



HAL
open science

Détermination de la nature des différents espèces formées par adsorption d'oxygène ou de dioxyde de soufre à la surface de l'oxyde de nickel. Application à l'étude des mécanismes réactionnels dans les systèmes O₂/NiO et O₂/SO₂/NiO

Jean-Claude Le Thiesse

► **To cite this version:**

Jean-Claude Le Thiesse. Détermination de la nature des différents espèces formées par adsorption d'oxygène ou de dioxyde de soufre à la surface de l'oxyde de nickel. Application à l'étude des mécanismes réactionnels dans les systèmes O₂/NiO et O₂/SO₂/NiO. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1985. Français. NNT : . tel-00845763

HAL Id: tel-00845763

<https://theses.hal.science/tel-00845763>

Submitted on 17 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude LE THIESSE

DETERMINATION DE LA NATURE DES DIFFERENTES ESPECES FORMEES

PAR ADSORPTION D'OXYGENE OU DE DIOXYDE DE SOUFRE

A LA SURFACE DE L'OXYDE DE NICKEL

APPLICATION A L'ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS

DANS LES SYSTEMES O_2/NiO ET $O_2/SO_2/NiO$

Soutenue le 19 AVRIL 1985 devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur

J. BESSON

Président

Messieurs

L. BONNETAIN

R. LALAUZE

P. LAMY

J. ROUQUEROL

M. SOUSTELLE

S.J. TEICHNER

Examineurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude LE THIESSE

DETERMINATION DE LA NATURE DES DIFFERENTES ESPECES FORMEES

PAR ADSORPTION D'OXYGENE OU DE DIOXYDE DE SOUFRE

A LA SURFACE DE L'OXYDE DE NICKEL

APPLICATION A L'ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS

DANS LES SYSTEMES O_2/NiO ET $O_2/SO_2/NiO$

Soutenue le 19 AVRIL 1985 devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur

J. BESSON

Président

Messieurs

L. BONNETAIN

R. LALAUZE

P. LAMY

J. ROUQUEROL

M. SOUSTELLE

S.J. TEICHNER

Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET
MEDICALE DE GRENOBLE

Président de l'Université : M. TANCHE

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

(RANG A)

SAUF ENSEIGNANTS EN MEDECINE ET PHARMACIE

PROFESSEURS DE 1^{ère} CLASSE :

ARNAUD Paul	Chimie organique
ARVIEU Robert	Physique nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale C.N.R.S. (labo. de magnétisme)
BARJON Robert	Physique nucléaire I.S.N.
BARNOLD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René	Statistiques - Maths appliquées
BELORISKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude (Mr)	Mathématiques pures
BERNARD Alain	Mathématiques pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques pures
BILLET Jean	Géographie
BONNIER Jean-Marie	Chimie générale
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHIBON Pierre	Biologie animale
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques pures
CRABBE Pierre (détaché)	C.E.R.M.O.
CYROT Michel	Physique du solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude (Mr)	M.I.A.G. Mathématiques appliquées
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DUCRÔS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques pures
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GASTINEL Noël	Analyse numérique Mathématiques appliquées

.../...

GERBER Robert	Mathématiques pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
KAHANE André (détaché DAFCO)	Physique
KAHANE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
KUPTA Yvon	Mathématiques pures
LACAZE Albert	Thermodynamique
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires I.S.N.
LOUP Jean	Géographie
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAYNARD Roger	Physique du solide
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie (géologie)
NOZTERES Philippe	Spectrométrie - Physique
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (biologie végétale)
PAYAN Jean-Jacques (détaché)	Mathématiques pures
PEBAY PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRIAUX Jacques	Géologie
PERRIER Guy	Géophysique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
RICHARD Lucien	Biologie végétale
RINAUDO Marguerite	Chimie CERMAV
SENGEL Philippe	Biologie animale
SERGERAERT Francis	Mathématiques pures
SOUTIF Michel	Physique
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique nucléaire I.S.N.
VAN CUTSEN Bernard	Mathématiques appliquées
VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées
VIALON Pierre	Géologie

PROFESSEURS DE 2^{ème} CLASSE :

ADIBA Michel	Mathématiques pures
ARMAND Gilbert	Géographie
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique
BEGUIN Claude (Mr)	Chimie organique
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BOITET Christian	Mathématiques appliquées
BORNAREL Jean	Physique
BRUN Gilbert	Biologie
CASTAING Bernard	Physique
CHARDON Michel	Géographie
COHENADDAD Jean-Pierre	Physique
DENEUVILLE Alain	Physique

DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUFRESNOY Alain	Mathématiques pures
GASPARD François	Physique
GAUTRON René	Chimie
GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude (Mr)	Sciences nucléaires I.S.N.
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean-Paul	Biochimie
KERCKOVE Claude (Mr)	Géologie
LE BRETON Alain	Mathématiques appliquées
LONGUEUE Nicole	sciences nucléaires I.S.N.
LUCAS Robert	Physiques
LUNA Domingo	Mathématiques pures
MASCLE Georges	Géologie
NEMOZ Alain	Thermodynamique (CNRS - CRTBT)
OUDET Bruno	Mathématiques appliquées
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIN Claude (mr)	Sciences nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude (détaché)	Physique du solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean-Louis	Chimie organique
RAYNAUD Hervé	Mathématiques appliquées
ROBERT Gilles	Mathématiques pures
ROBERT Jean-Bernard	Chimie physique
ROSSI André	Physiologie végétale
SAKAROVITCH Michel	Mathématiques appliquées
SARROT REYNAUD Jean	Géologie
SAXOD Raymond	Biologie animale
SOUTIF Jeanne	Physique
SCHOOL Pierre-Claude	Mathématiques appliquées
STUTZ Pierre	Mécanique
SUBRA Robert	Chimie
VIDAL Michel	Chimie organique
VIVIAN Robert	Géographie

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président: Daniel BLOCH

Année universitaire 1983-1984

Vice-Présidents: René CARRE
Hervé CHERADAME
Jean-Pierre LONGEQUEUE

Professeur des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G	JOUBERT	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
BARIBAUD	Michel	E.N.S.E.R.G	JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G	LACOUME	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G	LATOMBE	Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G	LONGEQUEUE	Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G	LOUCHET	François	E.N.S.E.E.G
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G	MASSELOT	Christian	E.N.S.I.E.G
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G
BOUVARD	Maurice	E.N.S.H.G	MOREAU	René	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G
CAVAIGNAC	Jean-François	E.N.S.I.E.G	PARIAUD	Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G	PERRET	René	E.N.S.I.E.G
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G
CHERUY	Arlette	E.N.S.I.E.G	PIAU	Jean-Michel	E.N.S.H.G
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G
COUMES	André	E.N.S.E.R.G	RAMEAU	Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P
DURAND	Jean-louis	E.N.S.I.E.G	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G
FONLUPT	Jean	E.N.S.I.M.A.G	SABONNADIERE	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G	SAUCIER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G
GAUBERT	Claude	E.N.S.I.E.G	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G	SOHM	Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G	SOUQUET	Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
JALINIER	Jean-Michel	E.N.S.I.E.G	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G	ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G

Professeurs Associés

BLACKWELDER	Ronald	E.N.S.H.G	PURDY	Gary	E.N.S.E.E.G
HAYASHI	Hirashi	E.N.S.I.E.G			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Chercheurs du C.N.R.S

FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	GUELIN	Pierre	Maître de recherche
JORRAND	Philippe	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de recherche	JOD	Jean-Charles	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
BINDER	Gilbert	Maître de recherche	LASJAUNIAS	Jean-Claude	Maître de recherche
BORNARD	Guy	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
CARRE	René	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	PIAU	Monique	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean-Louis	Maître de recherche
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	THOLENCE	Jean-Louis	Maître de recherche
GIGNOUX	Damien	Maître de recherche	VERDILLON	André	Maître de recherche
GIVORD	Dominique	Maître de recherche	SUERY	Michel	Maître de recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche
(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT	Colette	DIARD	Jean Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette
BERNARD	Claude	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	RAVAINE	Denis
BONNET	Roland	FOSTER	Panayotis	SAINFORT	(CENG)
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SIMON	Jean Paul
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves (CENG)	TOUZAIN	Philippe
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	URBAIN	Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODEILLO).

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD	Michel	CHEHIKIAN	Alain	HERAULT	Jeany
BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean Marc	MONLLOR	Christian
CHOVET	Alain				

E.N.S.I.E.G.

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G.

ALEMANY	Antoine	MICHEL	Jean Marie	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	OBLED	Charles	VAUCLIN	Michel
DARVE	Félix			WACK	Bernard

E.N.S.I.M.A.G.

BERT	Didier	COURTOIS	Bernard	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	DELLA DORA	Jean	SIFAKIS	Joseph
COURTIN	Jacques				

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL Robert

C.E.N.G.

CADET	Jean	JOUVE	Hubert (LETI)	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe (LETI)	NICOLAU	Yvan (LETI)	PEUZIN	Jean Claude (LETI)
DELHAYE	Jean Marc (STT)	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel (LETI)			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE	R.A.B.			PAULEAU	Yves

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT C.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
M ^{lle} FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
PLA	Jean Marie	Mathématiques
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. COURNIL	Michel	Chimie
DRIVER	Julian	Métallurgie
MAGNIN	Thierry	Métallurgie
THOMAS	Gérard	Chimie

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------

Ce mémoire apporte une conclusion à quatre années de recherches effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, dans le département de Chimie-Physique des Processus Industriels.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à :

Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, directeur de ce département, qui m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a toujours permis de conduire ces recherches dans les meilleures conditions.

Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER et Monsieur J. ROUQUEROL, Maître de Recherches, qui ont accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de thèse.

Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur le Professeur L. BONNETAIN et Monsieur P. LAMY, Chef du Service de Chimie Physique au Centre de Recherches RHONE-POULENC à Décines, dont la présence parmi les membres du jury témoigne de l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur R. LALAUZE, Maître de Recherches, qui a parfaitement su guider mes travaux tout en me laissant le libre choix de leur orientation. Qu'il soit persuadé que j'ai beaucoup apprécié son expérience, ses conseils et ses critiques qui m'ont été des plus précieux pour l'accomplissement de cette recherche et la rédaction de ce mémoire.

En fait, je ne saurais me satisfaire de quelques lignes pour exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont fait profiter tout au long de ce travail de leur compétence scientifique et technique, qui ont collaboré efficacement à la réalisation de ce mémoire et, plus simplement, qui m'ont entouré de leur sympathique bonne humeur. J'espère qu'elles ont trouvé, et qu'elles trouveront encore, en mon amitié un témoignage sincère de ma reconnaissance.

SOMMAIRE

Chapitre I

GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE CHIMISORPTION

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ADSORPTION DE L'OXYGENE

	Page
I - <u>THEORIE ELECTRONIQUE GLOBALE DE LA CHIMISORPTION ET DE LA CATALYSE</u>	5
II - <u>LES INTERACTIONS LOCALISEES</u>	14
III - <u>LES INTERACTIONS OXYGENE - OXYDES METALLIQUES</u>	19
A) <u>Les états d'ionisation de l'oxygène adsorbé</u>	22
1) <u>L'oxygène moléculaire neutre O₂</u>	23
2) <u>L'ion O₂⁻</u>	23
3) <u>L'ion O₂⁼</u>	25
4) <u>L'ion O⁻</u>	25
5) <u>L'ion O₃⁻</u>	26
6) <u>L'ion O₄⁻</u>	27
7) <u>Les espèces O_nⁿ⁻</u>	27
8) <u>L'ion O⁼</u>	27
B) <u>Mobilité de l'oxygène adsorbé</u>	28
C) <u>Paramètres modifiant les interactions oxygène-oxyde métallique</u>	30
D) <u>Les méthodes expérimentales d'étude de l'adsorption de l'oxygène</u>	33
1) <u>La R.P.E.</u>	33

2) <u>La volumétrie</u>	34
3) <u>Les méthodes d'analyse chimique</u>	34
4) <u>La mesure du potentiel de contact</u>	36
5) <u>L'E.S.C.A.</u>	36
6) <u>Les méthodes thermiques</u>	36

Chapitre II

METHODE EXPERIMENTALE ET APPAREILLAGE

I - <u>CONTROLE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE</u>	43
II - <u>MICROCALORIMETRE TIAN ET CALVET</u>	44
A) <u>Principe</u>	44
B) <u>Montage</u>	45
C) <u>Etalonnage du microcalorimètre</u>	46
III - <u>SPECTROMETRE DE MASSE A FILTRE QUADRIPOLAIRE</u>	50
A) <u>La source ionique</u>	53
B) <u>Le filtre de séparation des ions</u>	54
C) <u>Détecteurs d'ions</u>	62
D) <u>Etalonnage</u>	63

Chapitre III

ETUDE PAR THERMODESORPTION DES INTERACTIONS

OXYGENE - OXYDE DE NICKEL

I - <u>L'OXYDE DE NICKEL</u>	69
------------------------------	----

A) <u>Brefs rappels</u>	69
B) <u>Préparation des échantillons</u>	70
1) <u>NiO commercial</u>	70
2) <u>NiO synthétisé au laboratoire</u>	71
a) <i>Décomposition de l'hydroxyde de nickel</i>	71
b) <i>Décomposition de l'oxalate de nickel</i>	72
II - <u>THERMODESORPTION DE L'OXYGENE ADSORBE SUR NiO</u>	74
A) <u>Procédure expérimentale</u>	74
B) <u>Influence de la température d'adsorption T_A</u>	76
1) <u>$T_A = 250^\circ\text{C}$</u>	76
2) <u>$T_A = 400^\circ\text{C}$</u>	76
3) <u>$T_A = 500^\circ\text{C}$</u>	78
4) <u>$T_A = 750^\circ\text{C}$</u>	78
C) <u>Influence du temps d'adsorption</u>	78
1) <u>$T_A = 250^\circ\text{C}$</u>	78
2) <u>$T_A = 400^\circ\text{C}$</u>	81
3) <u>$T_A = 500^\circ\text{C}$</u>	81
D) <u>Influence de la température de dégazage</u>	84
E) <u>Approche calorimétrique</u>	87
1) <u>$T = 500^\circ\text{C}$</u>	87
2) <u>$T = 750^\circ\text{C}$</u>	87
F) <u>Influence du mode de préparation de l'échantillon</u>	90
G) <u>Quantification des résultats</u>	90
H) <u>Conclusion</u>	94

Chapitre IV

INTERPRETATION DES SPECTRES DE THERMODESORPTION

CINETIQUES D'ADSORPTION DES DIFFERENTES ESPECES OXYGENEES

I - <u>ASPECT THEORIQUE DE LA THERMODESORPTION</u>	97
A) <u>Expression de la vitesse de désorption</u>	97
B) <u>Détermination des paramètres K_d, E_d et n</u>	103
1) <u>Methodes basées sur les calculs de Redhead</u>	103
2) <u>Méthode graphique</u>	108
3) <u>Calcul informatique</u>	110
C) <u>Remarque sur l'entropie d'activation de désorption</u>	112
D) <u>Conclusion</u>	114
II - <u>METHODE EMPIRIQUE DE DESSOMMATION DES SPECTRES</u>	115
III - <u>CINETIQUES D'APPARITION DES DIFFERENTES ESPECES OXYGENEES</u>	119
A) <u>Résultats expérimentaux</u>	119
B) <u>Approche calorimétrique</u>	129
IV - <u>MODELISATION DE L'ADSORPTION SIMULTANEE DE PLUSIEURS ESPECES</u>	131
A) <u>Schéma séquentiel</u>	132
B) <u>Schéma parallèle</u>	144
C) <u>Discussion</u>	153
V - <u>CONCLUSION</u>	155

Chapitre V

ETUDE DES INTERACTIONS DIOXYDE DE SOUFRE - OXYDE DE NICKEL

ROLE DE L'OXYGENE ADSORBE

I - <u>ADSORPTION DE SO₂ PUR SUR NiO EXEMPT D'OXYGENE ADSORBE</u>	163
A) <u>Résultats calorimétriques et thermogravimétriques</u>	163
B) <u>Analyse par thermodésorption des espèces soufrées adsorbées</u>	164
II - <u>ADSORPTION DE SO₂ PUR SUR DES ECHANTILLONS PORTEURS D'OXYGENE PREADSORBE</u>	168
A) <u>Etude microcalorimétrique en isotherme à 250°C</u>	169
B) <u>Analyse par thermodésorption des espèces adsorbées</u>	172
C) <u>Thermogravimétrie</u>	175
III - <u>REACTIVITE DE SO₂ SUR NiO EN PRESENCE DE O₂ GAZEUX</u>	176
IV - <u>CONCLUSIONS</u>	181

CONCLUSION GENERALE

Annexe I

CALCUL DE LA CONCENTRATION (X)_M

<u>Pour une désorption du premier ordre</u>	189
<u>Pour une désorption du second ordre</u>	189

Annexe II

SIMULATIONS DE SPECTRES DE THERMODESORPTION

INFLUENCE DES PARAMETRES K_d , E_d , n , (X)

I - <u>LES PARAMETRES E_d ET K_d SONT SUPPOSES RESTER CONSTANTS</u>	193
(Hypotèses de Redhead)	
A) <u>Désorption du premier ordre</u>	193
1) <u>Influence du pas de calcul dS</u>	193
2) <u>Influence de la valeur de l'énergie d'activation</u>	193
3) <u>Influence de la valeur du facteur de fréquence</u>	194
4) <u>Influence de la concentration initiale en espèces adsorbées</u>	194
B) <u>Désorption du second ordre</u>	195
II - <u>K_d ET E_d SONT FONCTIONS DE (X)</u>	197
A) <u>$E_d = f (X)$</u>	197
B) <u>$K_d = f (X)$</u>	202
III - <u>CONCLUSIONS</u>	203

BIBLIOGRAPHIE

La chimisorption d'espèces gazeuses à la surface d'un solide s'accompagne d'un transfert électronique entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'étude des variations des propriétés électriques de solides semi-conducteurs en présence de gaz a permis d'envisager l'exploitation de ce phénomène pour mettre au point des " capteurs solides à gaz ". Le semi-conducteur joue ici le rôle d'un transducteur extrêmement simple en transformant directement l'information " pression partielle du gaz X " en un signal électrique. La réalisation de tels détecteurs présente donc un grand intérêt industriel soit pour déceler la présence de gaz polluants dans l'atmosphère et déclencher une alarme, soit pour contrôler la composition de la phase gazeuse au sein d'un réacteur et automatiser la régulation de celui-ci.

Les oxydes des métaux de transition se sont révélés être parmi les matériaux les mieux adaptés pour la confection de ces capteurs. Le caractère semi-conducteur des oxydes métalliques est dû à l'existence de défauts ponctuels dans le réseau cristallin. Très souvent, les défauts majoritaires résultent d'un écart à la stoechiométrie et ils vont déterminer le type du semi-conducteur :

- type n, s'il y a un excès de métal,
- type p, si l'oxygène est excédentaire.

