fréquence $\bar{\nu}(\text{CO}) = 2130 \text{ cm}^{-1}$. L'interaction de CO avec les sites anioniques pour former des carbonates n'est observée qu'après adsorption à 473 - 523 K. En présence de NO + CO, seules les bandes caractéristiques des espèces nitrates sont observées jusqu'à une température d'adsorption de 423 K. Au delà de cette température un mélange de nitrates et de carbonates se forme en plus de l'adsorption de NO sur des sites cationiques partiellement réduits : $\text{Fe}^{(3-8)+}(\text{NO})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})$.

INTRODUCTION

Les études effectuées sur les oxydes ferriques ont permis de distinguer différents sites d'adsorption à la surface de ce solide. (1, 2, 3).

La caractérisation de la surface de l'oxyde ferrique $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ doit pouvoir être approfondie par l'étude de l'adsorption de NO, CO et NO + CO. En effet la réduction catalytique de NO par CO a été largement étudiée sur les métaux supportés mais aussi sur les catalyseurs oxydes (4 - 12). Relativement l'oxyde ferrique n'a pas bénéficié d'investigations aussi poussées.

Les fréquences de vibration de la molécule NO exhibent une sensibilité remarquable à la nature du site d'adsorption. C'est ainsi que Terenin et Coll. (10) ont observé lors de l'adsorption de NO sur différents solides des bandes dont la fréquence varie de 2100 à 1600 cm^{-1} . La molécule NO peut se transformer en ion nitrosonium NO^+ en présence d'un accepteur d'électrons et exhibe par conséquent une augmentation de la fréquence de vibration (de 1876 en phase gaz à 2000 - 2400 cm^{-1}) (13). Elle peut aussi fixer un électron d'un agent donneur et se transformer en nitroxyle NO^- dont les fréquences de vibration sont situées dans la région 1000 - 1100 cm^{-1} . De plus NO peut donner lieu à des liaisons covalentes ou de coordination en présence d'un atome métallique de transition.

La molécule CO peut former des complexes de coordination avec des atomes métalliques d'une manière analogue à celle de la molécule NO. La fréquence de vibration de la liaison N-O varie d'une façon plus importante que celle de la liaison C-O dans les complexes formés.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La méthode de préparation a déjà été décrite (14). Les particules de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ sont obtenues dans une flamme oxygène-hydrogène à 1700 K dans laquelle est injectée de la vapeur de chlorure ferrique. La surface spécifique (BET) est de 45 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les particules sont dépourvues de porosité interne et sont monocristallines.

Les spectres d'absorption I-R sont enregistrés à la température du faisceau (T.F.) à l'aide d'un spectromètre Beckman 4230 à double faisceaux avec compensation de la phase gazeuse. L'échantillon est comprimé sous forme de disque de 18 mm de diamètre, pesant 20 à 30 mg.

Un traitement préalable sous oxygène pendant 24 heures permet de désorber les espèces présentes à la surface à l'exception des groupes OH isolés. Pour conserver la texture initiale, l'échantillon est traité in situ à 603 K sous oxygène, évacué sous 10^{-2} Pa à la T.F. et mis en présence du gaz à adsorber.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Adsorption de NO : L'adsorption de 10 torr de NO sur le solide préalablement oxydé à 603 K pendant 24 heures, fait apparaître trois faibles et larges bandes à 1210, 1540 et 1580 cm^{-1} (Fig. 1 : Spectre a). Cette dernière possède deux composantes à 1570 et 1590 cm^{-1} . L'évacuation sous 10^{-2} Pa à la T.F. entraîne une augmentation des intensités des bandes, l'apparition d'une faible bande à 1350 cm^{-1} et la disparition de celle de 1570 cm^{-1} (Fig. 1 Spectre b). La bande initialement à 1210 cm^{-1} s'élargit et se déplace vers 1200 cm^{-1} , alors que celle à 1580 cm^{-1} devient plus fine et se déplace à 1600 cm^{-1} .

