

Modélisation de la ségrégation superficielle induite par l'adsorption de gaz : application à l'alliage Au-Pd en présence de CO

Hazar Guesmi

Institut Charles Gerhardt – UMR5253-Equipe MACS , ENSCM, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier

En catalyse hétérogène l'optimisation des catalyseurs sous forme de nanoalliages bimétalliques est conditionnée par la maîtrise de la répartition des constituants sur la surface de ceux-ci pendant l'élaboration et dans les conditions de la réaction. Ainsi, la ségrégation superficielle, i.e. l'enrichissement de la surface par l'un des éléments de l'alliage, revêt une importance considérable. S'ajoute à cela la compréhension des phénomènes de ségrégation induite par la présence de réactifs (ou de molécules de gaz adsorbées sur la surface), c'est-à-dire lors du déroulement de la réaction. Le système Au-Pd illustre la complexité de ces phénomènes : sous vide, l'or a tendance à ségréger à la surface, alors que la ségrégation inverse, i.e. celle du palladium, a été observée expérimentalement [1-2] et prédite théoriquement [3-4] en présence de CO, O et O₂. Cette évolution des concentrations locales induit bien évidemment un changement de la réactivité des nanoalliages. Or, si les phénomènes de ségrégation superficielle dans les conditions du vide ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques, il n'en va pas de même dans les conditions réactionnelles.

L'ambition de notre travail sur le système Au-Pd est de comprendre le phénomène de ségrégation du palladium en présence de gaz et de déterminer structure, concentration locale et ordre chimique à la surface des nanoalliages dans les conditions de la réaction.

Dans cet exposé nous présenterons la méthodologie développée pour modéliser la surface Au-Pd en présence de CO [5]. Par une approche combinant calculs ab initio intensifs et modèle d'Ising effectif paramétré sur ces calculs, nous avons pu mener des simulations Monte Carlo, permettant de prédire le profil de composition couche par couche à partir de la surface en fonction de la température, de la pression et de la composition de l'alliage.

- [1] F. Gao, Y. Wang and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4036.
- [2] A. Hugon, L. Delannoy, J.M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10823.
- [3] B. Zhu, G. Thrimurthu, L. Delannoy, C. Louis, C. Mottet, J. Creuze, B. Legrand and H. Guesmi, *J. Catal.* 308 (2013) 272.
- [4] M. Sansa, A. Dhouib and H. Guesmi, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 064709.
- [5] B. Zhu, J. Creuze, B. Legrand, C. Mottet, L. Delannoy, C. Louis and H. Guesmi, to be submitted.