LE CARBONE DE CONTAMINATION EST-IL TOUJOURS UNE BONNE REFERENCE POUR LA CALIBRATION DE L'ECHELLE EN ENERGIE SUR DES CATALYSEURS DE COMPOSITION TRES VARIABLE ANALYSES PAR XPS ?

M. Jacquemin[1], M.J. Genet[2,3], E.M. Gaigneaux[1], D.P. Debecker[1,*]
Université catholique de Louvain - Institut de la Matière condensée et des Nanosciences (IMCN), Louvain-la-Neuve, Belgique - [1]Division « Molecules, Solids and ReactiviTy » (MOST) ; [2] Division « Bio- and Soft Matter » (BSMA) ; [3] Surface characterisation platform (SUCH).
* damien.debecker@uclouvain.be

La calibration de l'échelle en énergie est une étape cruciale lors des analyses XPS. Dans le cas de solides divisés comme les catalyseurs hétérogènes, la composante **C**-(C-H) du pic C 1s du carbone de contamination est généralement utilisée. Cette méthodologie est évaluée sur des catalyseurs de Pd supporté sur silico-alumines.

Une série de silice-alumine dont le rapport Si/Al varie dans une large gamme a été préparée par co-précipitation [1]. Le dépôt du palladium sur ces supports a été réalisé par imprégnation humide suivie par une calcination à 500°C. Les analyses XPS ont été effectuées sur: (i) un spectromètre Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical - Manchester - UK) où les échantillons étaient au même potentiel que celui de l'appareil et (ii) un spectromètre SSI X-probe (Surface Science Instrument - USA) où les échantillons étaient isolés de la masse par l'utilisation d'un support d'échantillon en céramique. La chimisorption de CO a été utilisée pour estimer la taille des particules de Pd sur les catalyseurs ; celle-ci augmente avec la quantité de SiO_2 dans le support.

En fixant la composante **C**-(C,H) du carbone de contamination à une énergie de liaison de 284.8 eV, des déplacements progressifs des énergies de liaisons des pics Si 2p, Al 2p et O 1s vers de plus hautes énergies ont été constatés lorsque que le rapport Si/Al augmente. Ceci est valable pour les deux spectromètres, que les échantillons soient isolés ou reliés à la masse. L'origine de ces déplacements ne peut être expliquée par des différences de conditions d'analyse sur les deux spectromètres. Par conséquent, ces déplacements sont intrinsèques aux échantillons. Un effet de charge différentielle entre le carbone de contamination et le solide inorganique pourrait expliquer ces résultats. Cette charge différentielle évolue avec la composition chimique des échantillons ce qui induit ce shift progressif des pics Si 2p, Al 2p et O 1s. L'origine de cet effet de charge proviendrait du fait que le transfert d'électrons entre la couche de contamination et le support est meilleur lorsque la concentration en aluminium dans ce dernier augmente. L'effet de charge différentielle est donc plus marqué sur la silice pure.

Il est essentiel de tenir compte de ce phénomène dans l'analyse des résultats XPS et notamment dans la mesure de l'énergie de liaison du pic Pd $3d_{5/2}$. Si la composante **C**-(C,H) du carbone de contamination est utilisée comme référence de l'échelle d'énergie de liaison, la position du pic Pd $3d_{5/2}$ n'évolue pas en fonction de la taille des particules de palladium, contrairement à ce qui est mentionné dans la littérature [2]. Par contre, en utilisant pour référence un pic d'un élément qui n'est pas influencé par la composition chimique, ici le pic Si 2p fixé à une énergie de laision de 103.3 eV, la position du pic Pd $3d_{5/2}$ diminue linéairement, lorsque la taille des particules de palladium augmente.

[1] R.E. Sempels and P.G. Rouxhet, J. Colloid Interface Sci., 1976, **55**, p. 263-273.
[2] T. Wu *et al.*, Surf. Sci., 2009, 603, p. 2764-2770.