L'adsorption d'une molécule électrophile s'accompagne d'un transfert électronique du solide vers le gaz, d'où une diminution de la concentration en électrons libres au sein de l'adsorbant. Cela va se traduire par une décroissance de la conductivité électrique d'un semi-conducteur n et par une augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur p.

Ainsi décrit, le principe de fonctionnement des capteurs solides à gaz

peut apparaître extrêmement simple. En fait, il met en jeu de nombreux phénomènes qui se décomposent schématiquement en trois étapes :

- 1) Adsorption des molécules gazeuses et éventuellement, réactions entre les différentes espèces adsorbées à la surface de l'oxyde.
- 2) Modification de la répartition des électrons sur les niveaux énergétiques du solide pour tenir compte de ces nouveaux états de surface que constituent les espèces adsorbées.
- 3) Modification de la conductivité électrique de l'oxyde en fonction de cette nouvelle répartition électronique.

La mise au point des capteurs solides à gaz impose donc la compréhension et la maîtrise de nombreux phénomènes. En parallèle avec la réalisation pratique de ces détecteurs, des études plus théoriques sont conduites au laboratoire afin d'essayer de comprendre tous les mécanismes mis en jeu et pouvoir ainsi améliorer la sensibilité et la sélectivité de nos capteurs.

L'oxyde de nickel est un des oxydes utilisés pour la confection des détecteurs (1). Les mécanismes de la conduction électrique de cet oxyde ont déjà fait l'objet d'une thèse (2) et nous nous proposons ici de poursuivre cette étude en nous intéressant plus particulièrement cette fois, à l'interface gaz-solide, aux phénomènes d'adsorption et aux réactions de surface.

Les phénomènes d'adsorption sont tributaires de nombreux paramètres tels que la température de travail ou la biographie de l'échantillon. De plus, dans la quasi-totalité des applications, les capteurs solides sont destinés à travailler dans un mélange gazeux dont la composition peut devenir alors un paramètre important : la présence d'oxygène en particulier peut modifier les propriétés et les réponses du capteur. En effet, l'oxygène joue un rôle privilégié vis-à-vis des oxydes métalliques puisqu'il peut intervenir à deux niveaux. D'une part, par incorporation dans le réseau cristallin, il modifie la stoechiométrie de l'oxyde et d'autre part, il s'adsorbe sous différentes formes à la surface. Certaines de ces espèces oxygénées chimisorbées peuvent ensuite avoir un effet promoteur ou inhibiteur pour l'adsorption des autres gaz mais, dans certains cas, peuvent aussi donner lieu à des réactions d'oxydation. A ce propos, il est intéressant de noter que les oxydes métalliques sont très souvent utilisés comme catalyseurs pour les réactions d'oxydation. De telles réactions de surface vont modifier la nature des espèces adsorbées et par conséquent, les phénomènes électroniques induits dans le solide par l'adsorption d'un gaz pourront être totalement différents selon qu'il réagira ou non avec l'oxygène

adsorbé. Il est donc important de connaître le mécanisme de ces réactions catalytiques et, bien que nous n'ayons pas abordé le sujet avec la même optique, nous avons rencontré des problèmes qui recourent les préoccupations majeures des spécialistes de la catalyse hétérogène : nature des sites d'adsorption, nature des intermédiaires de réaction, sélectivité, compétitivité, ... Ainsi nous avons remarqué au Laboratoire que le dioxyde de soufre qui possède une solide réputation de poison pour les réactions catalytiques, modifie considérablement les propriétés électriques des oxydes (3). Nous avons donc été amenés à comparer nos résultats aux concepts et aux principaux modèles proposés en catalyse hétérogène.

Toutes ces observations ont motivé ce travail dans lequel nous nous sommes intéressés aux interactions entre l'oxyde de nickel, l'oxygène et le dioxyde de soufre. Nous avons plus spécialement mis l'accent sur la diversité des espèces oxygénées adsorbées en les caractérisant par leur énergie de liaison avec le solide. Nous avons cherché à préciser les conditions d'existence de ces espèces en fonction du prétraitement de l'échantillon et de la température d'adsorption. Enfin nous avons essayé de comprendre comment la présence d'oxygène adsorbé pouvait modifier le comportement de NiO vis-à-vis de SO₂.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE CHIMISORPTION

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ADSORPTION DE L'OXYGENE

Les interactions entre les gaz et les solides semi-conducteurs ont fait l'objet de nombreuses études et modélisations. Il existe essentiellement deux approches théoriques :

- 1) La première, connue sous le nom de " Théorie Electronique Globale de la Chimisorption et de la Catalyse " suppose que *la totalité du solide est impliquée dans les phénomènes d'adsorption.*
- 2) La seconde considère au contraire que *les interactions adsorbant-adsorbé restent limitées à certains " défauts " de la surface qui constituent des sites d'adsorption privilégiés.*

Ces deux approches semblent donc fondamentalement opposées mais nous préférons les considérer comme complémentaires. Dans un premier temps, nous allons rappeler brièvement les principes de base de la théorie électronique globale puis ceux de la théorie des interactions localisées en les illustrant de quelques références bibliographiques. Nous accorderons ensuite une place prépondérante au cas particulier de la chimisorption de l'oxygène. Nous recenserons les différentes espèces d'oxygène adsorbées sur les oxydes métalliques en précisant leur degré d'ionisation, leur activité catalytique et leurs conditions d'existence. Enfin, nous présenterons les méthodes expérimentales habituellement utilisées pour mettre en évidence ces différentes espèces oxygénées.

I - THEORIE ELECTRONIQUE GLOBALE DE LA CHIMISORPTION ET DE LA CATALYSE

La théorie électronique globale de la chimisorption a été développée dans les années 1950 par des scientifiques soviétiques et notamment par Wolkenstein (4,5) qui a repris et complété les premiers travaux d'Aigrain et

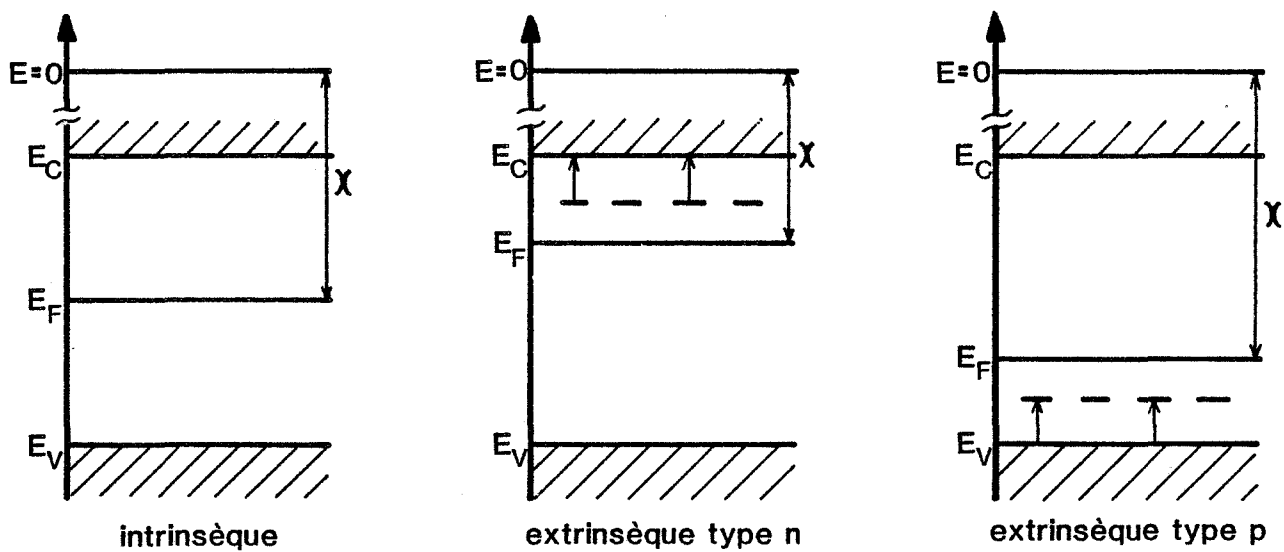


Figure 1 - Diagramme de bandes des semi-conducteurs

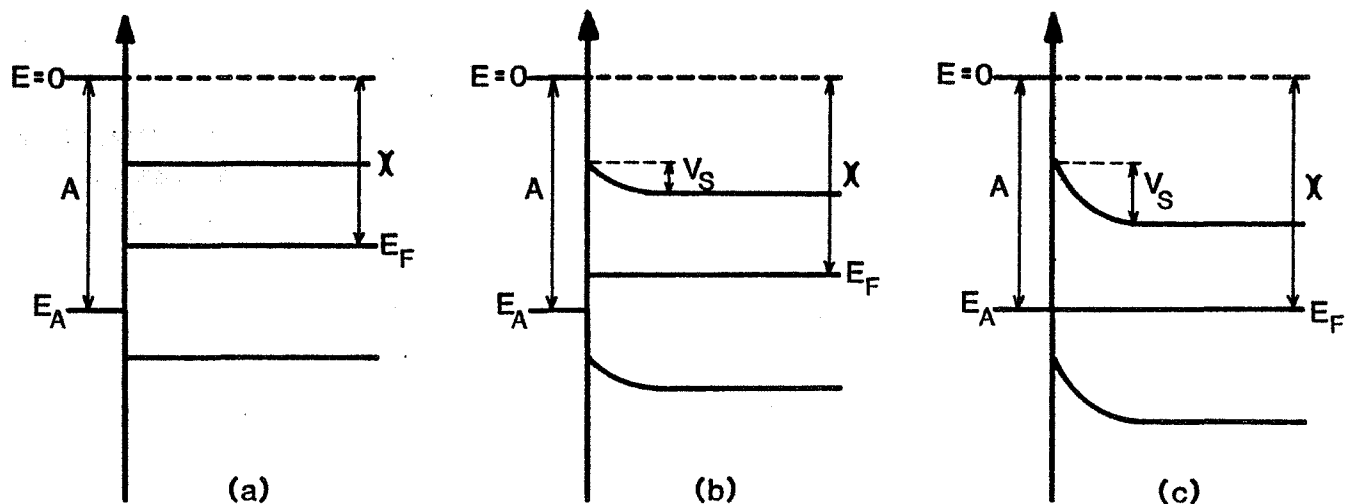


Figure 2 - Evolution du diagramme de bandes d'un semi-conducteur pendant l'adsorption d'une molécule acceptrice d'électrons

Dugas (6), de Weisz (7), d'Hauffe et Engell (8) consacrés aux transferts électroniques existant entre le solide et les états de surface. Cette théorie vise à établir une corrélation entre les propriétés catalytiques d'un semi-conducteur et sa structure électronique, elle découle donc directement de la théorie des bandes d'énergie. Les particules adsorbées sont considérées ici comme des défauts de structure, ionisables et éventuellement mobiles à la surface, *mais faisant partie intégrante du solide*. L'ensemble " particule adsorbée - réseau cristallin " est traité comme un *système quantique unique* auquel s'appliquent les lois de distribution des électrons sur les différents niveaux énergétiques.

Dans une thèse récemment soutenue au Laboratoire par Couput (9), toutes les notions relatives à cette théorie (bandes d'énergie, niveau de Fermi, états de surface, travail de sortie des électrons, ...) ont été largement développées. C'est pourquoi, nous nous contenterons de rappeler brièvement les principaux résultats applicables aux phénomènes de chimisorption et de catalyse.

La représentation classique du diagramme de bandes des semi-conducteurs intrinsèque, extrinsèque de type n et extrinsèque de type p, est donnée sur la figure 1. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi noté E_F se trouve au milieu de la bande interdite ou gap. L'existence d'impuretés dans le réseau cristallin crée des niveaux énergétiques extrinsèques susceptibles de céder des électrons à la bande de conduction E_C (semi-conducteur de type n) ou de piéger des électrons en provenance de la bande de valence E_V (semi-conducteur de type p). Il en résulte une modification de la position du niveau de Fermi et donc du travail de sortie χ des électrons. Ces impuretés peuvent être des atomes étrangers incorporés au réseau mais aussi, et c'est souvent le cas des oxydes métalliques, des défauts stoechiométriques tels que des atomes propres au matériau glissés en position interstitielle ou des lacunes du réseau.

L'adsorption de molécules gazeuses vient créer de nouveaux niveaux énergétiques à la surface du semi-conducteur, il y a alors un transfert électronique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Le sens de ce transfert dépend de la position relative des nouveaux états de surface par rapport au niveau de Fermi.

Nous avons représenté sur la figure 2, l'adsorption d'espèces électro-

philes X, d'affinité électronique A, sur un semi-conducteur sans préjuger du type n ou p de celui-ci :

- a) Une première particule X vient s'adsorber à la surface du solide. Si le niveau accepteur E_A ainsi créé se trouve " sous " le niveau de Fermi, un électron est transféré du matériau vers l'adsorbat qui s'ionise en X^- .
- b) Au fur et à mesure que l'adsorption se poursuit, la surface se charge négativement par accumulation d'espèces X^- . Il apparaît alors une barrière de potentiel V_S au voisinage de la surface qui, dans le cas choisi ici, augmente l'énergie nécessaire pour extraire un nouvel électron du solide. Ce phénomène est représenté dans le diagramme de bandes par un déplacement du niveau de Fermi et par une courbure des bandes de valence et de conduction.
- c) L'équilibre de chimisorption est atteint lorsque le potentiel électrochimique des électrons liés aux états de surface est égal à celui des électrons du réseau. En d'autres termes, le niveau de Fermi est commun entre la surface et l'intérieur du solide.

Un modèle similaire peut être développé dans le cas de l'adsorption d'une espèce donneuse d'électrons. Pour cela, il faut que le potentiel d'ionisation I de la particule adsorbée soit inférieur au travail de sortie du solide. Le transfert électronique se fait alors de l'adsorbat vers le semi-conducteur, ce qui a pour conséquence de " remonter " progressivement le niveau de Fermi jusqu'à ce que $\chi = I$ et que l'équilibre de chimisorption soit atteint.

La quantité de molécules adsorbées à l'équilibre, N_∞ , dépend de la loi de variation de la barrière de potentiel V_S avec la concentration en espèces adsorbées N . Deux cas peuvent se présenter :

1er cas : Le transfert électronique affecte peu la position du niveau de Fermi, c'est-à-dire que l'apport (ou le retrait) d'électrons au semi-conducteur se fait sur des niveaux énergétiques où il ne modifie que très peu la concentration électronique préexistante. Ceci est en particulier le cas si les électrons transférés de l'adsorbat sont localisés dans la bande de conduction déjà partiellement remplie d'un semi-conducteur de type n, ou si les électrons arrachés au solide proviennent de la bande de valence d'un semi-conducteur de type p.

Nous sommes alors dans le cas d'une faible courbure de bandes qui se traduit par une loi :

$$V_S = \alpha N \quad (\text{barrière de Mott})$$

Pour que l'équilibre de chimisorption soit atteint, il faut nécessairement avoir :

$$V_S = A - \chi_0$$

où χ_0 est le travail de sortie des électrons avant le début de l'adsorption.

$$\text{D'où : } N_\infty = \frac{A - \chi_0}{\alpha}$$

Une faible valeur du coefficient α autorise donc l'adsorption d'une importante quantité de molécules gazeuses et la formation d'une monocouche est possible.

2ème cas : L'adsorption déplace facilement le niveau de Fermi, c'est-à-dire que le transfert électronique modifie considérablement la concentration en électrons sur certains niveaux énergétiques du semi-conducteur. Ceci est notamment le cas lorsque les électrons échangés entre l'adsorbat et l'adsorbant proviennent (ou se piègent sur) des niveaux extrinsèques. Il faut cependant remarquer que ce type de transfert se fait par l'intermédiaire des bandes de valence ou de conduction, il n'impose donc pas de " contact direct " entre le défaut extrinsèque donneur (ou accepteur) et la particule adsorbée : ils peuvent être séparés de plusieurs centaines de distances interatomiques.

Nous sommes ici dans le cas d'une forte courbure de bandes et les lois de variation de la barrière de potentiel V_S avec le nombre de particules adsorbées N sont beaucoup plus complexes (9). Nous soulignerons simplement l'importance primordiale de la concentration en niveaux extrinsèques au voisinage de la surface ; plus cette concentration sera faible, plus le niveau de Fermi se déplacera rapidement au cours de l'adsorption et plus le nombre de particules adsorbées à l'équilibre sera faible : seulement une fraction de monocouche. Ce phénomène est appelé " Théorie de la Couche Limite ".

La théorie électronique globale de la chimisorption permet de rendre compte d'un certain nombre de phénomènes expérimentaux tels que la décroissance rapide de la chaleur différentielle d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement, phénomène qui a été notamment observé dans le cas des interactions oxygène-oxydes métalliques. En reprenant la figure 2, nous constatons en effet que l'énergie libérée lors de la chimisorption d'une molécule gazeuse est égale à la différence $A - \chi$ à l'instant précis où cette molécule vient se fixer sur la surface. Du fait du déplacement progressif du niveau de Fermi, cette énergie décroît régulièrement au cours de l'adsorption et devient nulle lorsque l'équilibre est atteint ($A = \chi$).

Cette théorie repose sur la notion fondamentale du niveau de Fermi, aussi prévoit-elle que tous les paramètres susceptibles de modifier la répartition des électrons dans le diagramme de bandes d'un semi-conducteur vont également modifier ses capacités d'adsorption et son activité catalytique. En ne retenant que les principaux exemples, citons :

- la température qui favorise l'ionisation des niveaux extrinsèques,
- le dopage qui crée de nouveaux niveaux énergétiques,
- l'irradiation qui modifie les concentrations en électrons et en trous au voisinage de la surface et peut créer de nouveaux centres donneurs favorisant l'adsorption (10,11).

En règle générale, tous les facteurs qui " abaissent " le niveau de Fermi contrarient la chimisorption des molécules acceptrices et favorisent celle des molécules donneuses d'électrons. Inversement, tous les facteurs qui " relèvent " le niveau de Fermi favorisent la chimisorption des molécules acceptrices et contrarient celle des molécules donneuses. Ce phénomène permet notamment d'expliquer les mécanismes d'empoisonnement (ou de promoteur) liés à la présence d'impuretés. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce terme d'impuretés englobe les atomes étrangers, les défauts stoechiométriques mais aussi les états de surface créés par des particules chimisorbées telles que les groupements hydroxyles (12). Ce dernier point est particulièrement important car il met en évidence l'influence de la composition de la phase gazeuse lors de certaines réactions catalytiques : des gaz qui ne participent pas directement à la réaction peuvent néanmoins modifier les propriétés du catalyseur et de ce fait, orienter la réaction vers des produits " indésirables ". Dans l'optique des capteurs solides à gaz, ceci pose le problème de la reconnaissance du gaz recherché quelle que soit l'atmosphère environnante.

