

STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN CARBON MONOXIDE AND HIGH SPECIFIC SURFACE AREA TIN DIOXIDE

Thermogravimetric analysis and FTIR spectroscopy

N. Sergent^{1,2*}, *P. Gélin*², *L. Périer-Camby*¹, *H. Praliaud*² et *G. Thomas*¹

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, URA-CNRS 2021, Centre SPIN, 158 cours Fauriel, F-42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

²Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, LACE, UMR-CNRS 5634, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

Abstract

The interactions of CO with a high specific surface area tin dioxide was investigated by FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis. FTIR study of CO interactions have shown that CO can adsorb on cus (coordinatively unsaturated sites) Sn⁴⁺ cation sites (band at 2201 cm⁻¹). In addition, CO reacts with surface oxygen atoms. This leads to the partial reduction of SnO₂ surface and to the formation of ionised oxygen vacancies together with the release of free electrons, which are responsible for the loss of transmission. Formed CO₂ can chemisorb on specific surface sites: on basic sites to form carbonates species and on acidic sites (Sn⁴⁺-CO₂ species) which is in competition with the formation of Sn⁴⁺-CO species. TG experiment have shown that the reduction of SnO₂ by CO at 400°C occurs in two steps. First, the reduction of SnO₂ surface, which is a quick phenomenon. This has allowed to evaluate that more than 12% of reducible surface oxygens can react with CO, essentially because of the presence of a large amount of surface hydroxyl groups. The second step of the reduction of SnO₂ would be the progressive reduction of SnO₂ bulk by the slow diffusion of oxygen atoms from the bulk to the surface.

Keywords: carbonates, CO, FTIR spectroscopy, high surface area SnO₂, reduction, TG

Introduction

Le dioxyde d'étain est largement utilisé comme matériau de base dans l'élaboration de capteurs de gaz pour la détection de composés inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, NO_x) [1]. SnO₂ présente également des propriétés intéressantes en catalyse DeNO_x. Il est en effet actif dans la réduction catalytique sélective de NO par les hydrocarbures en atmosphère oxydante [2]. En général, SnO₂ est préparé selon une méthode conventionnelle [2–5], menant à des solides de faible surface spécifique.

Récemment, de nombreux travaux ont été consacrés à l'amélioration des propriétés texturales de SnO₂ [6–8]. L'obtention de solides de surface spécifique élevée a notam-

* Author for correspondence: E-mail: sergent@emse.fr

ment permis d'augmenter la sensibilité de SnO₂ vis-à-vis de H₂ [6] ainsi que l'activité catalytique de solides Pd/SnO₂ dans la réduction de NO [9]. Pourtant, suivant la méthode de préparation ou les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de SnO₂, des différences importantes au niveau de la taille des particules, de la cristallisation, de la morphologie et des propriétés physiques, semi-conductrices et de surface ont été observées [7, 10–14].

Dans un précédent travail [15], nous avons décrit les propriétés structurales, texturales et semi-conductrices d'un échantillon de dioxyde d'étain possédant une surface spécifique de 101 m² g⁻¹ après calcination sous O₂ à 600°C. Les espèces hydroxyles de surface ont également été examinées par spectroscopie IRTF [15]. Nous avons pu montrer que la calcination de l'échantillon jusque 600°C sous oxygène conduisait à la formation progressive de lacunes d'oxygène. Celles-ci se formeraient à la surface et dans le volume des cristallites à des températures supérieures à 350–400°C, entraînant la formation irréversible de dioxyde d'étain non stœchiométrique [15]. A température ambiante, la présence de lacunes d'oxygène à la surface des cristallites dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle est menée le refroidissement qui suit l'activation sous O₂: un refroidissement sous oxygène comble les lacunes formées, tandis qu'une évacuation à 500°C suivie d'un refroidissement sous vide permet de conserver les lacunes d'oxygène à la surface des cristallites de SnO₂ à température ambiante. Puisque les propriétés de surface sont étroitement liées aux propriétés catalytiques et/ou détectrices, une caractérisation plus complète des sites de surface suivant les traitements d'activation a été entreprise. Récemment, nous avons caractérisé les propriétés acides de Lewis et de Brønsted des sites de surface de ce dioxyde d'étain de surface spécifique élevée, par adsorption de CO à basse température en utilisant la spectroscopie IRTF [16]. Deux sites Sn⁴⁺ ayant des acidités de Lewis différentes ainsi que plusieurs sites acides de Brønsted ont pu être mis en évidence.