L'augmentation de la pression de NO jusqu'à 25 torr fait apparaître progressivement de nouvelles bandes situées à 1860 et 1650 cm^{-1} et un épaulement à 1610 cm^{-1} . (Fig. 2 Spectre a). L'évacuation sous 10^{-2} Pa à 373 K entraîne la disparition de la bande à 1860 cm^{-1} ainsi que l'épaulement à 1610 cm^{-1} et l'apparition d'une faible bande à 1440 cm^{-1} (Fig. 2 Spectre b). Si la température d'évacuation est encore augmentée à 453 K, seule la bande à 1540 cm^{-1} et un autre massif centré à 1350 cm^{-1} persistent sur le spectre (Fig. 2 Spectre c).

La présence d'une bande à 1860 cm^{-1} dont la fréquence de vibration est inférieure à celle de la molécule gazeuse (1876 cm^{-1}) (13), peut être assignée à une espèce NO légèrement perturbée. Le faible déplacement de la fréquence (NO) par rapport à celle du gaz ($\Delta\bar{\nu} = 16 \text{ cm}^{-1}$) doit être relié à la faible affinité électronique du site d'adsorption (0,78 eV pour Fe^{3+}). En effet la molécule NO possédant un potentiel d'ionisation assez élevé (9,2 eV) ne peut donner lieu avec Fe^{3+} , dans ces conditions à des ions NO^+ . Il a été montré que la stabilité des complexes nitrosonium (15) des ions métalliques, serait due à l'établissement d'une liaison π entre les orbitales 3d du métal et l'orbitale antiliante vide du monoxyde d'azote. Les résultats I-R montrent l'absence d'une telle liaison et indiquent que même l'électron de liaison ne participe pas à sa formation et reste probablement localisé sur l'orbitale antiliante $2p_x \pi^*$ de NO.

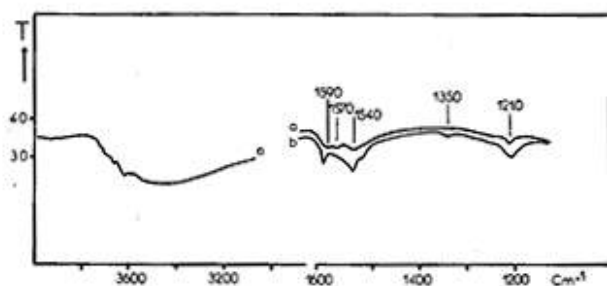


Figure 1 :

Adsorption de NO (10 torr) sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
 a - en présence de la phase gazeuse
 b - après évacuation sous 10^{-2} Pa à la T.F.