Il convient d'ailleurs de remarquer que le caractère donneur (ou accepteur) d'une molécule gazeuse ne peut être défini que par rapport à l'adsorbant considéré puisque ce caractère dépend de la position relative des états de surface résultants de l'adsorption et du niveau de Fermi du semi-conducteur. Certaines molécules très électrophiles comme l'oxygène se comporteront pratiquement toujours comme des accepteurs mais d'autres molécules pourront présenter soit l'un soit l'autre et parfois même les deux caractères simultanément. Pour illustrer ces propos, citons l'exemple d'un alcool ROH qui peut s'adsorber sous forme R^+ après rupture de la liaison R-OH ou sous forme RO^- après rupture de la liaison RO-H. Les quantités relatives d'espèces chargées positivement et négativement sont alors fonctions de la probabilité de saut d'un électron respectivement de la molécule M vers le solide pour donner M^+ et du solide vers la molécule M pour donner M^- . La probabilité de présence d'un électron sur un niveau d'énergie E est donnée par la formule de Fermi - Dirac :

$$p = 1 / \left(1 + \exp \left(\frac{E - E_F}{kT} \right) \right)$$

où T représente la température absolue et k est la constante de Boltzmann.

En reprenant les notations précédentes, les probabilités d'obtenir une molécule adsorbée sous forme M^+ et sous forme M^- s'écrivent respectivement :

$$p^+ = 1 / \left(1 + \exp \left(\frac{I - X}{kT} \right) \right)$$

$$p^- = 1 / \left(1 + \exp \left(\frac{X - A}{kT} \right) \right)$$

Six cas de figure sont possibles suivant les positions relatives du niveau de Fermi E_F , du niveau donneur E_D correspondant à la formation de M^+ et du niveau accepteur E_A correspondant à M^- (figure 3).

Cas a : $I > X > A$:

Aucun transfert électronique n'est possible, il n'y a pas chimisorption.

Cas b : $X > I > A$:

Le transfert n'est possible que dans le sens adsorbant → adsorbé, la molécule gazeuse a un comportement purement donneur : seul M^+ est formé.

Cas c : $I > A > X$:

Le transfert ne peut avoir lieu que du solide vers l'adsorbat, la molécule gazeuse est acceptrice : seul M^- est formé.

Les trois cas suivants présentent beaucoup plus d'intérêt.

Cas d : $A > X > I$:

Le transfert électronique est possible dans les deux sens. La formation d'espèces M^+ a tendance à remonter le niveau de Fermi ce qui favorise la formation d'espèces M^- . Inversement, la formation de M^- abaisse le niveau de Fermi et à son tour favorise l'apparition des espèces M^+ . Les deux espèces seront donc créées en grande quantité à la surface du semi-conducteur.

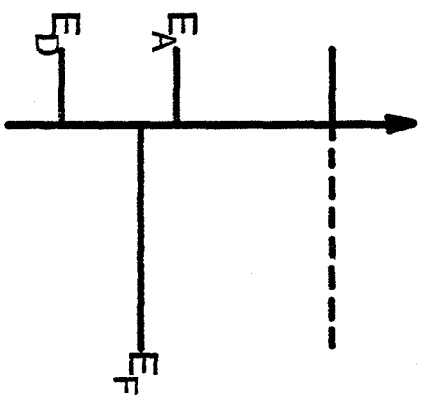
Cas e : $X > A > I$:

Au début de l'adsorption, le transfert électronique n'a lieu que de l'adsorbat vers le solide mais, au fur et à mesure que les espèces M^+ s'accumulent à la surface, le niveau de Fermi remonte progressivement et si X devient inférieur à A , la formation des espèces M^- devient alors possible.

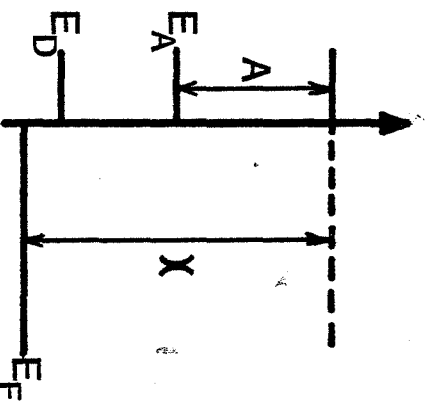
Cas f : $A > I > X$:

Au début de l'adsorption, le transfert électronique n'est possible que du solide vers l'adsorbat mais, comme dans le cas précédent, il n'est pas exclu que l'accumulation des espèces M^- à la surface du semi-conducteur déplace suffisamment le niveau de Fermi pour permettre l'apparition des espèces M^+ .

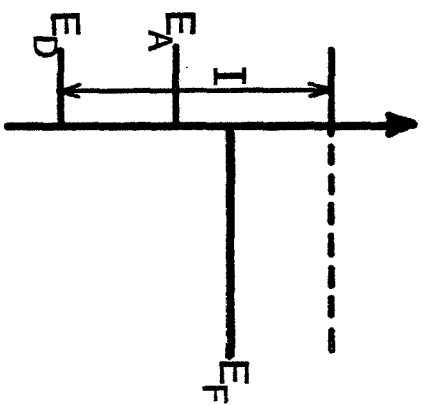
La compréhension de ces mécanismes de chimisorption est fondamentale pour espérer maîtriser les réactions de catalyse hétérogène. En effet, les espèces adsorbées M^- et M^+ ne connaîtront certainement pas la même évolution et elles conduiront donc à la formation de produits différents. Ainsi, pour reprendre l'exemple simple de l'adsorption dissociative d'un alcool ROH, l'espèce R^+ conduira à la formation d'un alcène et l'espèce RO^- à celle d'un aldéhyde ou d'une cétone. Nous retrouvons ici le problème capital de la sélectivité



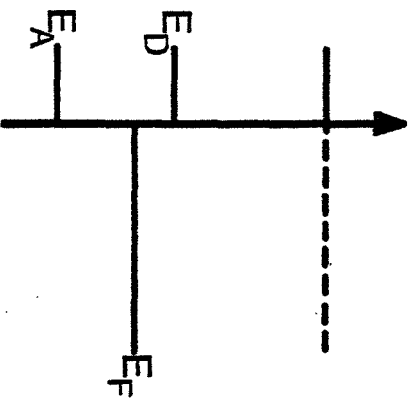
(a)



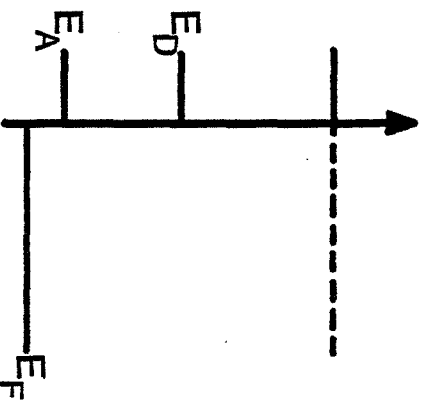
(b)



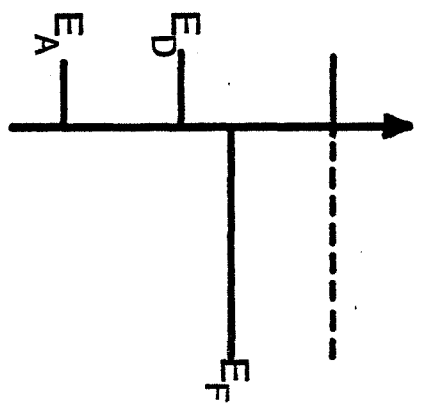
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 3

d'un catalyseur et les cas e et f illustrent parfaitement l'intérêt que présente le " blocage " du niveau de Fermi par dopage : en augmentant la concentration des niveaux extrinsèques, on " stabilise " le niveau de Fermi afin qu'il ne se déplace pas au cours de l'adsorption (cas d'une faible courbure de bandes).

A travers ces quelques exemples, la théorie électronique globale se révèle être une approche très intéressante des phénomènes de chimisorption car elle permet de comprendre le rôle de certains paramètres sur les propriétés des semi-conducteurs en présence d'une phase gazeuse. Cette théorie présente cependant un défaut : elle suppose la surface du solide parfaitement homogène et la charge électrique superficielle uniformément répartie, ce qui est évidemment loin d'être le cas d'une surface réelle. Le problème consiste donc à étendre la théorie électronique globale aux surfaces hétérogènes. Une première approche a été tentée dans le cas où l'hétérogénéité résulte de la distribution irrégulière d'un seul défaut superficiel (4). Il est par contre très difficile de prendre en compte la diversité des défauts pouvant exister sur une surface réelle : atomes étrangers, particules adsorbées avec différents degrés d'ionisation, états de Tamm qui sont attribués aux déformations locales du réseau, états de Shockley qui sont dus aux liaisons insaturées en surface, ... En fait, si la densité de ces états superficiels est suffisante, la surface devient " quasi-isolée ", c'est-à-dire que la position du niveau de Fermi de surface est indépendante des propriétés électroniques du solide. On ne peut plus alors traiter l'ensemble " particule adsorbée - réseau cristallin " comme un système quantique unique et on admet que les interactions " adsorbat - adsorbant " restent localisées à certains défauts de la surface : c'est la théorie des interactions localisées.

II - LES INTERACTIONS LOCALISEES (13,14,15)

La surface du solide est considérée ici comme la juxtaposition d'une multitude de " défauts " parfaitement indépendants ; nous dirons qu'il existe une distribution discrète de minimums d'énergie potentielle à la surface. Dans ce cas, les liaisons adsorbat - adsorbant ne font plus appel aux électrons et aux trous libres du réseau cristallin et les interactions restent localisées aux défauts de la surface : les sites d'adsorption. Tous les phé-

nomènes qui étaient interprétés en termes de niveaux énergétiques et de répartition des électrons dans la théorie électronique globale vont être transcrits ici en termes d'activité des sites d'adsorption.

Signalons dès à présent qu'il convient de ne pas confondre les notions d'interactions localisées et d'adsorption localisée. Le premier terme traduit le fait que les molécules gazeuses s'adsorbent sur des sites privilégiés sans qu'il y ait de contribution globale du solide alors que le second terme se rapporte à la mobilité des molécules adsorbées à la surface. Si la concentration des sites est suffisante, une particule adsorbée pourra se déplacer d'un site à un autre, nous serons alors dans le cas d'une adsorption délocalisée bien que les interactions soient localisées.

Chaque site d'adsorption est caractérisé par sa nature chimique : cations ou anions du réseau, lacunes, atomes étrangers, molécules chimisorbées, mais aussi par son environnement immédiat qui détermine son degré d'ionisation, sa coordinance, son accessibilité géométrique. Comme le montre le schéma de la figure 4, les déformations superficielles du réseau multiplient considérablement le nombre de configurations possibles.

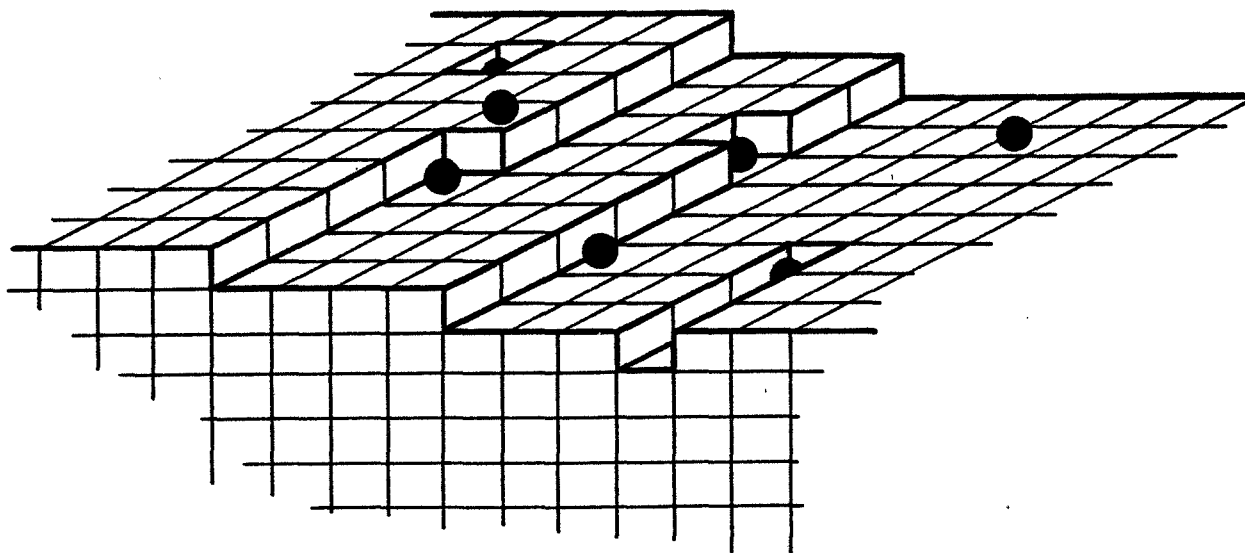


Figure 4 - Défauts de surface et sites d'adsorption

Tous ces facteurs contribuent à donner une réactivité spécifique à chaque type de sites d'adsorption, d'où l'hétérogénéité de la surface. Par conséquent, il existe autant de types d'interactions gaz - solide qu'il existe de sites d'adsorption, on peut cependant les regrouper en grandes catégories (16) :

- Les liaisons covalentes où la particule adsorbée et le site d'adsorption apportent chacun un électron pour former une orbitale hybride. Ce type de liaison est rare avec les solides fortement ioniques.
- Les liaisons de type acide - base de Lewis où l'un des partenaires possède une orbitale libre (l'acide) et l'autre un doublet électronique (la base).
- Les liaisons de type acide - base de Brönsted et les liaisons par pont hydrogène. Elles sont prédominantes dans le cas des surfaces hydroxylées.
- Les interactions électrostatiques où il n'y a pas d'échange électronique mais une polarisation des molécules adsorbées.
- L'ionosorption qui traduit un transfert électronique entre la particule adsorbée et le centre d'adsorption mais, par opposition avec la théorie globale, l'électron ou le trou cédé au solide reste localisé sur le site d'adsorption.

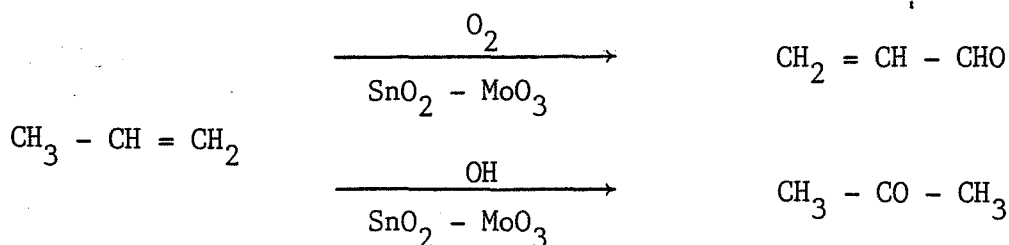
Les oxydes métalliques donnent lieu essentiellement à des liaisons du type acide - base et à l'ionosorption.

Pour un gaz donné, une surface réelle présente donc des sites privilégiés. Les sites les plus actifs seront occupés les premiers, d'où la décroissance de la chaleur différentielle d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface.

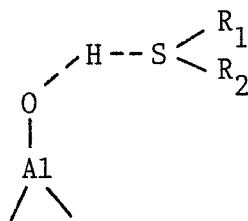
Dans le cas d'un mélange gazeux, certains sites actifs peuvent concerner simultanément plusieurs gaz et en particulier, des gaz étrangers à la réaction : on a alors un phénomène d'empoisonnement. Inversement, certaines molécules peuvent elles-même constituer un site d'adsorption privilégié et avoir ainsi un rôle promoteur : c'est notamment le cas des groupements hydroxyles qui vont donner lieu à des liaisons du type acide - base.

Les groupements hydroxyles ont un caractère amphotère (17,18), leur basicité est fonction de leur environnement et essentiellement de la coordination du (ou des) cation du réseau auquel ils sont fixés. Le caractère dominant, acide ou basique, de la surface d'un solide sera déterminé par son degré d'hydroxylation et pourra évoluer en présence de vapeur d'eau. Ces deux paramètres peuvent donc avoir une influence considérable sur les propriétés catalytiques et de chimisorption d'un oxyde métallique. Ainsi, l'activation des catalyseurs consiste souvent en un traitement thermique sous pression réduite qui, entre autres conséquences, déshydrate et déshydroxyle partiellement ou totalement la surface. Nous avons retenu deux exemples extraits de l'abondante littérature consacrée à ce sujet :

Moro-Oka et Takita (19) ont montré que le produit de l'oxydation catalytique du propène sur l'oxyde mixte $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ est l'acétone lorsque la surface du catalyseur est hydroxylée et l'acroléine dans le cas contraire :

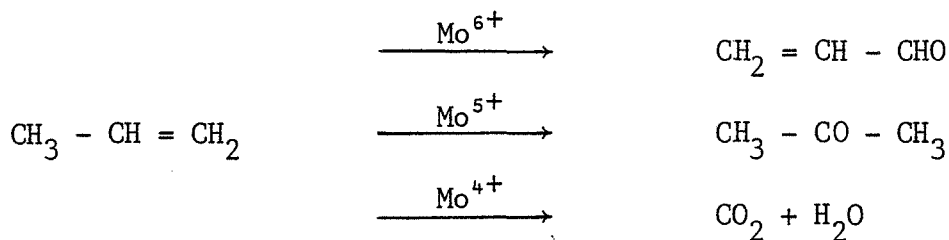


Glass et Ross (20) ont conclu à partir de leurs résultats calorimétriques que les molécules soufrées : H_2S , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, s'adsorbent sur l'alumine γ selon deux mécanismes. Les sites les plus actifs sont des sites acides de Lewis (très probablement les ions Al^{+++}), ils sont occupés préférentiellement pour les faibles taux de recouvrement, puis des liaisons moins énergétiques apparaissent entre les molécules soufrées et les groupements hydroxyles résiduels au caractère acide de Brönsted :

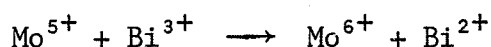


Ce second exemple nous permet de présenter un autre type de sites d'adsorption privilégiés : les cations du réseau. Ils constituent des sites du type acide de Lewis et la disponibilité de leurs orbitales d pour former

une liaison avec une molécule gazeuse est conditionnée par leur coordinance et par leur degré d'oxydation. Certains auteurs ont tenté d'établir des corrélations entre la sélectivité des catalyseurs et le degré d'oxydation des cations superficiels. Par exemple, Giordano et ses collaborateurs (21) ont constaté que la nature des produits formés par oxydation du propène sur un catalyseur $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ dépend du degré d'oxydation du molybdène. La formation d'acroléine serait liée à l'existence d'ions Mo^{6+} , celle d'acétone aux ions Mo^{5+} et celle de CO_2 aux ions Mo^{4+} :



A partir de ce genre d'interprétation, la sélectivité de certains oxydes catalyseurs a été améliorée en associant un cation actif (Mo^{6+}) avec un cation plus facilement réductible (Bi^{3+}) dont le rôle est de maintenir le cation sélectif dans son état d'oxydation maximum :



et de permettre la régénération de l'oxygène consommé au cours de la réaction :



Ce type de mécanisme permet de comprendre l'intérêt croissant qui a été manifesté pour les oxydes mixtes et pour les catalyseurs supportés bien que le rôle exact du support (souvent Al_2O_3 ou SiO_2) soit encore très mal connu. Le fait de vouloir maintenir le cation actif dans son degré d'oxydation maximum est à rapprocher du phénomène de blocage du niveau de Fermi utilisé dans la théorie électronique globale.