L'objectif de ce travail est d'étudier la réactivité de notre dioxyde d'étain de surface spécifique élevée vis-à-vis de CO. La spectroscopie IRTF in situ permettra une identification des différentes espèces de surface adsorbées, permettant une analyse qualitative, tandis que l'analyse thermogravimétrique permettra une analyse quantitative.

Partie expérimentale

L'échantillon de dioxyde d'étain de surface élevée a été préparé en ajoutant une solution aqueuse de SnCl₄ à une solution d'hydrazine [15]. Le précipité obtenu est ensuite lavé pour éliminer les ions Cl⁻. Après séchage à 110°C sous air pendant une nuit, le solide est calciné sous flux d'oxygène (5 L h⁻¹) à 600°C pendant 10 h (1°C min⁻¹) (SnO₂-600O₂) [15]. Le solide SnO₂-600O₂ présente les raies X caractéristiques de la cassitérite (structure quadratique) (JCPDS 41-445) [15]. Sa surface spécifique est de 101 m² g⁻¹ et le solide contient 400 ppm de chlore [15].

Les études IRTF ont été menées à l'aide d'un spectromètre Nicolet Magna 550, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. Une pastille auto-supportée de l'échantillon SnO₂-600O₂ (30 mg) est placée dans une cellule permettant d'enregistrer les spectres in situ sous différentes atmosphères et à différentes températures. La cellule est

connectée à un système de vide permettant d'obtenir une pression résiduelle inférieure à 10^{-6} Torr (1 Torr=133.33 Pa).

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'une microbalance Setaram MTB 10-8. L'échantillon (50 mg) est placé dans un creuset en quartz. L'ensemble du système est connecté à une ligne de vide opérant avec une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} Torr.

Avant chaque expérience, l'échantillon $\text{SnO}_2\text{-600O}_2$ est réactivé in situ sous oxygène (5 L h^{-1}) à 500°C pendant 1 h (5°C min^{-1}). Il subit ensuite un traitement sous vide à 500°C pendant 1 h suivi d'un refroidissement sous vide jusqu'à température ambiante (act- $\text{SnO}_2\text{-600O}_2$).

Résultats et discussion

Etude IRTF in situ

Adsorption de CO à température ambiante

La Fig. 1 présente les spectres enregistrés à température ambiante du solide act- $\text{SnO}_2\text{-600O}_2$ avant et après introduction de 10 Torr de CO.

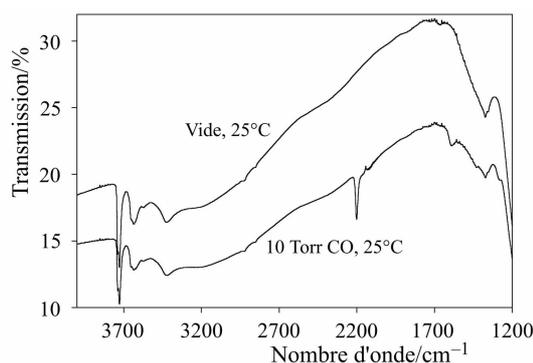


Fig. 1 Spectres IRTF du solide act- $\text{SnO}_2\text{-600O}_2$ enregistrés à température ambiante avant et après introduction de 10 Torr de CO

Dès l'introduction de CO à température ambiante, on note une forte diminution de la transmission. Ceci a déjà été observé par différents auteurs [11, 17–19] et peut être attribué à la libération d'électrons libres dans la bande de conduction.