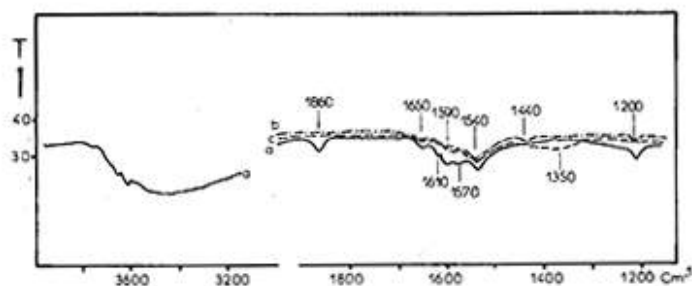
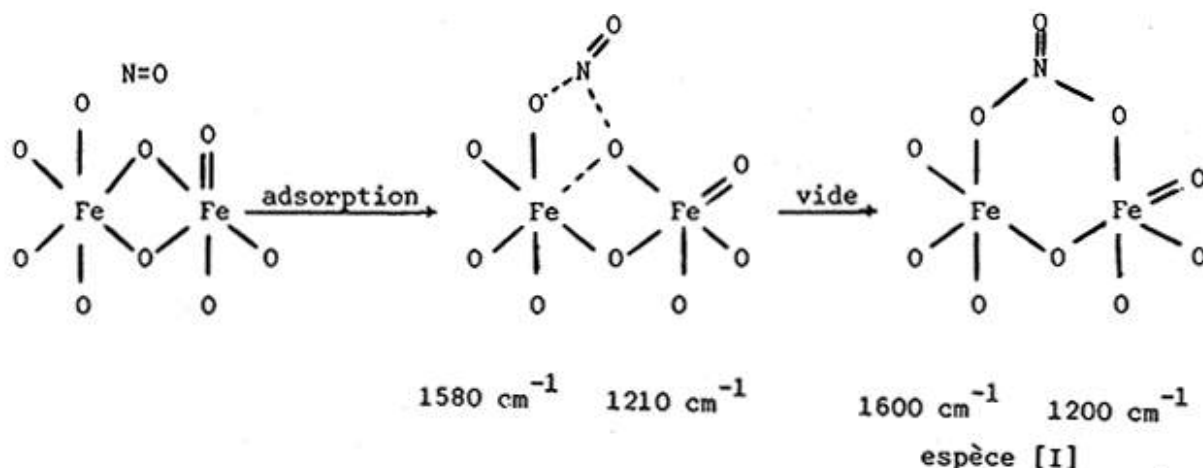


Figure 2 :

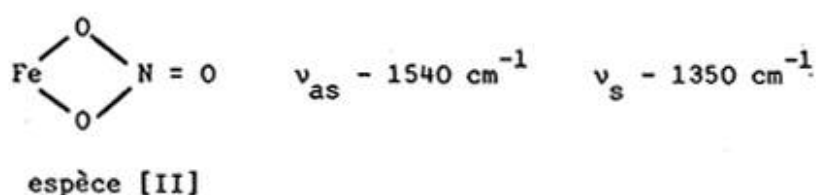
Adsorption de NO (25 torr) sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
 a - en présence de la phase gazeuse
 b ; c - évacuation sous 10^{-2} Pa à 373 ; à 453 K.

La formation d'espèces irréversiblement adsorbées est montrée par l'apparition de bandes situées dans la région $1700 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ dès le contact gaz-solide. Une bande analogue à celle à $1580 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, située à 1595 cm^{-1} (16) a été attribuée à la présence de NO^- . Cependant la formation d'une telle espèce devrait conduire à l'apparition d'une bande d'absorption infrarouge vers 1100 cm^{-1} caractéristique d'un ion nitrosyle (17). Le déplacement de la bande initialement à 1580 cm^{-1} vers 1600 cm^{-1} lors de l'évacuation sous 10^{-2} Pa pourrait indiquer une interaction plus forte de l'espèce formée avec les sites anioniques superficiels. En effet la bande à 1600 cm^{-1} associée à celle à $1200-1210 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être assignées aux vibrations ν_3 (ν_s et ν_{as}) d'une espèce nitrate :