De nombreux facteurs semblent donc susceptibles de modifier les propriétés catalytiques et de chimisorption des oxydes métalliques. Leur activité et leur sélectivité ne peuvent pas s'expliquer par un seul paramètre : structure électronique, coordinance des cations, états d'ionisation des espèces

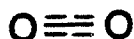
adsorbées, existence de sites acido-basiques, etc... , mais elles résultent d'une combinaison fort complexe de l'ensemble de ces propriétés. Aussi les deux approches que nous venons de présenter sont-elles complémentaires ; selon le cas, l'une ou l'autre de ces deux théories sera la plus apte à décrire les phénomènes observés.

La chimisorption de l'oxygène constitue certainement le meilleur exemple de point de rencontre entre ces deux théories. D'une part, en tant que constituant de l'oxyde, l'oxygène peut aisément s'incorporer dans le réseau et modifier la stoechiométrie de l'oxyde et ses propriétés électro-niques. D'autre part, l'oxygène peut s'adsorber à la surface des oxydes sous diverses formes ; ces différentes espèces adsorbées sont ensuite impliquées dans des réactions d'oxydation catalytique, soit en constituant un site d'adsorption privilégié pour les molécules oxydables, soit en réagissant avec des molécules adsorbées sur des sites voisins (22).

L'adsorption de l'oxygène sur les oxydes métalliques a donc été très souvent étudiée pour essayer de déterminer quelles sont les espèces actives en catalyse hétérogène mais aussi pour aider à la compréhension des mécanismes de conduction électrique des oxydes métalliques.

III - LES INTERACTIONS OXYGENE - OXYDES METALLIQUES

La structure électronique de la molécule d'oxygène à l'état gazeux a été représentée sur la figure 5. En vertu de la règle de Hund, les deux électrons célibataires se répartissent dans les deux orbitales $1 \pi_g^*$ avec des spins parallèles. Cette configuration est un état triplet noté $^3\Sigma_g$, c'est-à-dire que les deux atomes sont réunis par l'intermédiaire d'une liaison σ à deux électrons $(3 \sigma_g)^2$ et de deux liaisons π à trois électrons $(1 \pi_u)^2(1 \pi_g^*)^1$. On devrait donc écrire la molécule d'oxygène :



En fait, l'ordre de la liaison entre deux atomes est défini par la relation :

$$\underline{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}$$

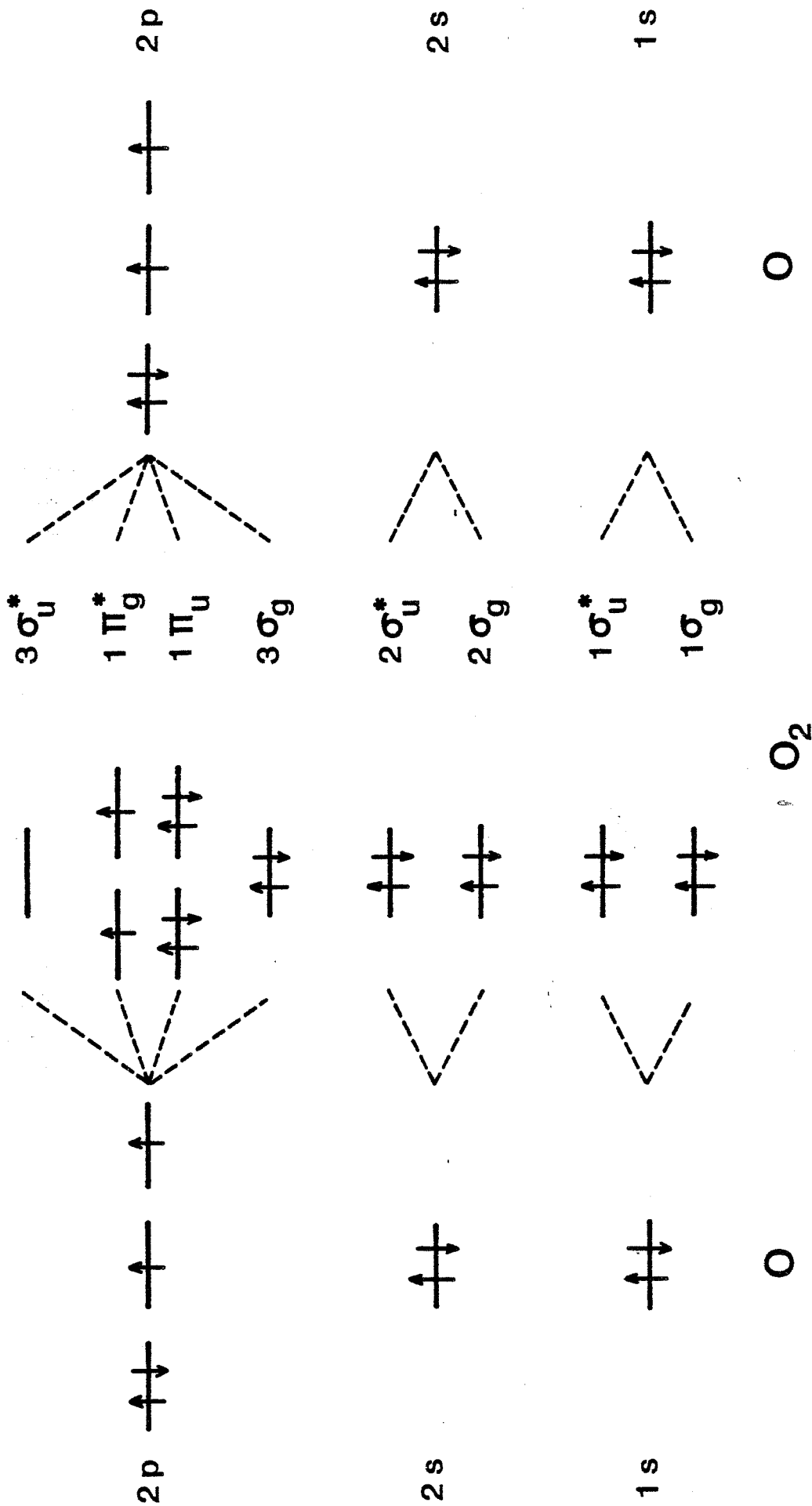
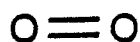


Figure 5 - Diagramme d'énergie des orbitales de l'oxygène dans l'état $3\Sigma_g$

En faisant abstraction des orbitales profondes σ , on obtient ainsi pour la molécule d'oxygène $(6-2)/2 = 2$ d'où la notation :



Cet état triplet confère à la molécule O_2 des propriétés paramagnétiques et une totale inertie vis-à-vis de toutes les molécules qui ont une structure singulet et sont diamagnétiques.

Dans son état fondamental, l'oxygène ne réagit donc pas avec les molécules organiques, cette inertie est d'ailleurs indispensable au développement de la vie dans l'atmosphère terrestre.

Pour pouvoir participer aux réactions d'oxydation, l'oxygène devra se trouver dans un état " excité ". A l'état gazeux, deux configurations activées de la molécule O_2 sont possibles : ${}^1\Delta_g$ et ${}^1\Sigma_g$ dont les structures électroniques sont représentées sur la figure 6.

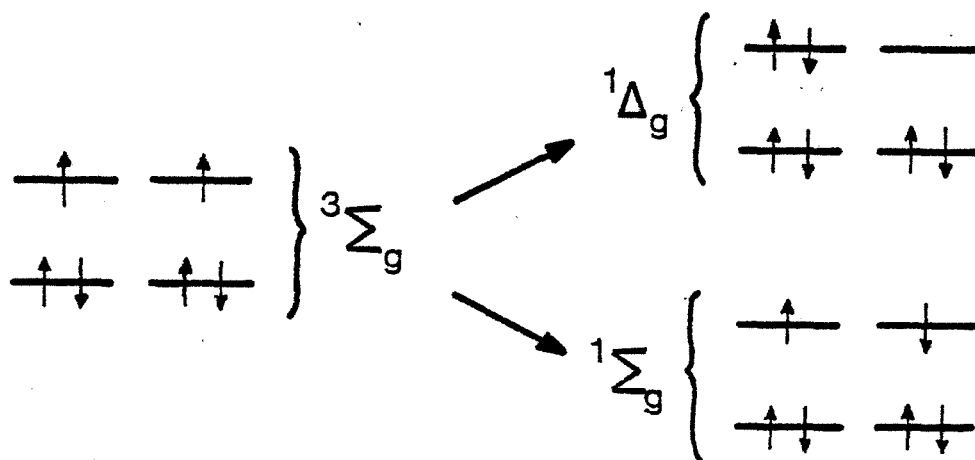
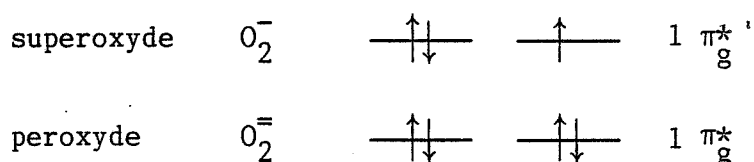


Figure 6

Ce sont deux états singulets assez difficiles à obtenir, la transition ${}^3\Sigma_g \rightarrow {}^1\Delta_g$ nécessite 23,4 kcal/mole et la transition ${}^3\Sigma_g \rightarrow {}^1\Sigma_g$ 37,5 kcal/mole.

En phase homogène gazeuse, la réaction d'oxydation peut être amorcée par un apport d'énergie (flamme, arc électrique, ...) mais il est quasiment impossible de la contrôler, en particulier l'oxydation ménagée et sélective des molécules organiques est totalement exclue. Les organismes vivants réalisent leurs réactions d'oxydation grâce à des enzymes : oxydoréductases. Leurs deux qualités majeures sont l'extrême sélectivité de chaque enzyme et la basse température de travail (30 à 40°C) mais l'utilisation industrielle des enzymes est encore très limitée et la catalyse hétérogène reste la méthode d'activation de l'oxygène la plus couramment employée.

Les oxydes métalliques adsorbent les molécules d'oxygène en leur cédant des électrons qui vont remplir les orbitales antiliantes $1 \pi_g^*$. On obtient ainsi les ions :



Il en résulte une diminution de l'ordre de la liaison et une augmentation de la distance interatomique. La rupture de la liaison oxygène - oxygène devient alors beaucoup plus aisée qu'en phase gazeuse où elle nécessite une énergie de 119 kcal/mole. Aussi, l'apparition des ions monoatomiques O^- et $O^=$ a-t-elle été souvent observée à la surface des oxydes métalliques. Comme nous allons le voir, d'autres formes ioniques ont également été proposées : O_3^- , O_4^- , O_3^{3-} , O_n^{n-} , ... Tous ces ions sont stabilisés à la surface par des interactions coulombiennes très fortes.

A) Les états d'ionisation de l'oxygène adsorbé

Pendant longtemps, l'adsorption de l'oxygène a été étudiée pour essayer de comprendre les mécanismes de conduction électrique des oxydes métalliques semi-conducteurs. Aussi, les auteurs n'ont souvent pris en compte que les ions $O^=$ susceptibles de s'incorporer dans le réseau et de modifier la stoechiométrie de l'oxyde. Il a fallu attendre l'utilisation d'autres méthodes expérimentales pour que l'existence d'autres formes d'oxygène adsorbé soit pressentie et enfin, le développement de la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) pour mettre clairement en évidence certaines d'entre elles, les espèces paramagnétiques.

Voyons donc quels sont les différents états d'ionisation de l'oxygène adsorbé qui ont pu être recensés à ce jour.

1) L'oxygène moléculaire neutre O_2

L'adsorption de l'oxygène sous forme moléculaire neutre ne s'accompagne pas de modification des propriétés électriques du solide puisqu'il n'y a pas de transferts électroniques entre l'adsorbant et l'adsorbat. La liaison O_2 - oxyde serait due à une très forte polarisation des orbitales π ; ce type d'adsorption se distingue donc de la physisorption classique par une énergie de liaison plus importante.

Bien que paramagnétique, l'oxygène moléculaire adsorbé n'est pas détecté en R.P.E. et la seule technique expérimentale qui semble pouvoir prouver son existence est l'Infra-Rouge (23). La polarisation de la molécule adsorbée se traduit par une large bande d'absorption à plusieurs maxima dans le domaine $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$.

Cette espèce a été observée sur TiO_2 , SiO_2 , MoO_3 , NiO , SnO_2 (24) et a souvent été proposée lorsque l'adsorption d'oxygène ne s'accompagne pas de modification des propriétés électriques de l'oxyde (25,26).

Le domaine de stabilité thermique de l'oxygène moléculaire adsorbé varie légèrement d'un oxyde à l'autre mais, en règle générale, on peut considérer que cette espèce est stable jusqu'à des températures de l'ordre de 100 à 150°C en présence d'oxygène gazeux et se désorbe vers 25°C sous vide (27,28).

2) L'ion O_2^-

Cet ion est paramagnétique ; il peut être détecté par R.P.E. bien que son identification soit parfois délicate car son spectre dépend beaucoup de son environnement et les signaux dus à des ions O_2^- adsorbés sur des sites différents se superposent. Cependant, les progrès accomplis aux cours des dix dernières années permettent un dépouillement de plus en plus précis des spectres R.P.E.. Ainsi, l'étude des structures hyperfines peut fournir des informations relatives au nombre et à la nature des sites d'adsorption (29).

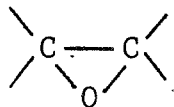
Elle permet également de déterminer l'angle existant entre l'axe internucléaire O - O et le plan de la surface (30,31), cette orientation peut conférer une activité catalytique différente à l'ion O_2^- selon qu'il est adsorbé parallèlement ou perpendiculairement à la surface (32).

L'ion O_2^- a notamment été mis en évidence sur la surface de TiO_2 (29,33,34,35), de ZnO (29,34,36,37), de SnO_2 (29,33), de CaO (38), de MgO (38), de V_2O_5 (39) et d'oxydes mixtes $MoO_3 - Al_2O_3$ (40) où il s'adsorbe à la fois sur les ions Mo^{6+} et Al^{3+} .

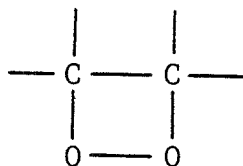
En Infra-Rouge, les bandes d'absorption dans le domaine 1050 - 1200 cm^{-1} lui ont été attribuées et ont permis sa détection à la surface de CrO_3 et de NiO (24).

Les conditions d'existence de cet ion O_2^- sont variables selon l'oxyde considéré. Il est généré en présence d'oxygène gazeux pour des températures approximativement comprises entre 20°C et 250 - 300°C et il se désorbe sous vide entre 100 et 250°C (29,34,41).

L'ion O_2^- est souvent considéré comme l'espèce active intervenant dans le mécanisme d'oxydation catalytique des oléfines à basse température (25 - 100°C) (30,35,39) avec lesquelles il réagit pour former des intermédiaires du type époxyde (32) :



ou du type peroxyde (27) :



Sa réactivité vis-à-vis des molécules minérales est beaucoup plus controversée et il est difficile de définir ici une tendance générale.

3) L'ion O_2^-

Bien que cet ion figure parmi les états d'ionisation possibles de la molécule d'oxygène (42), l'hypothèse de son existence n'est que rarement retenue par les auteurs. L'ion O_2^- n'est pas paramagnétique et il reste donc invisible en R.P.E. . A l'heure actuelle, il semble qu'aucune technique expérimentale ne puisse permettre de certifier la présence d'ions O_2^- à la surface des oxydes. Toutefois, sa création sur TiO_2 a été suggérée pour expliquer la disparition des signaux R.P.E. dus aux ions Ti^{3+} au cours de l'adsorption d'oxygène sans que de nouveaux centres paramagnétiques (O_2^- ou O^-) n'apparaissent (33).

4) L'ion O^-

L'existence de cet ion est reconnue pratiquement par tous les auteurs, ceci tient probablement au fait que dans la majorité des cas il peut être aisément identifié par R.P.E. (43). L'étude des structures superhyperfines montre que son site d'adsorption est constitué d'un seul cation.

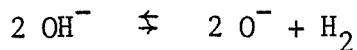
Cet ion est généré directement à partir de l'oxygène gazeux pour des températures d'adsorption très variables selon les oxydes... et les auteurs. On peut ainsi relever dans la littérature des résultats très divers et parfois même contradictoires ; par exemple, l'ion O^- serait créé :

- sur TiO_2 dès $25^\circ C$ (35),
- sur ZnO entre 25 et $400^\circ C$ mais pas sur TiO_2 ! (34),
- sur NiO dès $30^\circ C$ (26,44),
- sur NiO seulement au-delà de $250^\circ C$ (25).

Nous verrons que la diversité de ces résultats peut en partie être imputée à la biographie des échantillons et aux techniques expérimentales utilisées. On peut cependant retenir que l'ion O^- est plus stable que l'ion O_2^- (40) mais que sa création met en jeu une énergie d'activation plus importante. Par conséquent, l'adsorption d'oxygène sous forme O^- sera favorisée par une élévation de la température entre 200 et $500^\circ C$ et cet ion ne se désorbera que vers 280 - $400^\circ C$ sous vide (28,34).

L'adsorption d'oxygène gazeux n'est pas la seule méthode pour générer les ions O^- . L'irradiation d'un oxyde par des radiations ionisantes crée des paires " électron - trou " au voisinage de la surface et, si le trou h^+ est piégé par un ion O^- , celui-ci se transforme en O^- persistant même après la fin

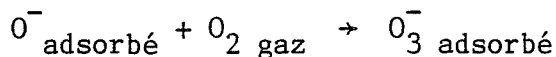
de l'irradiation. Le simple traitement thermique d'un oxyde hydroxylé peut également conduire à la formation d'ions O^- suivant le schéma réactionnel :



Mais la principale technique utilisée pour obtenir des ions O^- , à l'exclusion de toute autre forme d'oxygène adsorbé, reste l'adsorption dissociative de l'oxyde d'azote N_2O . Cette méthode est valable quelle que soit la nature de l'oxyde métallique à de très rares exceptions près comme $MoO_3 - Al_2O_3$ (40).