En observant plus précisément certaines régions du spectre après introduction de CO (Fig. 2), les phénomènes de surface dus à l'interaction de CO apparaissent clairement. Dans le domaine caractéristique des groupements hydroxyles ($3800\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$, Fig. 2a), aucune variation significative n'est observée. Seule une infime variation des intensités des bandes peut être notée. Les groupements hydroxyles ne sont donc quasiment pas affectés par la présence de CO à 25°C . En revanche, l'introduction de CO provoque l'apparition d'une bande étroite à 2201 cm^{-1} (Fig. 2b). Cette bande a déjà été observée pour notre échantillon et a été attribuée à du CO adsorbé sur des sites acides de Lewis

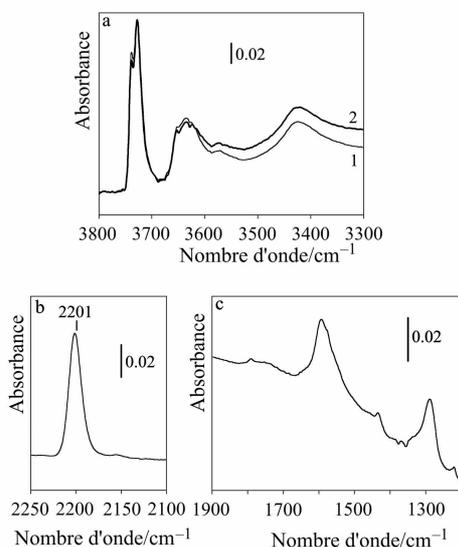
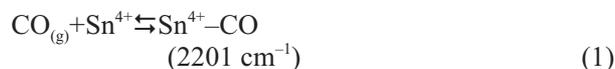


Fig. 2 Spectres IRTF du solide act-SnO₂-600O₂ enregistrés à température ambiante sous 10 Torr de CO. (a) 1 – avant et 2 – après introduction de CO, (b) et (c) spectres obtenus par différences entre le spectre brut, le spectre du gaz pur et de l'échantillon act-SnO₂-600O₂

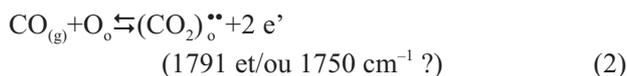
(Sn⁴⁺) [16]. Dans le domaine caractéristique des carbonates (1900–1200 cm⁻¹), seules 3 espèces sont observables (Fig. 2c): *i*) des carbonates bidentés à 1289 cm⁻¹ [20–22], *ii*) des espèces hydrogencarbonates à 1221, 1433 cm⁻¹ [11, 18, 20, 22], *iii*) les bandes à 1791 et 1750 cm⁻¹ peuvent être attribuées à des espèces carbonates pontées et/ou à du CO₂ faiblement adsorbé [11, 23]. Néanmoins, aucune bande à 3600 cm⁻¹ caractéristique des groupements hydroxyles d'espèces hydrogencarbonates n'est observée, probablement en raison de leur faible nombre. La bande à 1592 cm⁻¹ ainsi que l'épaulement à 1575 cm⁻¹ peuvent être dues à des espèces bidentées ou hydrogencarbonates [11, 18, 20, 22].

Grâce à ces observations, nous pouvons proposer un mécanisme de réactions entre CO et la surface de act-SnO₂-600O₂ à 25°C. Les réactions de surface suivantes peuvent être envisagées:

- Adsorption de CO sur des sites Sn⁴⁺



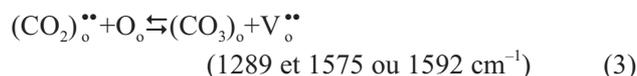
- Formation des carbonates
 - Adsorption de CO sur des sites oxygène de surface



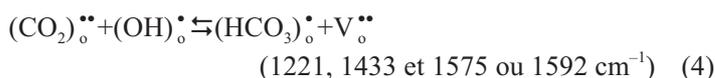
où (CO₂)_o^{**} représente une espèce CO₂ localisée sur un site oxygène.

Cette adsorption est responsable de la perte de transmission puisqu'elle libère des électrons.

– Carbonates bidentés



– Hydrogénocarbonates



où $(\text{CO}_3)_\circ$ et $(\text{HCO}_3)_\circ^\bullet$ représentent respectivement un ion carbonate (CO_3^{2-}) et un ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) localisés sur des sites oxygène.