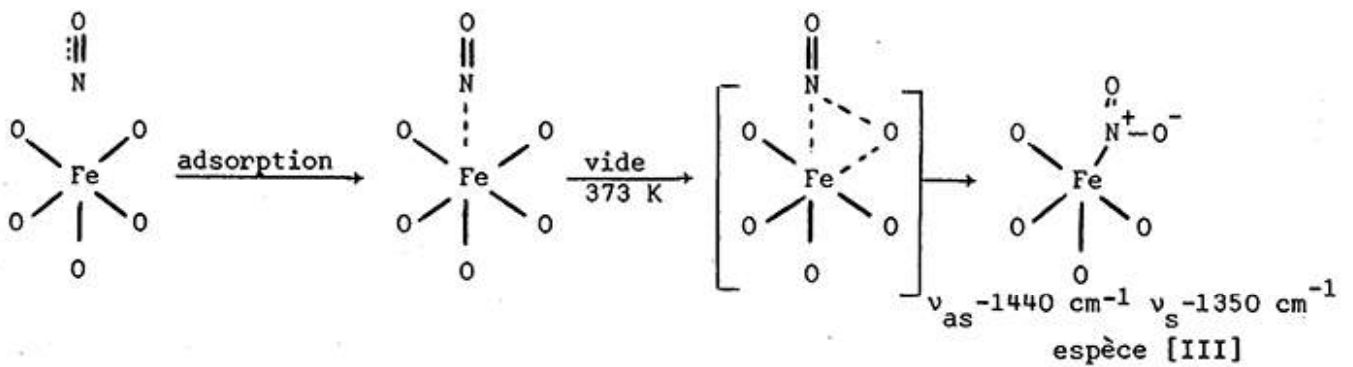
Un tel complexe nitrate se forme aussi sur les oxydes des métaux de transition notamment ZrO_2 (18), NiO (18), CuO (19) et TiO_2 (20).

L'évacuation sous 10^{-2} Pa à des températures de plus en plus élevées entraîne des modifications dans les spectres I-R. La bande à 1540 cm^{-1} qui est présente dès le contact gaz-solide et qui persiste sous vide à haute température peut être assignée à des espèces plus fortement reliées du type :

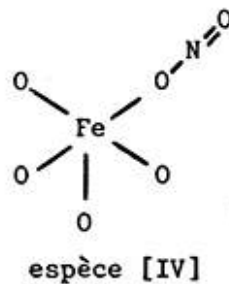


Le mode de vibration ν_1 de cette espèce se situe à $1030-1040 \text{ cm}^{-1}$ que le manque de transmission ne permet pas de déceler. La présence de cette espèce même à haute température indique que le site d'adsorption est plus énergétique que celui adsorbant l'espèce [I]. L'hétérogénéité de la source de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ préparé dans le réacteur à flamme a été déjà mise en évidence (21) à partir des valeurs des chaleurs isothermiques d'adsorption de CO_2 et qui indiquent que les sites les plus énergétiques sont les premiers occupés.

Une autre espèce moins résistante au traitement sous vide est responsable d'une bande à 1440 cm^{-1} . Cette dernière associée à la bande à 1350 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations assymétrique et symétrique d'une espèce [III] moins fortement adsorbée que l'espèce [II]. De plus l'apparition de la bande à 1440 cm^{-1} , uniquement après traitement sous vide à 373 K , laisse supposer que des espèces faiblement liées donnent naissance à l'espèce [III] par réaction avec des sites anioniques mobiles :



Les bandes à 1650 et 1610 cm^{-1} observées lorsque NO est admis à plus haute pression (25 torr) ont été attribuées à la formation de NO_2 (10, 16). De plus l'élargissement de la bande à 1650 cm^{-1} ainsi que la multiplicité des bandes dans la région $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ sont vraisemblablement dus à la présence de différents sites anioniques d'adsorption. La bande à 1650 cm^{-1} peut être assignée à l'espèce :



Cette série d'expériences d'adsorption de NO sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, n'a pas permis de mettre en évidence des espèces chargée positivement du type NO^+ et ONO^+ , cependant la molécule NO est activée sur des sites acides de Lewis, probablement avec transfert d'électrons puis des liaisons se forment entre ions oxygène superficiels et l'espèce NO ainsi formé, pour conduire à des complexes stables du type [I, II, III].