De nombreuses réactions d'oxydation catalytique ont été attribuées à l'ion O^- . Dès 25°C, il réagit avec H_2 , CH_4 (30), avec CO (26), avec CO_2 (43) et aussi avec les alcanes RH pour former un intermédiaire alcoolate RO^- (45). L'ion O^- réagit également avec les alcènes pour donner soit un nouvel intermédiaire alcoolate, soit un intermédiaire du type oxyde d'éthylène (43,45).

Signalons enfin que la formulation de l'ion O^- est parfois contestée. Symons (46) pense que cette espèce serait mieux décrite soit par une notation O_2^{3-} traduisant les interactions entre l'ion O^- et un anion O^{2-} du réseau, soit par une forme solvatée HO_2^- ou $(HO - OH)^-$. Dans le même ordre d'idées, étant donné que l'ion O^- fixe aisément une molécule d'oxygène gazeux, certains auteurs préfèrent considérer l'ion O_3^- comme la véritable espèce oxydante :



5) L'ion O_3^-

Cet ion résulte donc de la fixation d'une molécule d'oxygène gazeux par un ion O^- préalablement adsorbé. Il n'est stable qu'à basse température : sur MgO , il se transforme en O_2^- dès 25°C (10). Sous vide, l'ion O_3^- se décompose pour redonner O^- adsorbé et O_2 gazeux, ce qui rend sa détection par R.P.E. délicate car, en présence d'oxygène gazeux, il existe de nombreuses interactions qui masquent le spectre de O_3^- . Il a néanmoins été détecté sur MgO (10,38,47), CaO (38), TiO_2 (48). Son spectre R.P.E. laisse supposer qu'il s'adsorbe perpendiculairement à la surface des oxydes (10).

Certains auteurs lui accordent les propriétés catalytiques habituel-

lement attribuées à l'ion O^- telles que l'oxydation des alcènes à 25°C (47) ou la photooxydation de l'isobutane en acétone (48).

6) L'ion O_4^-

Cet ion joue vis-à-vis de O_2^- un rôle identique à celui de O_3^- par rapport à O^- , c'est-à-dire qu'il résulte de la fixation d'une molécule d'oxygène gazeux sur un ion O_2^- préalablement adsorbé :



Cet ion n'est que très rarement cité (49).

7) Les espèces O_n^{n-}

Ces espèces sont le résultat d'interactions latérales entre des ions O^- . La distance interatomique est de 1,5 à 6 Å ; ces espèces sont l'association de deux (ou plusieurs) entités paramagnétiques séparées par une lacune cationique et ne doivent pas être confondues avec l'ion O_2^- qui est diamagnétique, c'est pourquoi il nous paraît préférable d'adopter la notation $(O^-)_2$, et plus généralement $(O^-)_n$, afin de dissiper tout malentendu.

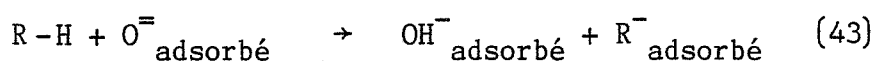
L'existence de l'espèce à deux ions, $(O^-)_2$, est fréquemment admise (43). Par contre, l'espèce $(O^-)_3$ n'est que rarement mentionnée (38,46) car il semble difficile de la distinguer des ions O_3^- par R.P.E. .

8) L'ion O^-

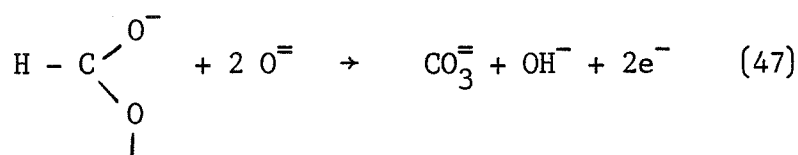
Privilegié par les auteurs qui ont étudié les mécanismes de conduction électrique des oxydes, cet ion est souvent négligé par les auteurs plus spécialement intéressés par l'aspect catalytique des oxydes : ils le considèrent comme indissociable du réseau cristallin. Cependant, ces ions se différencient des anions propres du réseau par leur faible coordinance, ce qui leur confère une mobilité et une activité que n'ont pas les anions du réseau. Il semble d'ailleurs possible d'établir des corrélations entre leur degré de coordination et leur activité catalytique (43).

Les ions O^{\ominus} sont évidemment les plus stables de toutes les formes d'oxygène adsorbé. Ils seraient générés à partir de l'oxygène gazeux dès 25°C (39) mais avec une cinétique très lente (44), c'est pourquoi ils ne sont en général répertoriés que pour des températures d'adsorption supérieures : 160°C (26) voire 250°C (25,50). Leur stabilité laisse penser qu'ils ne se désorbent qu'au-delà de 600°C sous vide (28).

Les ions O^{\ominus} sont susceptibles de jouer un rôle important dans les réactions catalytiques et notamment pour les réactions d'oxydation ménagée (27). Ils peuvent intervenir soit lors de la phase d'initiation :



soit lors de l'évolution d'intermédiaires déjà adsorbés :



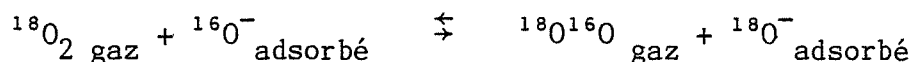
Cette énumération des différents états d'ionisation de l'oxygène adsorbé montre la diversité et la complexité des mécanismes de chimisorption de l'oxygène sur les oxydes métalliques. Il apparaît également difficile de pouvoir établir des corrélations précises entre les propriétés catalytiques des oxydes et le degré d'ionisation de l'oxygène adsorbé. C'est pourquoi une nouvelle interprétation de ces différents résultats est apparue au cours des dernières années : la mobilité de l'oxygène.

B) Mobilité de l'oxygène adsorbé

Sans nier l'existence des différentes formes ioniques que l'on vient de citer, certains auteurs préfèrent cependant relier l'activité catalytique de l'oxygène adsorbé à sa mobilité à la surface des oxydes (51). En d'autres termes, pour être actif en catalyse hétérogène l'oxygène doit être suffisamment lié au solide pour être " stable " dans les conditions opératoires mais aussi être suffisamment " mobile " pour pouvoir réagir. *Ainsi, selon la nature*

de l'oxyde et selon la température de travail, ce n'est pas toujours le même état de l'oxygène adsorbé qui sera réactif (52). La nature des produits de la réaction dépend évidemment de la nature de l'espèce oxygénée active.

Il est possible d'estimer la mobilité de l'oxygène adsorbé par la réaction d'échange isotopique, réaction largement décrite par Boreskov (42). Dans le cas d'ions O^- adsorbés, cette réaction s'écrit :



Plus l'énergie d'activation de cet échange est faible, plus l'oxygène adsorbé est mobile et plus il est réactif vis-à-vis des molécules oxydables. Cette mobilité peut également être évaluée à partir de l'énergie d'activation de désorption de l'oxygène (29).

Cette approche permet d'aboutir à une classification des oxydes métalliques en trois grandes catégories, classification très voisine de celle établie par Bielański et Haber (27) à partir des propriétés électriques du solide : semi-conducteur de type p, semi-conducteur de type n ou isolant. Ces trois catégories sont :

1ère catégorie : Les oxydes pour lesquels l'énergie d'activation de la réaction d'échange isotopique est faible (≈ 10 kcal/mole). Ces oxydes présentent une importante désorption d'oxygène entre 10 et 500°C. Ce sont NiO, MnO, MnO₂, Mn₂O₃, CoO, CuO, Cr₂O₃, Fe₂O₃.... Nous retrouvons ici essentiellement des semi-conducteurs de type p dont les cations peuvent aisément être oxydés par l'oxygène adsorbé ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e^-$). Ces oxydes possèdent de l'oxygène " faiblement " adsorbé (O_2^- ou O^-) et conduiront préférentiellement à des réactions d'oxydation totale.

2ème catégorie : Les oxydes pour lesquels l'énergie d'activation de la réaction d'échange isotopique est importante (60 kcal/mole). Aucune désorption d'oxygène n'est observée entre 10 et 500°C. Ce sont V₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅, Bi₂O₃/WO₃..., c'est-à-dire des oxydes " isolants " qui ne présentent pratiquement pas d'écart à la stoechiométrie et où l'oxygène ne s'adsorbe que sous des formes " fortement " liées ($O^{=}$). Ces oxydes seront d'excellents catalyseurs pour les réactions d'oxydation ménagée.

3ème catégorie : Les oxydes intermédiaires : ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , CoO/MgO ,.... Nous retrouvons les oxydes de type n pour lesquels l'adsorption d'oxygène sous formes faiblement liées est théoriquement possible mais elle est limitée par la faible concentration en centres donneurs d'électrons. Le comportement catalytique de ces oxydes est difficile à prévoir.

C) Paramètres modifiant les interactions oxygène - oxyde métallique

Il est généralement admis que les sites d'adsorption de l'oxygène sont constitués par les cations du réseau. Au cours de l'adsorption, ces cations sont promus à un degré d'ionisation supérieur, persistant dans le cas d'interactions localisées ou rapidement réduit par les électrons libres du réseau dans le cas d'une participation électronique globale.

Plusieurs hypothèses sont avancées pour interpréter l'hétérogénéité des sites d'adsorption :

- 1) L'existence de cations dans des degrés d'oxydation différents. Par exemple dans le cas de TiO_2 , les ions Ti^{3+} (33) et les ions Ti^{4+} (29) ont été proposés comme sites d'adsorption.
- 2) Le mécanisme d'adsorption de l'oxygène dépend du plan cristallin qui constitue la surface (50). Les espèces formées sur les plans (100), (110) et (111) se différencient par leur coordinance (53) et peut-être même par leur degré d'ionisation (54).
- 3) La surface " idéale " d'un oxyde est préférentiellement terminée par les anions du réseau. Les sites d'adsorption sont donc des cations qui occupent une position privilégiée sur des défauts de la surface (25,50). Nous retrouvons ici les notions d'hétérogénéité liées aux états de Tamm et de Shockley. Ce sont alors la coordinance du cation, la proximité d'autres cations insaturés et les phénomènes d'encombrement stérique qui vont déterminer la nature de l'espèce adsorbée.

Cette dernière hypothèse, qui d'ailleurs n'exclut pas les deux précédentes, est très satisfaisante pour expliquer un phénomène unanimement observé à savoir la très faible quantité d'oxygène chimisorbé par les oxydes métalliques. En effet, un simple calcul réalisé à partir des paramètres de maille permet d'estimer le nombre de cations qui devraient théoriquement être exposés à la surface. Dans le cas de l'oxyde de nickel, on obtient ainsi $1,1 \cdot 10^{19}$ ions Ni^{2+} / m^2 d'où la définition traditionnelle de la monocouche d'oxygène adsorbé :

$$\begin{aligned} 1 \text{ monocouche} &= 1,1 \cdot 10^{19} \text{ atomes O/m}^2 \\ &= 5,5 \cdot 10^{18} \text{ molécules O}_2\text{/m}^2 \\ &= 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ mole de O}_2\text{/m}^2 \\ &= 0,22 \text{ cm}^3 \text{ (S.T.P.)/m}^2 \end{aligned}$$

En fait, les taux de recouvrement qui ont été observés expérimentalement n'excèdent jamais quelques % de la monocouche (en général moins de 10 %) aussi bien en ce qui concerne l'oxyde de nickel (25,26,28,50,55,56,57,58) que les autres oxydes métalliques (29,52).

Remarques :

- 1) La précédente définition de la monocouche n'admet que le cas de l'adsorption dissociative de l'oxygène. Si l'on imagine une surface uniquement recouverte d'ions O_2^- , il faudrait alors définir la monocouche comme étant $1,1 \cdot 10^{19}$ ions O_2^-/m^2 soit $18,2 \cdot 10^{-6}$ mole de O_2/m^2 au lieu de $9,1 \cdot 10^{-6}$ mole de O_2/m^2 .
- 2) La valeur de la monocouche est parfois définie à partir du rayon ionique de l'ion O^- (52), on obtient alors $10,6 \cdot 10^{-6}$ mole de O_2/m^2 .

Comme les lois thermodynamiques permettaient de le prévoir, le taux de recouvrement, noté θ , évolue avec la température d'adsorption (58) mais il dépend également de la température à laquelle l'échantillon a été préalablement fritté. Ce phénomène soulève le délicat problème de la biographie d'un échantillon. Ce terme englobe tout le " passé " de l'oxyde. Tout d'abord son mode d'obtention, l'oxyde a pu être préparé par oxydation du métal ou par décomposition thermique d'un sel : carbonate, oxalate, nitrate, hydroxyde, ... Cette décomposition peut elle-même avoir été réalisée en isotherme ou en programmation de température, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite. Viennent ensuite la température de frittage sous air et la température de dégazage avant adsorption de l'oxygène. Citons encore la durée et les conditions de stockage desquelles vont dépendre d'éventuels phénomènes de vieillissement.

Cette biographie de l'échantillon va déterminer de nombreux paramètres dont la nature et la concentration des impuretés, l'écart à la stoechiométrie, les états de surface,.... Or, nous avons vu combien les propriétés d'adsorption des oxydes sont intimement associées à cette notion de défauts et d'écart à l'idéalité. On peut trouver dans la littérature de nombreux exemples où des modifications des propriétés d'adsorption de l'oxyde de nickel ont été observées en fonction de la nature du sel de départ (50,59), de la température de décomposition (26), de la température de frittage (56,57,60,61). Par conséquent, avant de comparer des résultats expérimentaux, il est fondamental de connaître non seulement les conditions opératoires mais aussi le passé de l'échantillon. Ce dernier paramètre est très difficile à contrôler et il est probablement à l'origine de résultats qui apparaissent quelquefois contradictoires.

Certains auteurs ont essayé de pallier cet inconvénient en adoptant une procédure de " standardisation " de l'oxyde (25,57,62). Cette méthode consiste souvent en un dégazage prolongé de l'échantillon vers 500°C, une adsorption d'oxygène pendant quelques minutes à une température $T \leq 500$, puis de nouveau un bref dégazage à cette même température T. *Il faut donc être conscient qu'une telle standardisation de l'échantillon va ensuite limiter l'étude de l'adsorption de l'oxygène aux seules espèces susceptibles de se désorber à la température T qui a été choisie.*

En conclusion de ce paragraphe consacré à la chimisorption de l'oxygène, il nous semble important de retenir que :

- l'oxygène s'adsorbe sous différentes formes ioniques à la surface des oxydes métalliques,
- chaque type d'ion peut lui-même avoir plusieurs types de sites d'adsorption,
- très souvent plusieurs espèces coexistent à la surface,
- la concentration des différentes espèces est fonction de la température d'adsorption et de la biographie de l'échantillon,
- la présence d'oxygène adsorbé va modifier les mécanismes d'adsorption des autres gaz (organiques ou minéraux) et, dans la majorité des cas, conduire à des réactions d'oxydation.

Pour espérer franchir une étape supplémentaire dans la compréhension des interactions oxygène - oxydes métalliques et des modifications qui en résultent pour les propriétés de chimisorption des oxydes vis-à-vis des autres gaz, il nous paraît essentiel d'essayer de *suivre l'adsorption de l'oxygène en différenciant toutes les formes adsorbées puis de préparer des échantillons ne possédant qu'une de ces espèces afin de pouvoir étudier son comportement vis-à-vis des autres gaz*. C'est avec cet objectif que nous avons repris l'étude de l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde de nickel en dépit de l'abondance des travaux qui lui ont déjà été consacrés.

D) Les méthodes expérimentales d'étude de l'adsorption de l'oxygène

En fait, il est difficile de trouver une technique expérimentale qui permet de rendre compte de toutes les formes d'oxygène adsorbé en les différenciant à la fois par leur degré d'ionisation et par la nature de leurs sites d'adsorption. Nous allons rapidement passer en revue les techniques habituellement utilisées et voir pourquoi notre choix s'est porté sur la " Désorption en Programmation de Température " que nous appellerons par la suite plus simplement " Thermodésorption " ou encore T.P.D. (Temperature - Programmed Desorption) pour reprendre la dénomination la plus fréquemment employée dans la littérature.

1) La R.P.E. (30,43)

En apportant la preuve que l'oxygène existe sous différents états ioniques à la surface des oxydes métalliques (ou d'autres catalyseurs), la R.P.E. est certainement une des méthodes expérimentales qui a fait le plus progresser l'étude des phénomènes d'adsorption de l'oxygène. Elle a notamment permis de trancher en faveur de l'existence d'états discrets de l'oxygène adsorbé au détriment de la théorie d'une adsorption évoluant de façon monotone avec le degré de recouvrement de la surface.

Malheureusement, tous les ions ne sont pas paramagnétiques et cette technique ne permet donc pas de déceler toutes les espèces adsorbées. De plus, la détection des espèces paramagnétiques est elle-même délicate du fait des interactions avec l'environnement ; ainsi, la R.P.E. devient totalement inopérante dans le cas où l'oxyde est paramagnétique.

2) La volumétrie (25,50,54,57,63)

Cette technique consiste à mesurer le volume d'oxygène adsorbé, en général par les variations de pression dans l'enceinte réactionnelle, puis à tracer les cinétiques d'adsorption : volume adsorbé = f(temps). Très souvent, on obtient des courbes présentant des discontinuités qui traduisent l'existence de plusieurs mécanismes d'adsorption. Afin de faciliter le dépouillement de ces courbes, on utilise fréquemment les transformées d'Elovich : on suppose que la vitesse d'adsorption dq/dt décroît de façon exponentielle avec la quantité d'oxygène adsorbé q :

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-\alpha q}$$

d'où
$$q = \frac{1}{\alpha} \operatorname{Ln} \frac{t + t_0}{t_0} \quad (\text{équation de Roginski - Zeldovitsch})$$

avec a , la vitesse initiale d'adsorption sur la surface propre et t_0 , une constante d'intégration ($t_0 = 1/\alpha a$). Dans le cas d'une simple adsorption activée, α est la vitesse de variation de l'énergie d'activation d'adsorption E_a avec la quantité adsorbée q :

$$E_a = E_{a_0} + \alpha q$$

Par conséquent, lorsque l'on trace q en fonction de $\operatorname{Ln}(t + t_0)$, on obtient des segments de droite où chaque rupture de pente traduit une modification de la valeur de α . Cette modification est supposée avoir été induite par l'apparition d'un nouveau processus d'adsorption et donc d'une nouvelle espèce adsorbée.

Outre les hypothèses de départ qu'elle impose, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas permettre de discerner deux espèces qui s'adsorbent simultanément ; dans ce cas, on obtient un seul segment de droite de pente $1/\alpha$ où α n'est qu'une valeur moyenne sans aucune réalité physique.