– Equilibres des défauts



Traitement en température sous CO

La Fig. 3 présente l'évolution des spectres du solide act-SnO₂-600O₂ en fonction de la température sous 10 Torr de CO. On observe que le chauffage du solide sous 10 Torr de CO provoque une chute progressive de la transmission jusqu'à perte totale à 200°C. Par conséquent, la concentration en électrons libres, de même que celle en lacunes d'oxygène, augmente avec la température, indiquant une réduction de la surface de SnO₂. Il est important de noter que la perte de transmission est un phénomène irréversible. En effet, après un refroidissement sous CO jusqu'à température ambiante, la transmission reste inexistante. La libération d'électrons, la formation de lacunes d'oxygène, et donc, la réduction du solide par CO sont donc également irréversibles. En revanche, un traitement

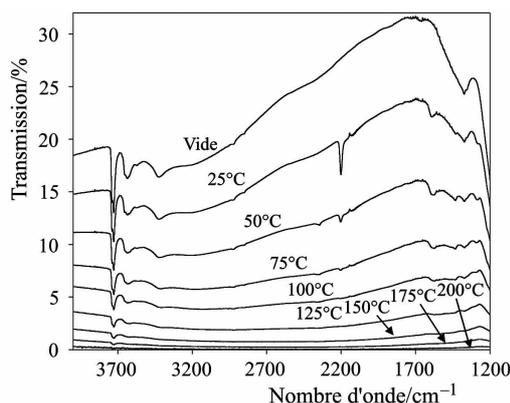


Fig. 3 Evolution des spectres IRTF du solide act-SnO₂-600O₂ en fonction de la température sous 10 Torr de CO

sous oxygène à 500°C permet un rétablissement quasi-total de la transmission du spectre initial, régénérant ainsi l'état de surface initial.

La Fig. 4 ((a) à (d)) permet une analyse plus précise de l'évolution des différentes espèces de surface au cours du traitement en température sous CO. Dans la région caractéristique des groupements OH (3800–3300 cm^{-1} , Fig. 4a), l'intensité des bandes diminue faiblement. Aucune autre modification des spectres n'a pu être constatée. A partir de 50°C, on note l'apparition d'une bande complexe centrée vers 2352 cm^{-1} (Fig. 4b) que l'on peut attribuer à du dioxyde de carbone en phase gaz. Cette bande est présente jusque 125°C et probablement à plus haute température, mais son observation est difficile compte tenu de la perte importante de transmission et de sa faible intensité. La présence de CO_2 prouve la réduction de la surface de SnO_2 par réaction entre CO et des atomes d'oxygène de surface. Dans le même domaine de nombres d'onde, une bande à 2347 cm^{-1} est également détectée entre 50 et 100°C et a été attribuée à des espèces $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}_2$, en accord avec les études réalisées sur d'autres oxydes tels que Al_2O_3 (2370 cm^{-1} [22, 24]), ZnO (2350 cm^{-1} [25]) ou ZrO_2 (2360 cm^{-1} [26, 27]). Une partie du dioxyde de carbone formé est donc adsorbée sur des sites acides Sn^{4+} . Au delà de 100°C, cette espèce n'est plus détectée.

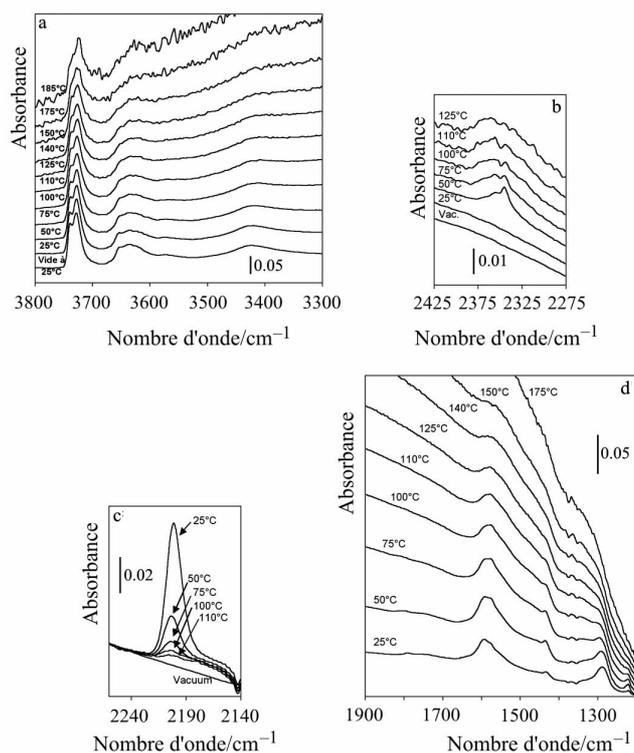


Fig. 4 Evolution des spectres IRTF du solide act- $\text{SnO}_2\text{-600O}_2$ en fonction de la température sous 10 Torr de CO. Evolution des bandes des différentes espèces de surface