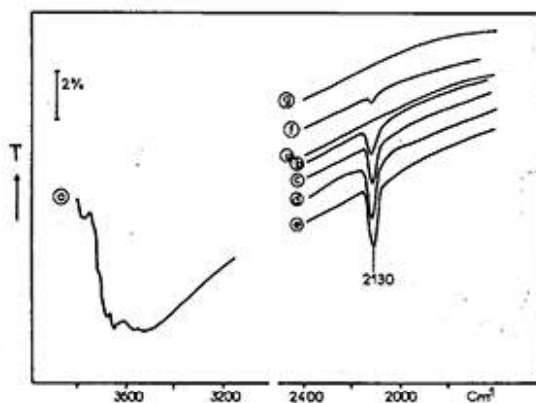


Figure 3 :

Adsorption de CO sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ à la T.F.
 a - spectre de référence
 b ; c ; d ; e - adsorption de 10 ; 20 ; 30 ; 40 torr de CO.
 f ; g - évacuation sous 10 ; 10^{-2} Pa à T.F.

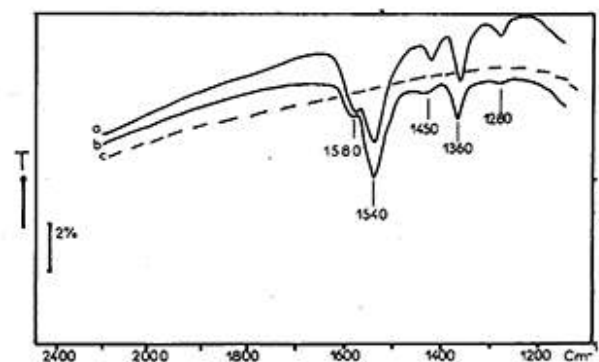


Figure 4 :

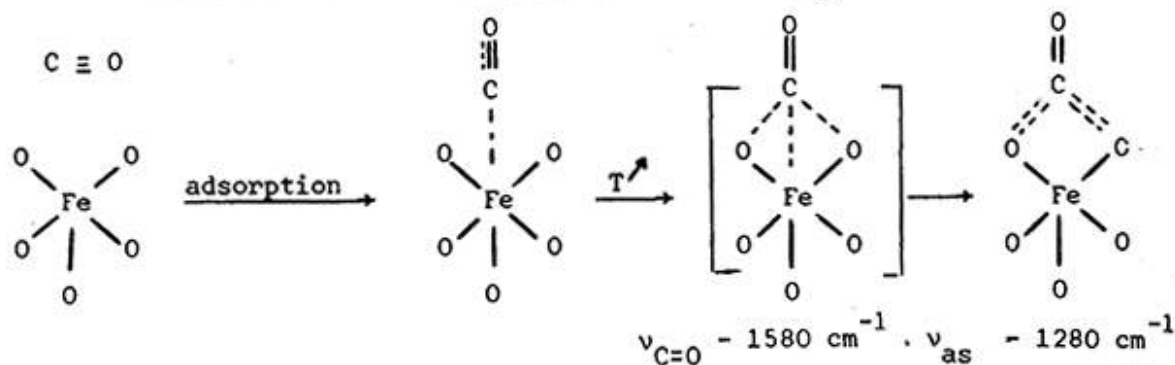
Adsorption de CO sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ à 523 K
 a - adsorption de CO (10 torr) à 523 K
 b - évacuation sous 10^{-2} Pa à la T.F.
 c - traitement sous O_2 à 603 K pendant 20 heures.

Adsorption de CO : Le monoxyde de carbone est le deuxième partenaire de la réaction $\text{CO} + \text{NO}$. Son adsorption sous une pression de 10 torr sur l'échantillon traité à 603 K sous oxygène donne lieu à une seule et faible bande I.R. située à 2130 cm^{-1} dont l'intensité croît avec la pression de CO. Elle disparaît instantanément sous 10^{-2} Pa à la T.F. (Fig. 3) - Spectres a-g). Aucune bande caractéristique de la réaction de CO avec l'oxygène superficiel pour donner lieu à des espèces carbonates et/ou carboxylates n'a été observée dans la région $1700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. Cependant après traitement sous CO (10 torr) à 523 K et refroidissement à la T.F., des bandes sont enregistrées dans la région $1700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4). Elles sont situées à $1580, 1540, 1450, 1360$ et 1280 cm^{-1} . La chute de transmission enregistrée laisse supposer que l'échantillon, se réduit au moins superficiellement en présence de CO à 523 K. De plus l'absence de bande à 2130 cm^{-1} indique que le site actif est, soit transformé par ce traitement, soit rendu inaccessible par la formation de nouvelles espèces superficielles.