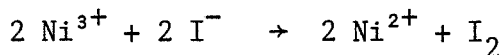
3) Les méthodes d'analyse chimique (44,55,56)

La composition stoechiométrique des oxydes est déterminée par analyse chimique ; pour cela, plusieurs méthodes sont utilisées :

- dosage de la quantité totale de métal contenu dans un échantillon de masse connue. Dans le cas de NiO, ce dosage est effectué par dissolution de l'oxyde dans un acide (HCl) puis complexation du nickel avec la diméthylglyoxime ou l'EDTA.
- dosage de la quantité totale d'oxygène contenu dans un échantillon par réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène et pesée de l'eau ainsi formée.

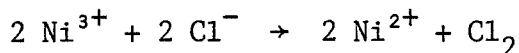
Ces deux méthodes permettent de connaître le rapport O/Ni et de suivre son évolution pour des échantillons sur lesquels l'oxygène a été adsorbé à différentes températures. Il est également possible de ne doser que les ions Ni³⁺, ce dosage peut être effectué par :

- iodométrie : les ions Ni³⁺ oxydent les ions iodures



l'iode libéré est dosé par le thiosulfate.

- la méthode de Bunsen - Rupp : l'oxyde est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et les ions Ni³⁺ oxydent les ions chlorures :



le chlore dégagé est absorbé dans une solution d'iodure de potassium :



et l'iode est également dosé par le thiosulfate.

- manganométrie :



Les ions Fe²⁺ excédentaires sont dosés par le permanganate.

On admet alors que le nombre de cations Ni³⁺ est égal au nombre d'électrons qui ont été transférés du solide vers l'oxygène adsorbé. En couplant cette mesure avec une mesure volumétrique de la quantité d'oxygène adsorbé, on peut calculer le nombre moyen d'électrons qui ont été captés par une molécule d'oxygène adsorbée. Il est donc très rare d'aboutir à un nombre entier d'électrons, ce qui correspondrait au cas idéal où un seul type d'ion est formé à la surface. Si, par hasard, un tel nombre entier était obtenu, une confusion reste toujours possible, par exemple entre l'adsorption de 3 ions O⁻ et celle de O₂⁻ + O⁻.

4) La mesure du potentiel de contact (9,41,64,65)

Le grand intérêt de cette technique est d'être l'une des rares méthodes expérimentales permettant de suivre en continu l'adsorption de l'oxygène et donc de tracer directement les courbes cinétiques. Malheureusement, toutes les formes adsorbées contribuent aux modifications du travail de sortie des électrons : c'est là une méthode globale qui ne permet pas de différencier les espèces adsorbées.

Nous ne ferons que citer ici une technique voisine : la mesure par effet Hall qui permet d'établir une relation entre la concentration en porteurs majoritaires et le nombre de molécules adsorbées (66).

5) L'E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

C'est une technique d'analyse de surface qui consiste à mesurer l'énergie des photoélectrons émis par un échantillon soumis à une irradiation par rayons X (X.P.S.) ou par ultra-violet (U.P.S.). Cette technique n'a été mise au point que récemment et jusqu'à présent, très peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'oxygène adsorbé à la surface des oxydes. C'est pourquoi l'interprétation des spectres est encore sujette à controverse ; ainsi l'épaulement apparaissant à 531,4 eV sur le signal O(1s) de l'oxyde de nickel a été indifféremment attribué à des ions O^- adsorbés (61) ou à des ions $O^=$ ayant une faible coordinance (67).

Cette méthode est également confrontée au problème de la photodésorption : l'excitation par rayons X ou par U.V. ne risque-t-elle pas de provoquer la désorption de certaines espèces dès le début de l'analyse ?

6) Les méthodes thermiques

Quelle que soit son originalité (degré d'ionisation ou nature des sites d'adsorption) chacune des espèces oxygénées adsorbées est caractérisée par son énergie de liaison avec le solide. Cette énergie de liaison, ΔH , résulte de la différence de deux termes : l'énergie d'activation d'adsorption, E_a , et l'énergie d'activation de désorption, E_d (figure 7). A chaque espèce adsorbée sont associées une valeur propre de E_a , de E_d et donc de ΔH . De ce fait, il est possible de connaître le nombre d'états de l'oxygène adsorbé en dénombrant les valeurs discrètes prises par l'un de ces trois paramètres.

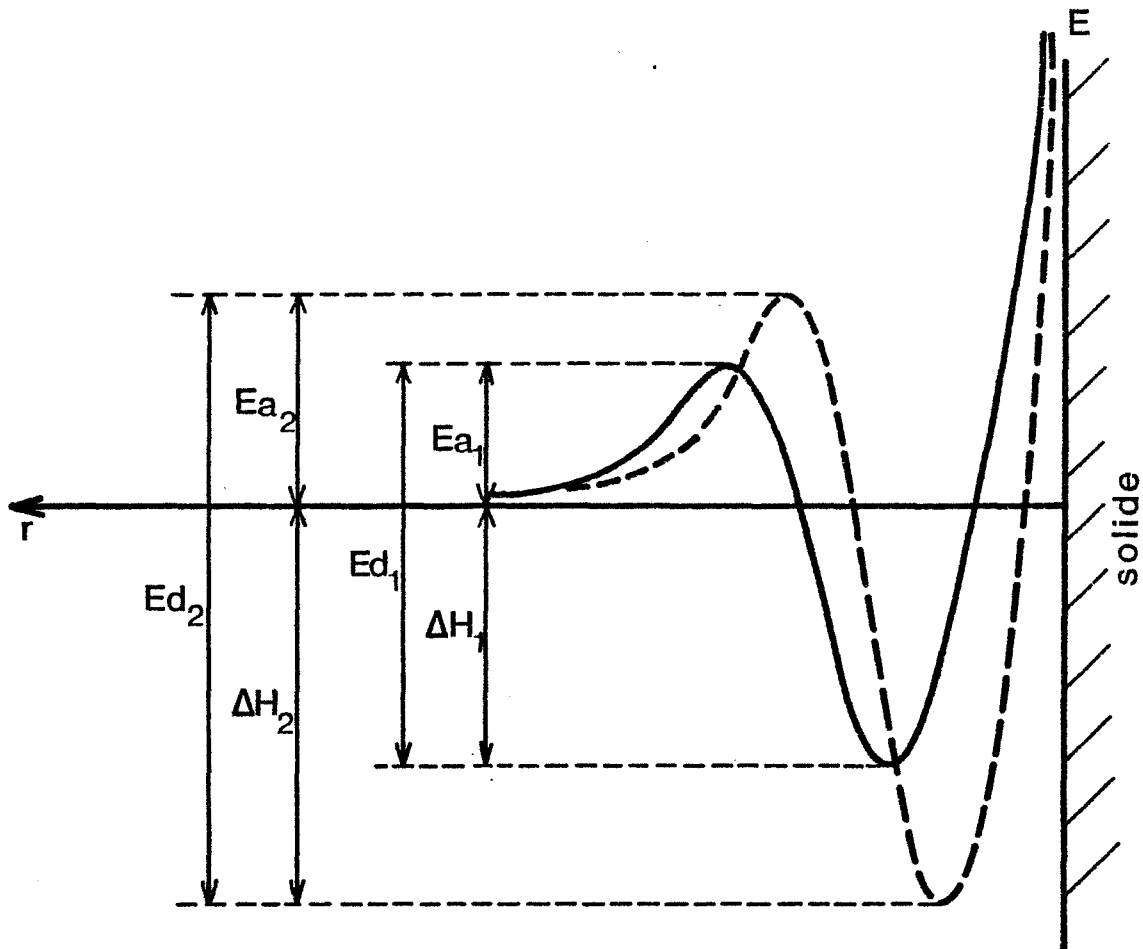


Figure 7 - Variation d'énergie potentielle de la molécule adsorbée

Comme nous l'avons vu, cela a été tenté par volumétrie en ce qui concerne l'énergie d'activation d'adsorption. La microcalorimétrie isotherme permet de mesurer la quantité de chaleur mise en jeu au cours de l'adsorption (26). En introduisant de très faibles doses de gaz au-dessus de l'échantillon, on peut tracer les variations de ΔH avec le degré de recouvrement de la surface et déceler des discontinuités révélatrices d'un changement de processus d'adsorption. Cependant, dans la majorité des cas, plusieurs espèces s'adsorberont simultanément et, malgré leur cinétique très probablement différente, il sera difficile de les discerner par l'une ou l'autre de ces deux techniques.

Cette difficulté a été partiellement contournée en ne travaillant plus en isotherme, comme cela était le cas ici, mais en programmation de température. Le paramètre concerné est alors l'énergie d'activation de désorption E_d dont on cherche à déterminer les différentes valeurs par thermodésorption. Cette technique consiste à suivre la cinétique de désorption des gaz à partir d'un échantillon dont la température croît linéairement avec le temps. Un spectre de thermodésorption se présente donc sous l'aspect d'une courbe " vitesse de désorption = f(température de l'échantillon) ".

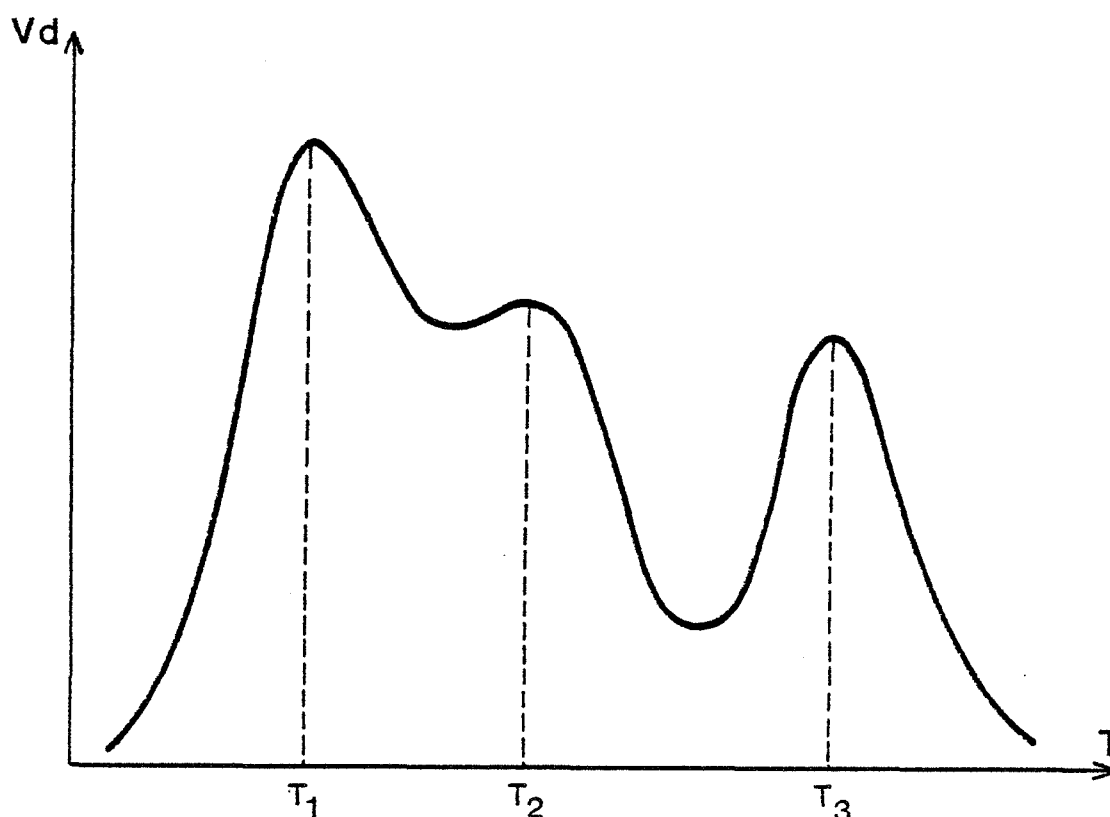


Figure 8 - Exemple de spectre de thermodésorption

L'aspect théorique sera abordé plus en détail dans le chapitre IV ; comme nous le verrons, la vitesse de désorption d'une espèce X peut se mettre sous la forme :

$$V_d = K_d \exp(- E_d/RT) (X)^n$$

où (X) est la concentration de l'espèce considérée.

Compte tenu de la programmation en température, le terme $\exp(-E_d/RT)$ augmente au cours de la réaction alors que le terme $(X)^n$ diminue du fait de la désorption. La vitesse de désorption V_d va donc passer par un maximum et chaque espèce adsorbée va apparaître sur le spectre sous forme d'un pic (figure 8). Ce pic est caractérisé essentiellement par sa position en température qui est fonction de la valeur propre de l'énergie d'activation de désorption de l'espèce considérée, et par sa surface qui est proportionnelle à la concentration initiale de cette espèce.

Cette technique ne permet pas l'identification précise de la nature des différentes espèces adsorbées mais elle nous paraît être la mieux adaptée pour toutes les dénombrer et déterminer leurs conditions d'existence à la surface des oxydes métalliques.

Signalons enfin qu'il existe quelques variantes de cette technique : la méthode de l'isochore (52), la flash-désorption (59), la désorption par intermittence (68), l'analyse thermique à cinétique contrôlée (69).

Chapitre II

METHODE EXPERIMENTALE ET APPAREILLAGE

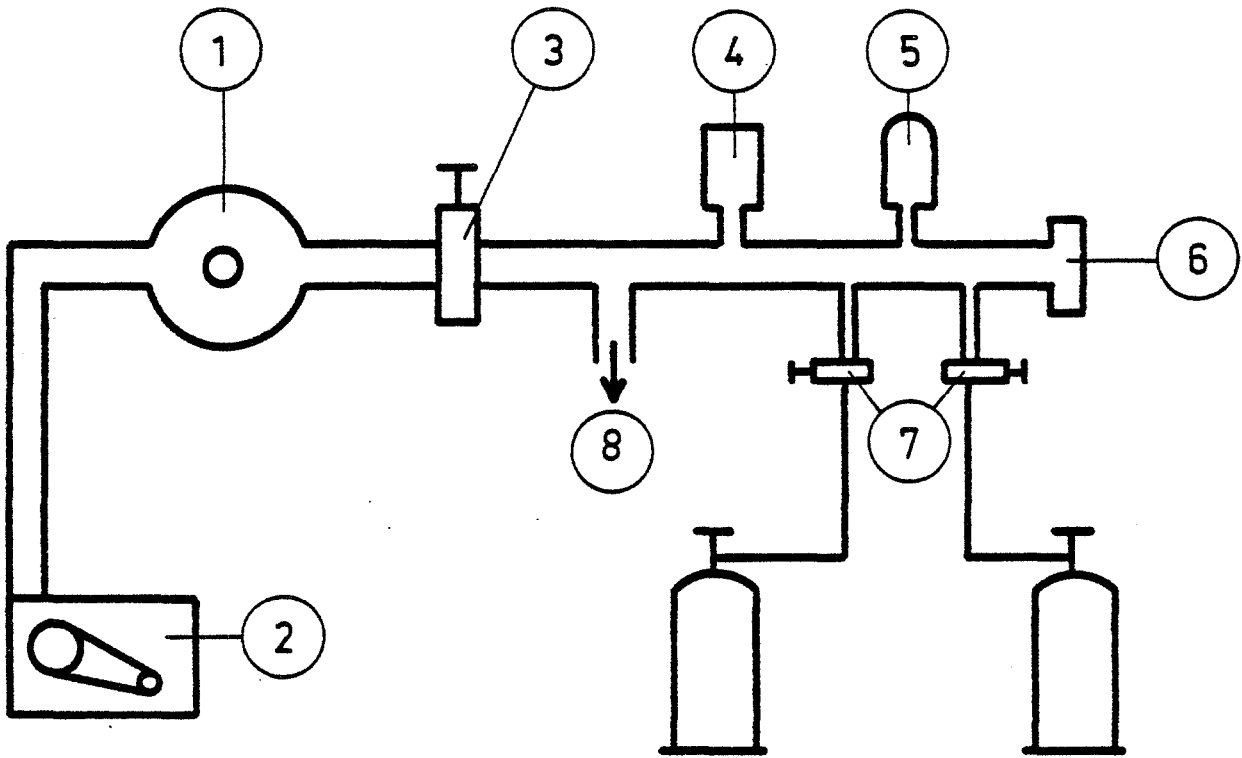
Les expériences de thermodésorption peuvent être réalisées en maintenant l'échantillon sous vide dynamique ou sous circulation d'un gaz vecteur inerte. Ce choix est souvent conditionné par le type de détecteurs qui est utilisé pour suivre la désorption : thermistors, chromatographe, spectromètre de masse.

Etant donné que nous souhaitons réaliser certaines expériences où plusieurs gaz seront adsorbés simultanément (O_2 et SO_2), il nous faut choisir un détecteur non seulement quantitatif mais aussi qualitatif, ce qui exclut l'usage des thermistors ou tout autre système analogue. La chromatographie en phase gazeuse est une méthode discontinue qui nécessite des " piquages " à intervalles réguliers, c'est pourquoi elle n'est généralement employée qu'en complément d'une autre technique pour vérifier la composition de la phase gazeuse. Notre choix s'est donc porté vers un système de détection par spectrométrie de masse qui permet d'analyser en continu, qualitativement et quantitativement, les gaz désorbés. De plus, cette technique présente l'avantage de suivre la désorption des gaz à partir d'un échantillon maintenu sous vide dynamique, ce qui limite considérablement les éventuels phénomènes de réadsorption et résout le problème de l'inertie du gaz vecteur.

Nous avons complété notre étude de l'adsorption de l'oxygène et/ou du dioxyde de soufre sur l'oxyde de nickel par quelques expériences de thermogravimétrie et de microcalorimétrie.

Notre appareillage se compose d'un système de contrôle de l'atmosphère gazeuse sur lequel peuvent être connectés, indépendamment ou simultanément, le réacteur de thermodésorption et son spectromètre de masse, un microcalorimètre Tian et Calvet et une thermobalance MTB 10^{-8} SETARAM.

Figure 9



- 1 - pompe turbomoléculaire
- 2 - pompe primaire à palettes
- 3 - vanne
- 4 - jauge Thermovac
- 5 - jauge Penningvac
- 6 - jauge à membrane
- 7 - microvannes d'introduction des gaz
- 8 - vers le réacteur

I - CONTROLE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE (figure 9)

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe turbomoléculaire " TURBOVAC 150 LEYBOLD " associée à une pompe primaire à palettes. Cet ensemble permet d'obtenir rapidement un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar parfaitement exempt de traces d'hydrocarbures sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un piège à azote liquide. En effet, les pompes turbomoléculaires sont purement mécaniques et n'émettent pas de vapeurs d'huile.