L'augmentation de la température provoque également la progressive disparition de la bande à 2201 cm^{-1} attribuée aux espèces $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}$ (Fig. 4c) qui n'est plus détectée à partir de 110°C . Dans le domaine caractéristique des carbonates ($1900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, Fig. 4d), l'intensité de toutes les bandes observées augmente entre 25 et 50°C , puis diminue. A partir de 175°C , aucune espèce carbonate ne semble stable, puisque aucune bande n'est détectée. Mais, l'importante perte de transmission rend difficile le suivi de leur évolution au cours du traitement. Dès 50°C , les espèces carbonates seraient donc progressivement décomposées pour former du dioxyde de carbone.

De la même façon que précédemment, nous pouvons proposer un mécanisme de réactions entre CO et la surface de $\text{act-SnO}_2\text{-}600\text{O}_2$ au cours du traitement en température. Les réactions de surface suivantes peuvent être envisagées :

- Décomposition des carbonates

– Carbonates bidentés



– Hydrogénocarbonates

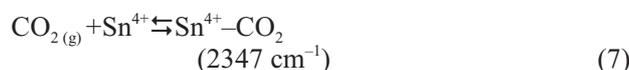


- Désorption de CO_2



- Adsorption de CO_2

– Sites Sn^{4+}



En compétition avec l'adsorption de CO sur les sites Sn^{4+} suivant la réaction (1).

– $\text{CO}_{2(\text{g})}$ peut également se ré-adsorber suivant la réaction (-6) et former ensuite les espèces carbonates suivant les réactions (3) et (4), expliquant ainsi l'augmentation du nombre d'espèces carbonates à 50°C

Au delà de 50°C , les réactions de désorption sont prédominantes les espèces adsorbées deviennent de moins en moins stables. La réaction de réduction de SnO_2 par CO se poursuit néanmoins et l'on peut écrire l'équation globale de cette réaction de la façon suivante (en considérant également les équilibres des défauts (5) et (5'))



Etude par ATG

Afin de déterminer le taux de réduction de la surface du solide $\text{act-SnO}_2\text{-}600\text{O}_2$, nous avons suivi les variations de masse subies par le solide à 400°C sous une pression de 22 Torr de CO. L'étude FTIR des espèces adsorbées sur notre solide a montré

qu'aucune espèce n'était stable au delà de 200°C. Une étude à 400°C nous affranchit donc des variations de masse que pourraient engendrer les espèces adsorbées.

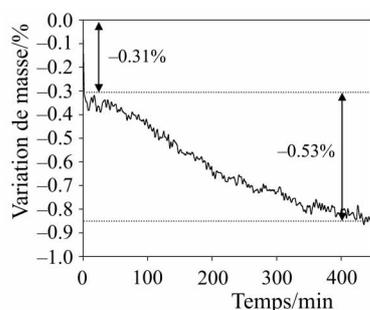


Fig. 5 Mesure des variations de masse au cours de l'adsorption de 22 Torr de CO à 400°C pendant 7 h 30

La Fig. 5 montre que ce traitement à 400°C sous CO conduit à une première perte de masse rapide. Après 2 min d'exposition la variation de masse est de 0,31%. Au delà de 2 min, la perte de masse devient lente et après 7 h 30 d'exposition, la variation est de 0,53%. La réaction à 400°C entre le CO et le solide act-SnO₂-600O₂ a donc lieu en deux étapes. La première perte de masse peut s'expliquer par la réaction entre le CO en phase gaz et des atomes d'oxygène de surface pour former du CO₂ en phase gaz. Au bout de 2 min, tous les atomes d'oxygène de surface pouvant réagir avec le CO ont été consommés. On peut donc écrire la réaction suivante



Au delà de 2 min, la réaction se poursuit lentement et nécessite un apport d'oxygène. Cet apport pourrait provenir de la lente diffusion des atomes d'oxygène du volume vers la surface. Ce phénomène peut s'écrire de la façon suivante



La surface étant régénérée en oxygènes réductibles, la réaction (I) peut alors se faire.