La bande à 2130 cm^{-1} a été déjà mentionnée par EISCHENS et Coll. (22) en adsorbant le CO sur un catalyseur Fe/SiO_2 oxydé. GARDNER et Coll. (23, 24) ont montré que l'espèce responsable de cette bande est adsorbée sur un site fer ionique.

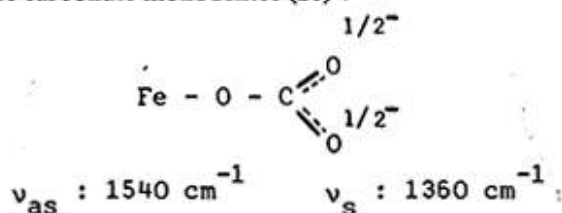
La fréquence de vibration observée, proche de celle de la phase gazeuse (2143 cm^{-1}) suggère qu'un processus de chimisorption faible ou une adsorption par interaction dipolaire a lieu. Une attraction dipolaire dans un cas analogue a été suggérée pour l'oxyde de zinc (25). Le sens de déplacement de la bande à 2130 cm^{-1} par rapport à celle de la phase gazeuse ($\Delta \bar{\nu} = -13 \text{ cm}^{-1}$) est en accord avec l'hypothèse d'une interaction dipolaire. En effet il a été observé qu'en général, les fréquences de vibration des molécules polaires diminuent quand elles sont transformées d'un état gazeux à un état liquide (26).

La présence de bandes dans la région $1600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ après adsorption de CO à 523 K suggère la formation d'espèces plus fortement adsorbées. La bande à 1580 cm^{-1} est associée à celle à 1280 cm^{-1} . Par analogie avec les complexes carbonatés bidentés (27), il est plausible d'attribuer ces bandes à des carbonates bidentés résultant de la réaction de CO avec des atomes d'oxygène de surface :



La fréquence de vibration symétrique ($\bar{\nu}_s$) de cette espèce se situe à 1030 cm^{-1} que le manque de transmission ne permet pas de déceler.

Les bandes à 1540 et 1370 cm^{-1} peuvent être assignées à la vibration $\bar{\nu}_{\text{as}}$ et $\bar{\nu}_s$ respectivement du groupe CO_2 d'une espèce carbonate monodentée (28) :



La bande à 1450 cm^{-1} peut être attribuée au même type d'espèce adsorbée sur des sites cationiques différents. En effet le groupe $-\text{COO}^-$ présente des bandes de vibration antisymétrique et symétrique situées respectivement dans la région $1540 - 1450$ et $1375 - 1300\text{ cm}^{-1}$ (27).

Adsorption de CO + NO : L'adsorption d'un mélange NO + CO (1 : 1) sous une pression de 30 torr, donne lieu à la T.F. au même spectre que celui de la figure 1. La bande caractéristique de l'adsorption de CO (2130 cm^{-1}) n'est pas observée en présence du mélange NO + CO.

Après traitement à 423 K sous le mélange NO + CO pendant 30 mn et refroidissement à la T.F. (Fig. 5 - Spectre a) des bandes à 1560, 1425, 1370, 1340 et 1250 cm^{-1} sont enregistrées. Au delà de cette température (473 - 523 K), des bandes supplémentaires sont observées à 1830, 1660, 1280 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 1790 cm^{-1} . De plus la bande qui était à 1560 cm^{-1} s'est déplacée à 1540 cm^{-1} et devenue dissymétrique par l'apparition d'une bande à 1580 cm^{-1} . la bande à 1370 s'est dédoublée pour donner deux bandes à 1375, 1360 cm^{-1} (Fig. 5 - Spectre b et c).

