

Modélisation des surfaces d'oxyde métallique : du monocristal aux catalyseurs supportés Monica Calatayud

Résumé

J'ai choisi de présenter dans ce mémoire deux sujets que je trouve représentatifs de mon activité scientifique. Ils sont basés sur la modélisation des systèmes impliquant les surfaces et les interfaces. J'ai voulu montrer que les méthodes de calcul actuelles permettent de décrire, d'analyser et de prédire les phénomènes ayant lieu près des surfaces. Les deux sujets présentés montrent qu'un dialogue théorie-expérience peut être non seulement complémentaire mais très enrichissant.

Le premier sujet concerne l'étude des monocristaux : des systèmes « simples » où la compréhension des interactions à niveau fondamental est le but principal. J'ai pris l'exemple de la surface rutile TiO_2 (110) et son interaction avec l'hydrogène. Il a été montré que malgré la simplicité apparente beaucoup d'aspects sont peu connus. Ainsi, l'hydrogène atomique interagirait avec les oxygènes de surface pour former des groupements hydroxyles en réduisant les atomes de titane de surface. Le recouvrement de 0,7 monocouches serait une limite thermodynamique. La diffusion de l'hydrogène de surface vers l'intérieur du matériau serait un processus favorable.

Le deuxième sujet est centré sur le catalyseur supporté $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$: cet oxyde est « complexe » dans sa composition ainsi que pour les conditions d'utilisation en catalyse hétérogène. Le but ultime est de contrôler les conditions catalytiques permettant d'obtenir sélectivement certains produits. La modélisation joue dans ce processus un rôle crucial car elle permet d'élucider les relations structure-réactivité. Ainsi, il a été montré que l'interaction des oxydes V_2O_5 et TiO_2 est favorable et conduit à la formation d'espèces de surface uniques, dont la nature dépend fortement du recouvrement. Les atomes d'oxygène situés aux interfaces des deux matériaux joueraient un rôle crucial dans la réactivité. L'addition d'atomes alcalins modifierait à la fois l'activité et la sélectivité du catalyseur en agissant sur les propriétés acido-basiques et oxydoréduction du système.

Abstract

In this document two topics representing my scientific activity are presented. Both of them are focused on the modelling of systems involving surfaces and interfaces. Present state-of-the-art computational methodologies allow the description, analysis and prediction of a variety of phenomena occurring at the surfaces. The two topics presented here show that a dialog theory-experience might be complementary and rich.

First topic deals with the study of single-crystals: « simple » systems where the aim is to understand fundamental processes. An example is the rutile TiO_2 (110) surface and its interaction with hydrogen. We show that despite the apparent simplicity many aspects are not fully understood. Thus, atomic hydrogen would interact with surface oxygen atoms forming hydroxyl groups; this is accompanied by a reduction of surface titanium sites. The coverage of 0.7 monolayer seems to be a thermodynamic limit. Diffusion of surface hydrogen into the bulk is a favourable process.

Second topic involves the supported catalyst $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$: this is a “complex” oxide because of its composition and conditions in heterogeneous catalysis. The final goal is to control the catalytic conditions allowing to obtain selective products. Modelling plays a key role due to the possibility of establishing structure-reactivity relationships. It has been shown that the interaction between the two oxides V_2O_5 and TiO_2 is favourable and leads to the formation of unique surface species; their nature strongly depends on the coverage. Interface oxygen atoms would be determining for reactivity. Alkali addition may affect catalytic activity and selectivity by acting on acid/base and redox surface properties.