Afin de déterminer le taux de réduction de la surface, nous avons considéré la face (110) de la maille élémentaire de la structure rutile comme étant caractéristique de la surface de notre SnO₂ (Fig. 6). En effet, il est reconnu que la face (110) de SnO₂ est énergétiquement la plus stable et la face prédominante du cristal [28, 29]. En examinant le cristal selon la direction [110], celui-ci apparaît comme étant composé de trois couches atomiques. La composition et l'arrangement de ces trois couches dans la maille élémentaire est [(O²⁻)(2Sn⁴⁺+2O²⁻)(O²⁻)]. Ceci constitue alors la surface (110) stœchiométrique idéale, illustrée Fig. 6a. D'après la littérature [30-32], un chauffage de cette surface stœchiométrique sous vide jusque 427°C permet d'éliminer la couche supérieure d'atomes d'oxygène (Fig. 6b), créant ainsi des lacunes d'oxygène de surface qui provoquent un changement apparent de l'état d'oxydation de Sn⁴⁺ en Sn²⁺. Cette surface est alors dite

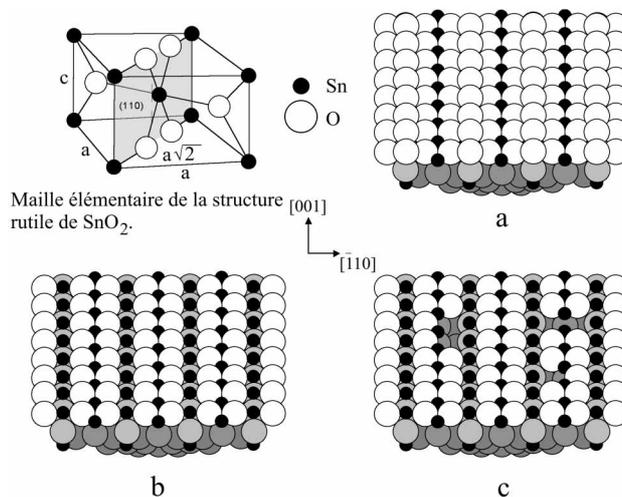


Fig. 6 Modélisation de la surface de SnO_2 selon la direction $[110]$; a – surface stœchiométrique idéale; b – surface ‘réduite’ et c – surface ‘imparfaite’, d’après Gercher et Cox [33]

‘réduite’ et contient 2 atomes d’oxygène de surface par maille élémentaire [33]. Le chauffage à des températures supérieures à 427°C supprime quelques atomes d’oxygène situés initialement dans la seconde couche atomique (Fig. 6c). Cette surface est dite ‘lacunaire’ [33]. Notre solide ayant préalablement été traité sous vide jusque 500°C , il doit donc présenter une surface dite ‘lacunaire’. Néanmoins, en première approximation, nous allons considérer que la quantité d’atomes d’oxygène arrachés de la seconde couche atomique est négligeable à cette température et donc que la surface est ‘réduite’. Dans ces conditions, il est possible de calculer le nombre d’atomes d’oxygène par unité de surface. D’après les paramètres de maille obtenus par DRX ($a=0,47227$ nm et $c=0,31826$ nm) et sachant que la face (110) ‘réduite’ contient 2 atomes d’oxygène de surface par maille élémentaire, on obtient $9,4 \cdot 10^{18}$ atomes d’oxygène/ m^2 . Grâce à la perte de masse rapide (0,31%), il est possible d’évaluer la quantité d’atomes d’oxygène de surface correspondant à une réduction de surface. Avec $AS_{\text{BET}}=101$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, on trouve: $1,2 \cdot 10^{18}$ atomes d’oxygène de surface arrachés/ m^2 . On trouve alors que seuls 12,3% des atomes d’oxygène de la surface ‘réduite’ ont réagi avec CO à 400°C . Mais, cette valeur doit être considérée comme minimale. En effet, comme il a été dit précédemment, notre surface est certainement ‘lacunaire’ compte tenu du traitement sous vide à 500°C . En outre, notre surface comporte de nombreux groupements hydroxyles [15, 16] localisés sur des sites oxygènes de surface et non-réactifs vis-à-vis de CO. On peut donc conclure que la part de la surface ‘réduite’ non affectée par CO (87,7% des atomes d’oxygène de la surface ‘réduite’) provient de la présence de lacunes d’oxygène, mais surtout des groupements hydroxyles de surface.