L'évacuation sous 10^{-2} Pa à la T.F. entraîne la disparition des bandes à 1830, 1790 et 1660 cm^{-1} (Fig. 5 - Spectre d). Seules les intensités des bandes qui restent (1580, 1540, 1425, 1375, 1360 et 1280 cm^{-1}) diminuent légèrement d'intensité lorsque la température d'évacuation sous vide est augmentée jusqu'à 453 K (Fig. 5 - Spectre e).

La bande à 1830 cm^{-1} ainsi que l'épaulement à 1790 cm^{-1} n'apparaissent qu'après adsorption de NO + CO à 473 - 523 K. Une bande analogue à 1820 cm^{-1} est obtenue par EISCHENS et Coll. (29) lors de l'adsorption de NO sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et a été attribuée à une espèce de $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})$. LORENZELLI et Coll. (16) ont attribué la bande à 1830 cm^{-1} à la formation de N_2O_2 sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. En présence de NO seul, nous avons déjà attribué la bande à 1860 cm^{-1} à une espèce $\text{Fe}^{3+}(\text{NO})$. Le déplacement de cette bande vers les plus faibles nombres d'onde (1830 cm^{-1}) indique que la liaison N-O s'affaiblit davantage par un transfert d'électrons de l'adsorbant vers l'adsorbat. Ce transfert est d'autant possible que les sites cationiques Fe^{3+} sont probablement partiellement réduits par la présence de CO à 473-523 K. Ces résultats militent en faveur de l'attribution de la bande à 1830 cm^{-1} à une espèce $\text{Fe}^{(3-6)+}(\text{NO})$. En revanche l'épaulement à 1790 cm^{-1} pourrait être attribué à une espèce $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})$.

Bande I.K. (cm^{-1})	Attribution	
	vibration	structure
1580	ν_{as}	$\text{Fe}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
1250	ν_{s}	$\text{Fe}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
1540	ν_{as}	$\text{Fe}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
1340	ν_{s}	$\text{Fe}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
1525	ν_{as}	$\text{Fe}-\text{N}=\text{O}^+$
1360	ν_{s}	$\text{Fe}-\text{N}=\text{O}^+$
1830	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$	$\text{Fe}^{(3-6)+}(\text{NO})$
1790	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{NO})$
1660	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$	$\text{Fe}-\text{O}-\text{NO}$
1580	ν_{as}	$\text{Fe}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$
1280	ν_{s}	$\text{Fe}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$
1240	ν_{as}	$\text{Fe}-\text{C}=\text{O}$
1375	ν_{s}	$\text{Fe}-\text{C}=\text{O}$

TABLEAU I : Attribution des bandes I.R. observées lors de l'absorption de NO + CO à 423-523 K sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

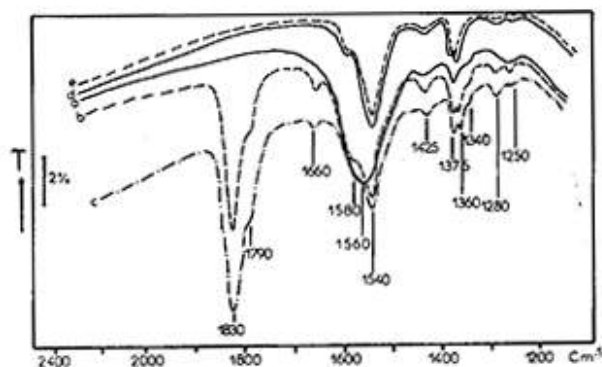


Figure 5 : Adsorption de NO + CO (1 : 1) sous 30 torr sur $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ à 423 - 523 K.

a ; b ; c - adsorption de NO + CO à 423 ; 473 ; 523 K.
d ; e - évacuation sous 10^{-2} Pa à T.F. ; à 423 K.