Rappelons brièvement leur principe de fonctionnement. Un cylindre muni d'ailettes (le rotor) tourne à grande vitesse (60 000 tours/minute) dans un boîtier hermétiquement soudé (le stator). Les molécules de gaz qui viennent heurter les parois mobiles reçoivent une impulsion dans la direction de rotation qui s'ajoute à leur agitation thermique. Dans la mesure où leur libre parcours moyen est supérieur à la dimension des aubes de la pompe, c'est-à-dire que les chocs contre les ailettes du rotor sont plus nombreux que les chocs intermoléculaires, les molécules gazeuses sont évacuées vers la pompe primaire.

Les pompes turbomoléculaires travaillent en compression et le rapport entre la pression secondaire obtenue P_S et la pression primaire P_P est donné par la relation :

$$\text{Log } \frac{P_P}{P_S} = K U \left(\frac{\pi M}{2 R T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

avec K : constante dépendant des caractéristiques techniques de la pompe
U : vitesse périphérique du rotor
M : masse molaire du gaz
R : constante des gaz parfaits
T : température absolue.

On remarquera que l'efficacité du pompage croît avec la masse moléculaire du gaz.

Le contrôle de la pression totale régnant dans l'enceinte est assuré par trois jauges couvrant des domaines de pression complémentaires :

- une jauge à membrane (400 - 1 mbar),
- une jauge THERMOVAC (10 - 10^{-3} mbar),
- une jauge PENNINGVAC (10^{-3} - 10^{-6} mbar).

Les introductions de gaz sont faites par l'intermédiaire de micro-vannes " VFH 005 BALZERS ".

II - MICROCALORIMETRE TIAN ET CALVET

A) Principe (70,71)

Le calorimètre Tian et Calvet est un compromis entre les calorimètres isothermiques et les calorimètres adiabatiques, cet appareil permet de connaître la puissance calorifique dissipée à chaque instant pendant une réaction. La mesure de la quantité de chaleur dégagée est effectuée grâce à une pile thermoélectrique. Cette pile est constituée de thermocouples montés en série dont l'une des soudures est au contact de l'enceinte interne où se déroule le phénomène étudié et l'autre soudure au contact d'un bloc de référence appelé enceinte externe.

Nous noterons :

- θ_i = température de l'enceinte interne,
- θ_e = température de l'enceinte externe,
- $\Delta\theta = \theta_i - \theta_e$.

Lorsqu'une réaction produit un dégagement de chaleur dans l'enceinte interne, il en résulte une élévation de température de $d\theta_i$ pendant le temps dt . Si nous notons μ la capacité calorifique de l'enceinte interne et si nous supposons que θ_e reste constante, la chaleur ainsi consommée s'écrit :

$$W_1 = \mu \frac{d\theta_i}{dt} = \mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$$

L'écart de température existant entre l'enceinte interne et l'enceinte externe entraîne l'apparition d'une force électromotrice proportionnelle à $\Delta\theta$, c'est l'effet Seebeck :

$$E = \alpha \Delta\theta$$

De ce fait, la thermopile est parcourue par un courant provoquant un échange thermique entre les deux enceintes, c'est l'effet Peltier. Le flux

thermique ainsi transporté par les thermocouples est de la forme :

$$W_2 = p \Delta\theta$$

La cinétique de la réaction étudiée peut être suivie grâce à la chaleur dégagée à chaque instant ; cette chaleur W est dissipée dans le microcalorimètre à la fois par élévation de température de l'enceinte interne et par les fuites thermiques dues aux thermocouples. D'où l'équation de Tian :

$$W = p \Delta\theta + \mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$$

Le signal effectivement mesuré à la sortie du microcalorimètre est l'intensité du courant qui traverse la thermopile, ce signal est donc proportionnel à $\Delta\theta$ et non à W .

Si la réaction étudiée est suffisamment lente, $\mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$ est négligeable devant $p \Delta\theta$ et le signal enregistré est bien représentatif de la chaleur instantanée dégagée, donc de la vitesse du phénomène. Par contre, si la réaction est très rapide, le terme $\mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$ ne peut plus être négligé et il est nécessaire de corriger le signal enregistré pour retrouver l'allure réelle des variations de W . Il faut cependant noter que la conductibilité des fils des thermocouples est assez grande pour que l'élévation de température reste toujours faible et que l'isothermie de la réaction soit conservée.

B) Montage

L'appareil que nous avons utilisé est un microcalorimètre SETARAM modèle " haute température ", il permet de travailler depuis la température ambiante jusqu'à 800°C. Le bloc microcalorimétrique est composé de deux cellules identiques montées en différentiel, l'une ou l'autre des deux enceintes pouvant être choisie comme enceinte de travail, l'autre servant de référence. Ce montage différentiel qui consiste à monter en opposition les thermopiles des deux cellules, permet de s'affranchir de possibles variations de température de l'enceinte externe ainsi que des fuites thermiques par conduction le long des supports de thermocouples.

Chaque cellule est constituée d'une douille en argent entourée de 396 thermocouples " platine - platine rhodié à 13 % " montés en série. Afin

de préserver la symétrie du montage, deux tubes de quartz identiques sont descendus dans ces cellules et sont connectés tous les deux au système de pompage et d'introduction des gaz. L'échantillon à étudier est placé au fond de l'un de ces tubes de quartz.

Le bloc microcalorimétrique est encastré dans un four en briques réfractaires dont la température est contrôlée par un programmeur régulateur SETARAM type RT 64.

Le signal délivré par le microcalorimètre étant très faible, il est amplifié par un " Amplispot " SEFRAM de gain 10^4 avant d'être détecté par un enregistreur galvanométrique. Nous notons une déviation D du spot proportionnelle à l'intensité débitée par la thermopile donc à l'échauffement de l'enceinte interne. L'équation de Tian peut alors se mettre sous la forme :

$$W = \frac{p}{g} D + \frac{\mu}{g} \frac{dD}{dt} \quad \text{avec } D = g \Delta\theta$$

soit
$$W = \frac{p}{g} \left(D + \tau \frac{dD}{dt} \right)$$

où
$$\tau = \frac{\mu}{p} = \text{constante de temps de l'appareil.}$$

Nous voyons que pour connaître le dégagement de chaleur W produit à chaque instant par le phénomène étudié, il faut déterminer les constantes $\frac{p}{g}$ et τ de l'appareillage.

C) Etalonnage du microcalorimètre

Pour évaluer le terme p/g , il suffit de produire une puissance constante dans la cellule de mesure. En effet, en régime quasi-stationnaire, nous avons :

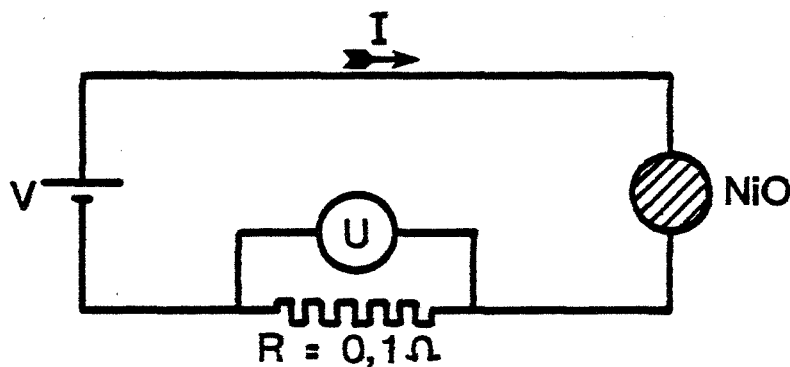
$$\frac{d(\Delta\theta)}{dt} = 0$$

et par conséquent :

$$W = \frac{p}{g} D$$

Comme il n'existe pas de couple adsorbat - adsorbant comme source de chaleur étalon, nous avons produit un effet Joule dans la cellule de mesure. Cependant, pour se placer dans des conditions proches des conditions expérimentales, nous avons utilisé comme résistance électrique une pastille d'oxyde de nickel de faible épaisseur noyée dans de l'oxyde de nickel en poudre. Les contacts électriques sont assurés par des fils de platine collés sur la pastille à l'aide d'une pâte d'or. Ce système permet d'obtenir une capacité calorifique pratiquement identique à celle de la cellule de mesure dans les conditions opératoires et de pouvoir étalonner le microcalorimètre quelle que soit la température. La pastille d'oxyde de nickel est montée en série avec une résistance étalon de 0,1 ohm et le tout est soumis à une tension continue V délivrée par une alimentation stabilisée. La mesure de la différence de potentiel aux bornes de la résistance étalon permet de connaître l'intensité I qui traverse le circuit et par conséquent, la puissance P qui est dissipée par effet Joule :

$$P = V I$$



Compte-tenu de la faible valeur de la résistance étalon et de celle des fils de liaison devant la résistance de la pastille d'oxyde de nickel (100 à 1500 ohms selon la température), nous admettrons que la totalité de la puissance est dissipée dans la cellule de mesure.

Plusieurs mesures ont été réalisées pour des valeurs de P comprises

entre 3 mW et 50 mW, ce qui correspond au domaine de puissance habituellement rencontré lors des expériences d'adsorption.

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

A 750°C :

V en V	I en mA	P en mW	D en mV	$\frac{P}{g}$ en mW/V
0,6	6,0	3,6	68	52,9
1,0	10,5	10,5	200	52,5
1,4	15,0	21,0	400	52,5
2,0	21,3	42,6	798	53,3

A 250°C :

V en V	I en mA	P en mW	D en mV	$\frac{P}{g}$ en mW/V
0,93	4,00	3,72	80	46,5
1,30	5,60	7,28	149	48,8
1,40	6,00	8,40	173	48,5
1,66	7,10	11,78	237	49,7

La constante de temps τ de l'appareil peut être évaluée à partir de la courbe enregistrée après annulation de la tension V (figure 10) ; l'équation de Tian s'écrit alors :

$$\frac{P}{g} \left(D + \tau \frac{dD}{dt} \right) = 0$$

d'où $D = D_m \exp(-t/\tau)$

La mesure du temps $t_{1/2}$ nécessaire pour que le spot revienne de la valeur D_m à la valeur de $D_m/2$ permet de déduire τ :

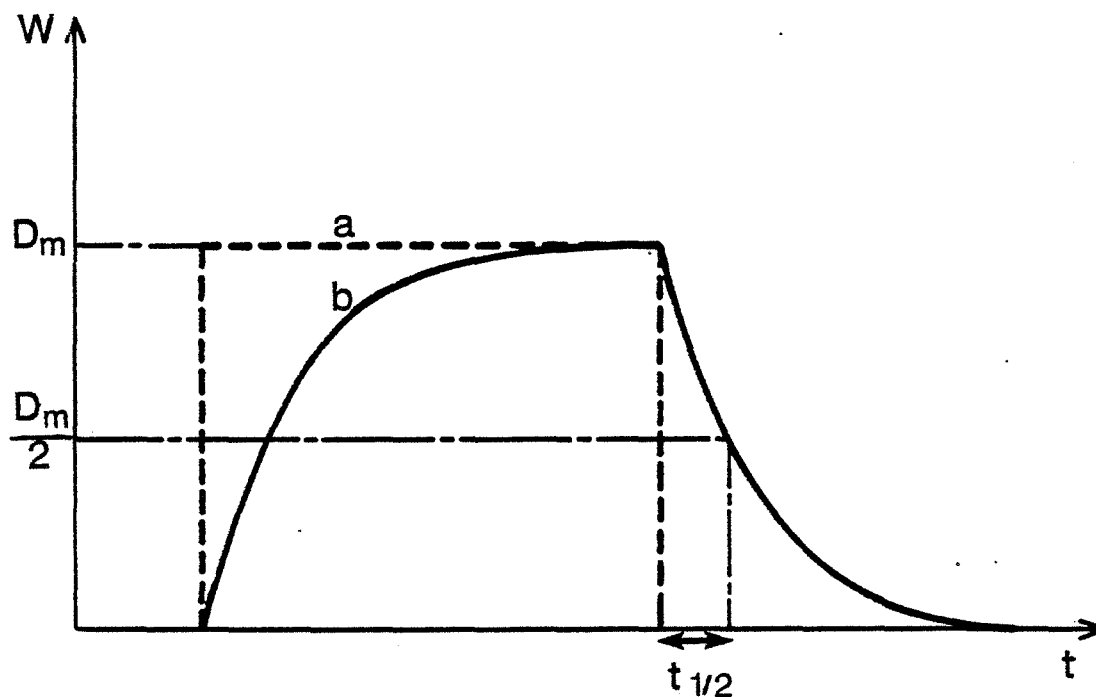
$$\tau = \frac{t_{1/2}}{\text{Ln}2}$$

Nous avons obtenu :

$\tau = 158 \text{ s}$ à 750°C

$\tau = 225 \text{ s}$ à 250°C

Figure 10



a - W fournie par effet Joule
b - signal enregistré

Il faut noter que si cette méthode d'étalonnage du microcalorimètre permet de se placer dans des conditions très proches des conditions expérimentales en ce qui concerne la capacité calorifique de la cellule de mesure, nous pouvons par contre penser que les fuites thermiques sont différentes. En effet, nous travaillons ici à pression atmosphérique et non sous pression réduite et il est également possible d'envisager des déperditions de chaleur par conduction thermique le long des fils électriques. En réalité, une évaluation de la quantité de chaleur ainsi perdue a montré que ce terme était négligeable devant la puissance fournie par l'effet Joule (72). Par ailleurs, une autre méthode d'étalonnage (73) a révélé que la sensibilité d'un tel calorimètre restait constante quelle que soit la pression régnant dans le

réacteur entre 10^{-6} et 760 mbar.

En conclusion, nous pouvons estimer que notre méthode d'étalonnage est bien adaptée à notre problème et que les valeurs obtenues pour les constantes p/g et τ sont représentatives des caractéristiques de l'appareil dans les conditions expérimentales d'étude des phénomènes d'adsorption.

III - SPECTROMETRE DE MASSE A FILTRE QUADRIPOLAIRE

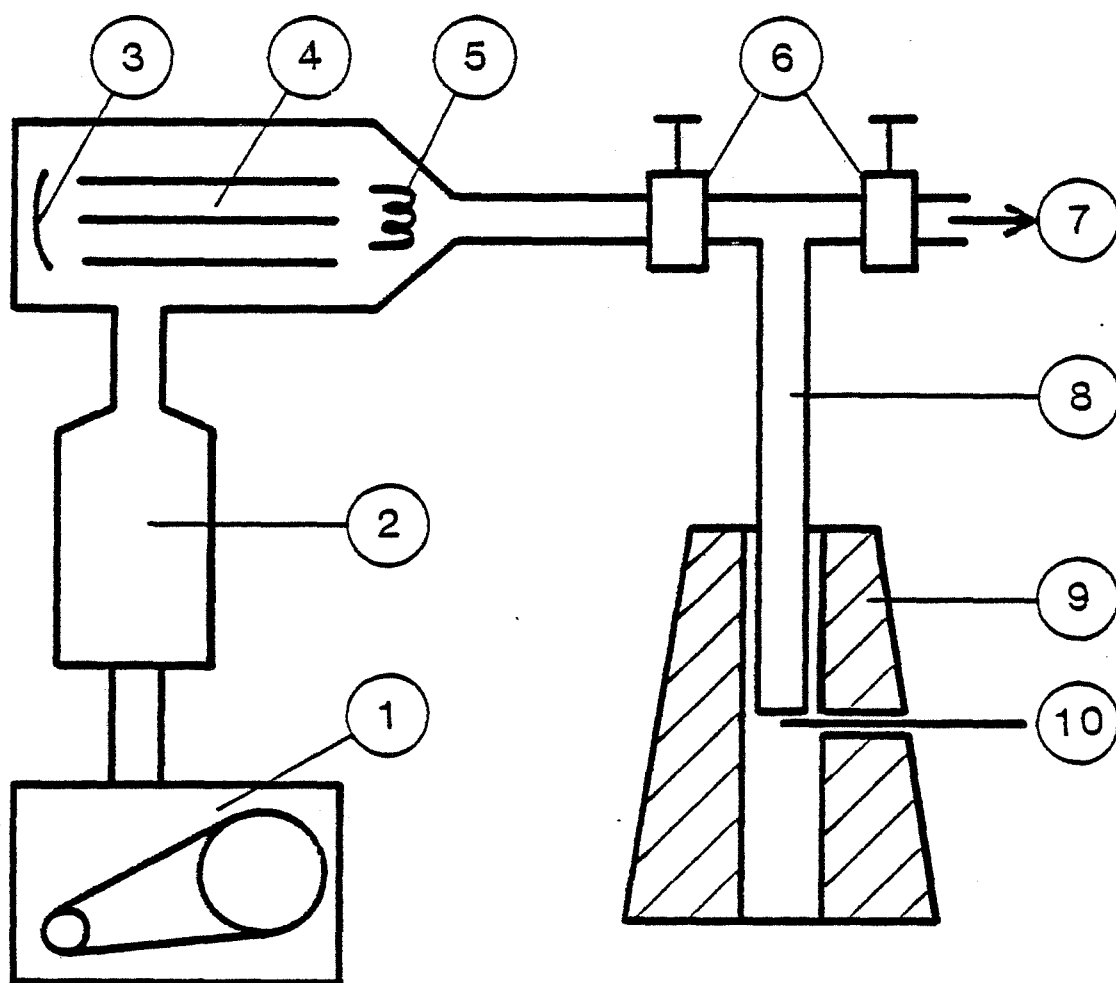
Pour nos expériences de thermodésorption, nous avons utilisé un réacteur en quartz relié d'une part à l'ensemble de vide précédemment décrit et d'autre part à l'enceinte d'un spectromètre de masse. Le réacteur plonge dans un four vertical commandé par un programmeur régulateur de température " PRT 3000 SETARAM " qui permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 1000°C avec une vitesse de montée en température pouvant varier de 2 à $20^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Le four est facilement amovible ce qui permet de réaliser des trempes de l'échantillon.

Le spectromètre de masse est logé dans une enceinte "ultra - vide " où le pompage est assuré par un ensemble pompe turbomoléculaire - pompe primaire à palettes analogue au précédent. Lors des expériences de thermodésorption, le réacteur est directement connecté avec l'enceinte du spectromètre et le montage a été conçu de façon à ce que les molécules désorbées traversent obligatoirement la chambre d'ionisation du spectromètre avant d'être évacuées par le groupe de pompage (figure 11).

Ce système nous a permis d'analyser en continu les gaz désorbés en fonction de la température de l'échantillon ; analyse qualitative bien sûr mais aussi quantitative dans la mesure où l'on peut comparer l'intensité des signaux obtenus à partir de différents échantillons (à condition que le volume mort du réacteur, la vitesse de pompage, la programmation en température soient les mêmes d'une expérience à l'autre). Par des essais de reproductibilité, nous avons pu estimer à environ 5 % l'incertitude sur nos mesures.

