



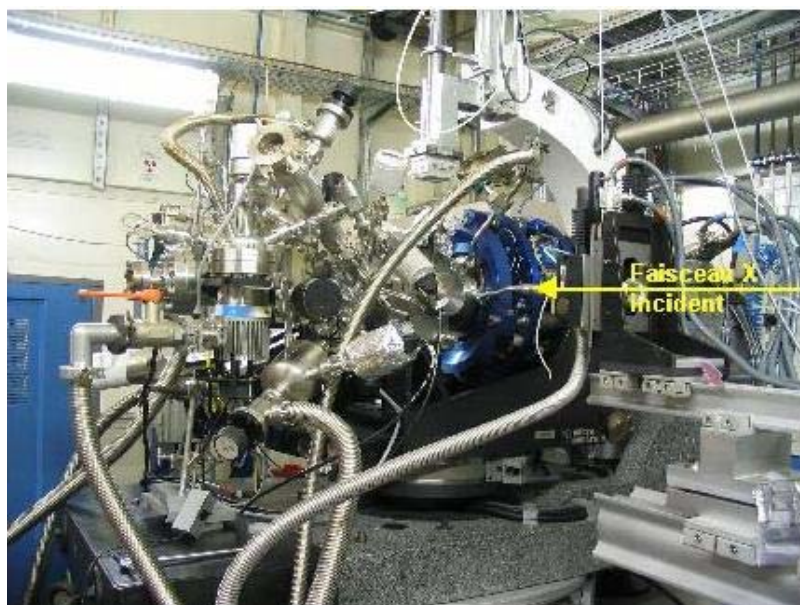
	Experiment title: Utilisation d'une chambre de diffraction X originale pour l'étude <i>in situ</i> des surfaces en condition de réaction chimique; de l'UHV jusqu'à la pression atmosphérique. Validation par l'étude de l'hydrogénation sélective du butadiène sur l'alliage Pd ₈ Ni ₉₂ Use of a novel X ray diffraction chamber for <i>in situ</i> studies of surfaces under chemical reactions from low pressures up to atmospheric pressure. Commissioning through the study of selective hydrogenation of butadiene on Pd ₈ Ni ₉₂	Experiment number: 32-03-618
Beamline: BM32	Date of experiment: from: 25/01/2005 to : 01/02/2005	Date of report: 3.10.2005
Shifts: 21	Local contact(s): Jean-Sébastien MICHA	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants Aude BAILLY, Pierre DOLLE, Marie-Claire SAINT-LAGER, Stéphanie GARAUDEE, Jean-Pierre LEVY, Pierre TAUNIER Laboratoire de Cristallographie (LDC-CNRS), 25 avenue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble cedex 9		

Le but de cette expérience était de tester la chambre-réacteur qui est l'une des deux parties d'un dispositif réacteur + chambre de préparation UHV₅. Cet ensemble est destiné aux études *in situ* par diffraction X et par GISAXS, de surfaces de catalyseurs modèles allant des surfaces étendues (alliages et films minces métalliques) à des nanoparticules métalliques sur oxydes. Ce réacteur peut fonctionner en autonome pour les études de réaction sur les surfaces d'alliages. C'est le mode qui a été utilisé lors de l'expérience décrite ci-dessous et au cours de laquelle nous avons suivi par diffraction X de la surface de l'alliage Pd₈Ni₉₂(110) au cours de la réaction d'hydrogénation du butadiène sous une pression du mélange réactif de 14mbar (10 volume de H₂ pour 1 volume de C₄H₆).

1/ Validation du montage et de ses différents équipements :

- La « tête goniométrique », qui assure le couplage de la chambre- réacteur au diffractomètre, à permis le positionnement haute précision de la surface de l'échantillon dans le faisceau X et l'acquisition de données de diffraction à incidence rasante.
- Nous avons pu préparer la surface dans des conditions ultravide : bombardement ionique et recuit. En particulier, le système de chauffage de l'échantillon par faisceau laser (50W) que nous avons mis au point pour minimiser les matériaux chauds (filaments) en présence des réactants, a très bien fonctionné (température max 800°C, stabilité de la température et reproductibilité des cycles de chauffage).
- Nous avons pu introduire les gaz réactifs chacun séparément et le mélange réactif par détente jusqu'à 100 mbar, observer les deux étapes de la réaction d'hydrogénation (voir plus loin) et les suivre à l'aide d'un spectromètre de masse, branché en dérivation sur le réacteur par une vanne de fuite

La photo ci-contre montre le réacteur installé sur le diffractomètre GMT avec tous ses équipements.