Références

- 1 M. Labeau, B. Gautheron, F. Cellier, M. Vallet-Regi, E. Garcia and J. M. Gonzalez Calbet, *J. Solid State Chem.*, 102 (1993) 434.
- 2 Y. Teraoka, T. Harada, T. Iwasaki, T. Ikeda, and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, (1993) 773.
- 3 N. D. Gangal, N. M. Gupta, and R. M. Iyer, *J. Catal.*, 126 (1990) 13.
- 4 A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. C. Carotta, G. Martinelli and M. Merli, *Sensors and Actuators B*, 44 (1997) 474.
- 5 S. H. Hahn, N. Barsan and U. Weimar, *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 64.
- 6 G. J. Li and S. Kawi, *Mater. Lett.*, 34 (1998) 99.
- 7 K. C. Song and Y. Kang, *Materials Letters*, 42 (2000) 283.
- 8 K. C. Song and J. H. Kim, *Powder Technol.*, 107 (2000) 268.
- 9 D. Amalric-Popescu and F. Bozon-Verduraz, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125.
- 10 P. G. Harrison and A. Guest, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 3383.
- 11 E. W. Thornton and P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 461.
- 12 S. Emiroglu, N. Barsan, U. Weimar and V. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 391 (2001) 176.
- 13 M. Niwa, T. Minami, H. Kodama, T. Hattori and Y. Murakami, *J. Catal.*, 53 (1978) 198.
- 14 A. Chiorino, F. Boccuzzi and G. Ghiotti, *Sensors and Actuators B*, 5 (1991) 189.
- 15 N. Sergent, P. Gelin, L. Perier-Camby, H. Praliaud and G. Thomas, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 84 (2002) 176.
- 16 N. Sergent, P. Gélén, L. Périer-Camby, H. Praliaud and G. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (In press).
- 17 J. Tribout, F. Chancel, M. I. Baraton, H. Ferkel and W. Riehemann, *Key Eng. Mater.*, 132–136 (1997) 1341.
- 18 G. Ghiotti, A. Chiorino and F. Boccuzzi, *Sensors and Actuators*, 19 (1989) 151.
- 19 M. I. Baraton and L. Merhari, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1643.
- 20 L. H. Little, *Infrared spectra of adsorbed species*, 1966 p. 350.
- 21 K. Nakamoto, Wiley and Sons, New York 1978, p. 448.
- 22 H. Knoezinger, *Adv. Catal.*, 25 (1976) 184.
- 23 N. D. Parkyns, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 410.
- 24 J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3168.
- 25 J. Saussey, J. C. Lavalley and C. Bovet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 1457.
- 26 E. Guglielminotti, *Langmuir*, 6 (1990) 1455.
- 27 C. Morterra, E. Giamello, L. Orto and M. Volante, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 3111.
- 28 J. Oviedo and M. J. Gillan, *Surf. Sci.*, 463 (2000) 93.
- 29 T. S. Rantala, V. Lantto and T. T. Rantala, *Sens. Actuators, B*, 19 (1994) 716.
- 30 D. F. Cox, T. B. Fryberger and S. Semancik, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 38 (1988) 2072.
- 31 J. M. Themlin, R. Sporcken, J. Darville, R. Caudano, J. M. Gilles and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 42 (1990) 11914.
- 32 P. A. Cox, R. G. Egdell, C. Harding, W. R. Patterson and P. J. Tavener, *Surf. Sci.*, 123 (1982) 179.
- 33 V. A. Gercher and D. F. Cox, *Surf. Sci.*, 322 (1995) 177.