L'attribution des bandes observées dans la région $1700 - 1200\text{ cm}^{-1}$ lors de l'adsorption de NO + CO à 423-523 K ainsi que les espèces formées sont rassemblées dans le tableau I. Ces attributions

sont basées sur le comportement des bandes d'absorption obtenues lors de l'adsorption de NO et CO séparément, sur la stabilité thermique des espèces formées et sur les données bibliographiques concernant la formation des espèces nitrites-nitrates (10, 12, 16, 18 - 20) et carbonates (21, 27).

*Soumis en Avril 85
Accepté en Mai 85*

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. BATIS et P. VERGNON, Bull. Soc. Chim. Fr. 1983, 9-10, 236.
- 2) N. HARROUCH, H. BATIS et A. GHORBEL, J. Chim. Phys. 1984, 4, 267.
- 3) P. VERGNON et H. BATIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1984, 9-10, 265.
- 4) J. RASKO et F. SOLYMOSI, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1, 1984, 80, 1841.
- 5) W. C. HECKER et A. J. BELL, J. Catal., 1983, 84, 200, J. Catal., 1984, 85, 389.
- 6) E. L. KUGLER, R. J. KOKES et J. W. GRyder, J. Catal., 1975, 36, 142.
- 7) C. CHAO et J. H. LUNSFORD, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 6794.
- 8) N. YU TOPSØE et H. TOPSØE, J. Catal., 1982, 75, 354.
- 9) J. RASKO et F. SOLYMOSI, J. Mol. Catal., 1977, 3, 305
- 10) A. TEREININ et L. ROEV, Spectr. Acta. 1959, 11, 946.
- 11) J. H. LUNSFORD, J. Phys. Chem. 1968, 72, 2141.
- 12) J. H. LUNSFORD, J. Phys. Chem. 1968, 72, 2163.
- 13) W. A. GUILLORY et C. E. HUNTER, J. Chem. Phys., 1969, 50, 3516.
- 14) P. VERGNON et H. BATIS, Ind. Eng. Chem., 1980, 19, 147.
- 15) L. LEWIS, R. J. IRVING et G. WILKINSON, J. Inorg. Nuc. Chem., 1958, 7, 32
- 16) G. BUSCA et V. LORENZELLI, J. Catal., 1981, 72, 303.
- 17) W. P. GRIFFITH, J. LEWIS et G. WILKINSUN, J. Inorg. Nuc. Chem. 1958, 7, 32.
- 18) D. V. POZDNYAKOF, et V. N. FILIMONOV, Kinet. Katal., 1973, 14, 760.
- 19) J. W. LONDON et A. T. BELL, J. Catal., 1973, 31, 32.
- 20) M. PRIMET, M. CHE, C. NACCACHE, M. MATHIEU et B. IMELIK, J. Chim. Phys., 1970, 67, 1626.

- 21) H. BATAIS et P. VERGNON, Bull. Soc. Chim. Fr. 1982, 7 - 8, 267.
- 22) R. P. EISCHENS et W. A. PLISKIN, Adv. Catal. Acad. Press. (N. Y.) 1958, X.
- 23) R. A. GARDNER, J. Catal. 1964, 3, 7.
- 24) R. A. GARDNER et R. H. PETRUCCI, J. Phys. Chim. 1963, 67, 1376.
- 25) J. H. TAYLOR et C. H. TAYLOR, Canad. J. Chem., 1961, 39, 535.
- 26) L. J. BELLAMY, Spectr. Acata, 1958, 14, 192.
- 27) L. PARTS et J. T. WILLER, J. Chem. Phys. 1935, 43, 136.
- 28) L. H. LITTLE, "Infrared Spectra of adsorbed species", Acad. Press. (N. Y.), 1966, p. 77.
- 29) C. W. POLING et R. P. EISCHENS, J. Electrochem. Soc. 1966, 113, 218.