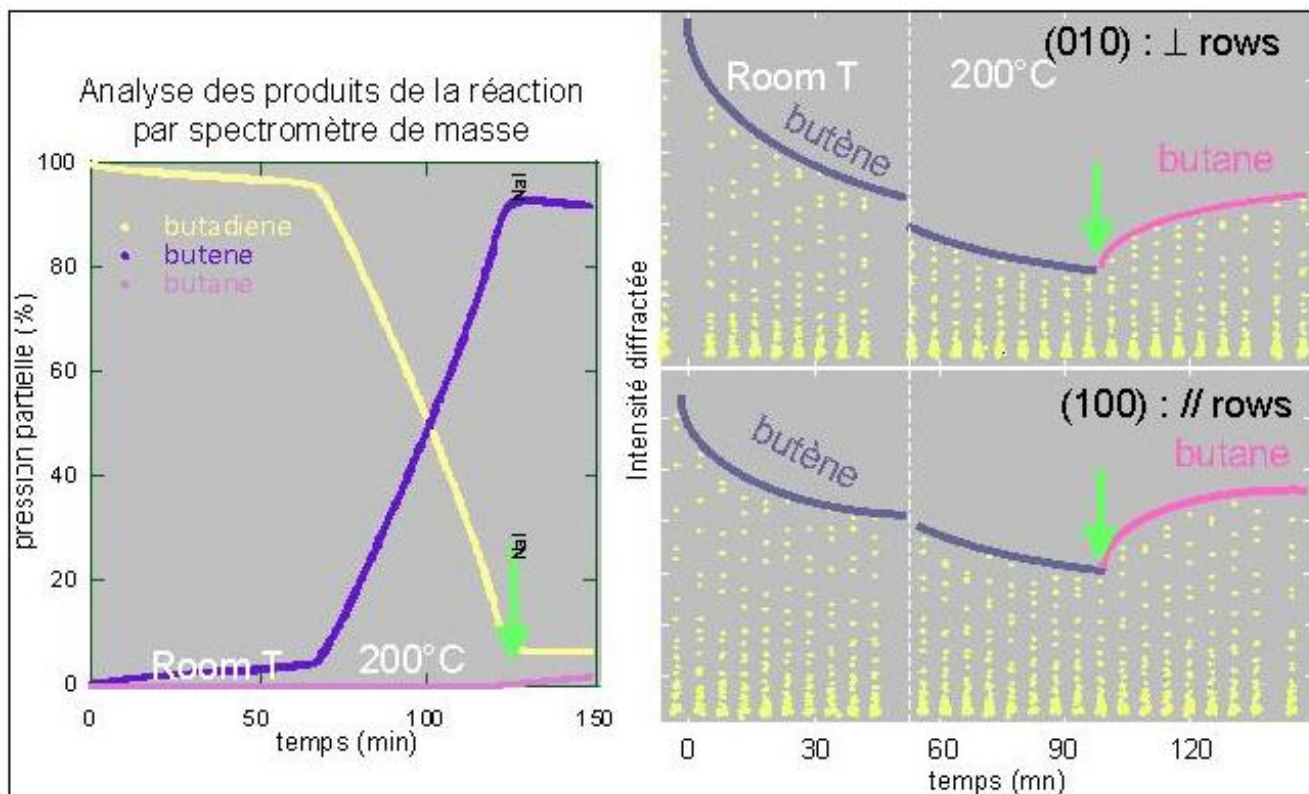
2/ Nouveaux résultats sur l'hydrogénation du butadiène sur la surface d'alliage Pd₈Ni₉₂

Afin de valider notre montage, nous l'avons testé pour une expérience que nous avons déjà réalisée sur le dispositif d'ID03-ESRF (adapté uniquement pour les monocristaux).

Cette surface a été étudiée parce qu'elle est beaucoup plus réactive que celle sur Pd(110), elle-même déjà très performante pour cette réaction. La ségrégation naturelle du palladium génère une surface très riche en palladium contrairement à l'alliage sous-jacent avec des atomes très contraints qui se réarrangent pour former une reconstruction (Nx1), N=5, 6. Nous avons alors résolu la structure par diffraction X et nous avons pu vérifier que la réactivité de la surface était négligeable juste après un bombardement ionique confirmant le rôle des atomes de Palladium contraint dans l'amplification de l'activité de cette surface. Nous avons montré aussi que les modifications mesurées sur la surface pendant la réaction étaient essentiellement les mêmes que lors d'une exposition à l'hydrogène seul, dans les mêmes conditions de pressions. Cependant nous n'avons suivi la diffraction que dans une seule direction.

Lors de notre expérience de janvier nous avons confirmé le rôle des atomes de palladium contraint à la surface dans l'activité de cet alliage. Mais nous avons clairement montré, en explorant plus largement le réseau réciproque, que l'effet au cours de la réaction ne se limitait pas à celui observé en présence de H₂. Les deux figures ci-dessous résument les résultats que nous avons obtenus. Cette surface, comme le montre la figure de gauche est sélective puisque les 2 produits de la réaction apparaissent successivement : l'hydrogénation du butadiène en butènes doit être complète avant que la transformation des butènes en butane ne commence.

Les figures de droite montrent, à travers la mesure d'un pic de diffraction, le changement de comportement de la surface du catalyseur. L'axe des X ayant la même échelle en temps, les courbes montrent que ces modifications sont dues à l'interaction avec les molécules réactives qui sont adsorbées sur l'alliage. L'hydrogène seul donne le même comportement pour la direction parallèle aux rangées denses (figure du bas) alors que son effet est négligeable par rapport à celui observé pendant la réaction sur la direction perpendiculaire (figure du haut). Ceci est plus conforme à ce qui est attendu étant donné que le rôle de l'hydrogène est d'ordre 1 c'est à dire que c'est la quantité de butadiène qui limite la réaction.



Ce dispositif est maintenant fonctionnel. Il est en cours d'utilisation pour de nouveaux projets. Les tests de l'ensemble réacteur + chambre de préparation sont planifiés pour mars 2005.