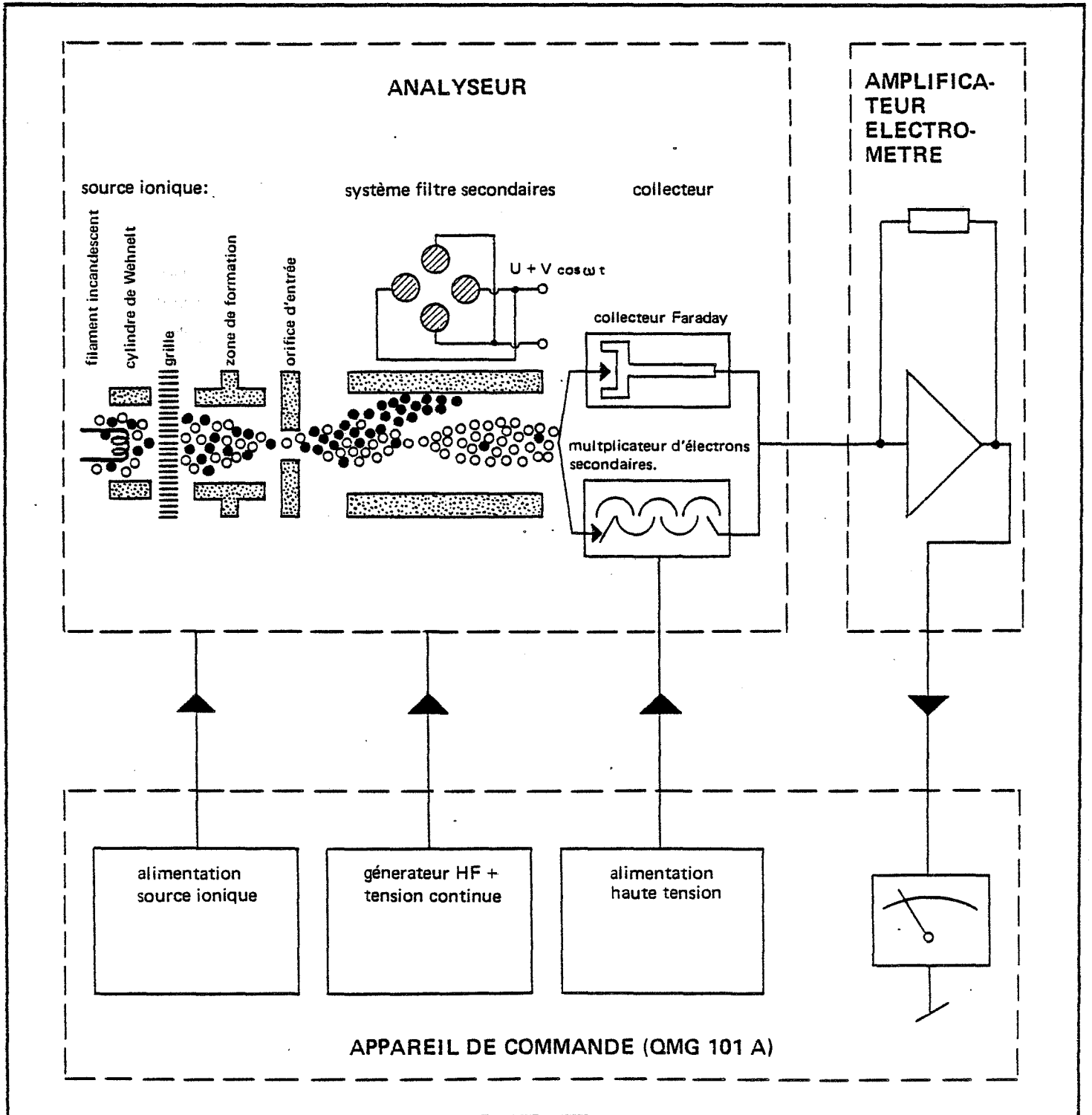
Nous avons utilisé un spectromètre de masse à filtre quadripolaire " QMG 111 A BALZERS " (figure 12) dont il est important de rappeler le

Figure 11



- 1 - pompe à palettes
- 2 - pompe turbomoléculaire
- 3 - collecteur d'ions
- 4 - filtre quadripolaire
- 5 - filament (chambre d'ionisation)
- 6 - vannes
- 7 - système de vide et d'introduction des gaz
- 8 - tube en quartz
- 9 - four 1000 °C
- 10 - thermocouple chromel-alumel

Figure 12



principe de fonctionnement pour comprendre le dépouillement des spectres.

On peut différencier trois grandes parties :

- production des ions dans la source ionique,
- séparation des ions dans le filtre quadripolaire,
- détection des ions par le multiplicateur d'électrons.

A) La source ionique

La source ionique a pour rôle d'ioniser les molécules de gaz puis de les accélérer et de les focaliser dans une direction bien définie appelée " axe optique du spectromètre ".

Le principe de production des ions le plus souvent adopté en spectrométrie de masse est le bombardement électronique. Une cathode chaude constituée d'un filament de rhénium émet des électrons qui sont propulsés dans la chambre d'ionisation avec une énergie voisine de 100 eV. Sous de tels chocs électroniques, les molécules gazeuses se divisent et s'ionisent.

Le spectre de masse d'une molécule (AB_2) est donc composé de l'ensemble des pics dus aux ions parents (AB_2^+), fragments (A^+ , B_2^+ , B^+ , AB^+) et multiplement chargés (AB_2^{++} , A^{++} , B^{++} , ...) issus des impacts avec les électrons primaires. Ce phénomène est à l'origine de la difficulté d'interprétation des spectres de masse, difficulté qui croît très rapidement avec la complexité de la molécule analysée. Le degré de fragmentation et d'ionisation d'une molécule gazeuse est fonction de nombreux paramètres dont :

- la composition et la pression du gaz dans l'enceinte,
- le potentiel d'ionisation et l'énergie de dissociation de la molécule étudiée,
- la valeur du courant électronique (0,1 à 1 mA),
- l'énergie des électrons primaires (70 à 100 eV),
- la température de la chambre d'ionisation.

Certaines constantes de l'appareil intervenant dans ce phénomène, il est indispensable, même pour les molécules simples, d'effectuer un étalonnage du spectromètre dans des conditions aussi proches que possible des conditions d'analyse.

B) Le filtre de séparation des ions

A l'exception des spectromètres dits " à temps de vol " où les ions sont séparés par gravité, les dispositifs de séparation sont basés sur les lois de l'électromagnétisme qui régissent la trajectoire d'une particule chargée dans un champ magnétique et/ou électrique. On distinguera ainsi trois grands types de spectromètres :

- les spectromètres à simple focalisation où seul un champ magnétique dévie plus ou moins les ions selon leur charge et leur masse,
- les spectromètres à déviation cycloïdale (ou à double focalisation parfaite) où les ions sont soumis à l'action simultanée d'un champ électrique constant et d'un champ magnétique,
- les spectromètres quadripolaires où la séparation des ions est assurée par l'action conjuguée d'un champ électrique constant et d'un champ électrique haute fréquence. C'est ce dernier type d'appareil qui nous intéresse ici.

Le filtre quadripolaire est le plus récent des dispositifs de séparation des ions ; les premières études ont été réalisées par Paul et ses collaborateurs en 1953. Ce filtre se présente sous forme de 4 bâtonnets, reliés électriquement deux à deux (figure 13). Une tension V_0 est appliquée entre ces deux paires d'électrodes avec :

$$V_0 = U + V \cos \omega t$$

Un tel ensemble à quatre électrodes génère une répartition de potentiel :

$$\Phi(x,y) = \frac{V_0 (x^2 - y^2)}{2 r_0^2}$$

où r_0 est la demi-distance interélectrode.

Le champ électrique qui dérive de ce potentiel a pour composantes selon les axes Ox et Oy définis sur la figure 13 :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \frac{x}{r_o^2} V_o \\ E_y = - \frac{\partial \Phi}{\partial y} = + \frac{y}{r_o^2} V_o \end{array} \right.$$

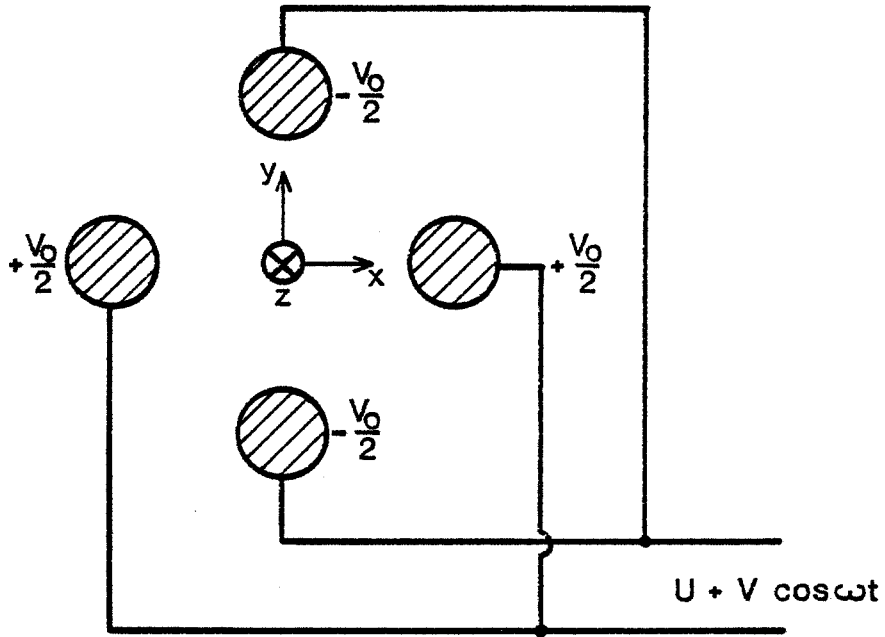


Figure 13

Sous l'action de ce champ, un ion de charge e positive et de masse m suit une trajectoire qui obéit aux équations :

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = e E_x = - e \frac{x}{r_o^2} (U + V \cos \omega t) \\ m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = e E_y = + e \frac{y}{r_o^2} (U + V \cos \omega t) \\ m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0 \end{array} \right.$$

En posant : $a = \frac{4 e U}{m \omega^2 r_0^2}$, $q = \frac{2 e V}{m \omega^2 r_0^2}$, $\Psi = \frac{\omega t}{2}$

d'où : $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\omega}{2}$ et $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0$

et en se souvenant que :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 x}{\partial \Psi^2} \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \right] = \frac{\omega^2}{4} \frac{\partial^2 x}{\partial \Psi^2}$$

nous pouvons écrire le système d'équations (I) sous la forme :

$$(II) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 x}{\partial \Psi^2} + (a + 2 q \cos \Psi) x = 0 \quad (II-1) \\ \frac{\partial^2 y}{\partial \Psi^2} - (a + 2 q \cos \Psi) y = 0 \quad (II-2) \\ \frac{\partial^2 z}{\partial \Psi^2} = 0 \end{array} \right.$$

Ces équations sont connues sous le nom d'équations de Mathieu.

Elles ont fait l'objet de nombreuses études (74,75) mais leur résolution mathématique complète est assez complexe et n'apporterait ici que peu d'éléments aidant à la compréhension du mécanisme de séparation des ions. C'est pourquoi il nous a paru préférable d'expliquer le principe de fonctionnement d'un quadripole plutôt que d'explicitier la totalité des calculs.

Les ions sont introduits dans le filtre quadripolaire avec une vitesse initiale parallèle à l'axe Oz ; par conséquent, les équations (II-1) et (II-2) décrivent respectivement le mouvement des ions dans les plans xOz et yOz. Sous la forme (II) dite canonique, les équations de Mathieu permettent déjà de faire quelques remarques importantes :

1er cas : Si on applique uniquement une tension continue aux bornes des électrodes :

$$U > 0 \text{ et } V = 0 \Rightarrow a > 0 \text{ et } q = 0$$

Les équations (II-1) et (II-2) deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 x}{\partial \Psi^2} + a x = 0 \\ \frac{\partial^2 y}{\partial \Psi^2} - a y = 0 \end{array} \right. \quad \text{avec } a > 0$$

Ces équations admettent pour solution :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = A \cos (\sqrt{a} \Psi + \phi) \\ y = B \exp (\sqrt{a} \Psi) + C \exp (-\sqrt{a} \Psi) \end{array} \right.$$

où A, ϕ , B et C sont des constantes qui dépendent des conditions initiales.

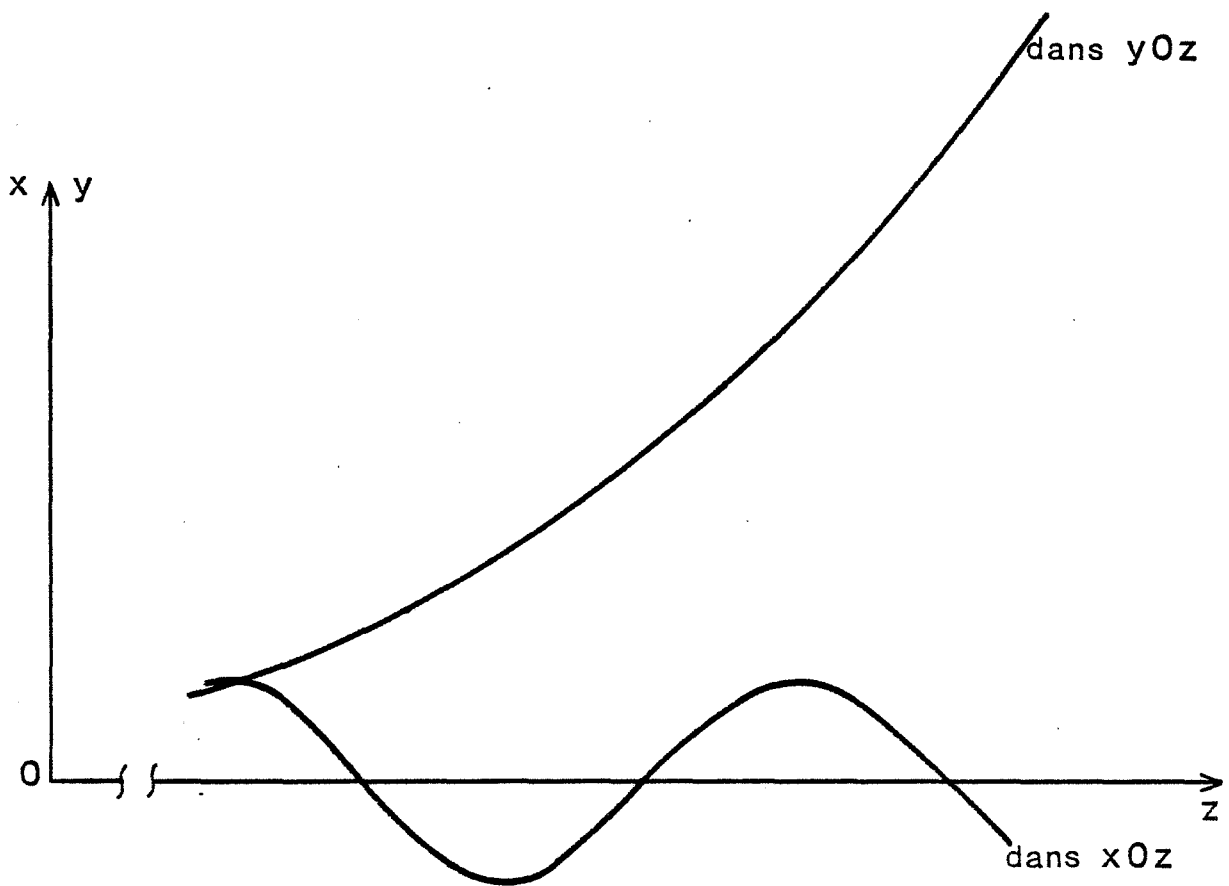


Figure 14 - Trajectoire des ions sous l'action d'un champ électrique constant

Dans le plan xOz, les ions auront donc un mouvement sinusoïdal d'amplitude finie autour de l'axe Oz : nous dirons que les ions suivent une trajectoire stable (figure 14). Par contre, dans le plan yOz, les ions vont diverger par rapport à l'axe optique du filtre quadripolaire pour finalement aller se neutraliser sur les électrodes : aucun ion ne peut traverser le filtre quadripolaire.

2ème cas : Si on applique seulement un champ électrique haute fréquence :

$$U = 0, V > 0 \Rightarrow a = 0, q > 0$$

Les équations (II-1) et (II-2) ne diffèrent que par un déphasage de π (exprimé en Ψ) : les ions auront donc le même type de mouvement dans les deux plans. Si l'on se réfère au cas précédent, nous voyons que les deux " limites " ($\cos \Psi = 1$ et $\cos \Psi = -1$) sont le mouvement sinusoïdal et la trajectoire divergente. Les ions passeront progressivement de l'un à l'autre type de trajectoire, ils seront alternativement éloignés puis rapprochés de l'axe Oz selon le signe de $\cos \Psi$. L'amplitude de ces " oscillations " sera d'autant plus faible que les ions auront une grande inertie. Par conséquent, certains ions pourront conserver une trajectoire stable durant toute la traversée du quadripole, à condition qu'ils soient suffisamment lourds et que la fréquence du champ soit suffisamment grande pour qu'ils ne soient pas expulsés du filtre pendant la " phase divergente ".

3ème cas : Si on superpose les deux tensions, continue et alternative.

Dans le plan xOz, les ions vont suivre la trajectoire périodique imposée par le champ continu mais la composante alternative va progressivement augmenter l'amplitude du mouvement chaque fois que $(a + 2q \cos \Psi)$ sera négatif. Les ions les plus légers (de plus faible inertie) seront les plus affectés par cette tension alternative et ils seront finalement expulsés : seuls les ions lourds pourront traverser le filtre selon le plan xOz.

Dans le plan yOz, tous les ions auront une trajectoire divergente sous l'action du champ continu. Cependant, le champ alternatif pourra corriger le mouvement des ions de faible inertie à condition d'avoir une fréquence suffisamment élevée pour " redresser " leur trajectoire avant leur expulsion du quadripole.

En résumé, nous pouvons dire que le champ haute fréquence modifie la trajectoire des ions légers en ayant un effet destabilisateur dans le plan xOz et un effet stabilisateur dans le plan yOz . Les électrodes placées selon l'axe Ox vont donc jouer le rôle de filtre passe-haut (elles ne laissent passer que les ions lourds) et celles placées suivant l'axe Oy le rôle de filtre passe-bas (elles ne laissent passer que les ions légers). En définitive, seuls les ions qui satisfont aux conditions de stabilité à la fois dans le plan xOz et dans le plan yOz traverseront le filtre quadripolaire.

Chaque ion est caractérisé par sa masse m et sa charge e mais pour U , V et ω fixés, il peut aussi être décrit par le couple (a,q) défini précédemment. La résolution mathématique complète des équations de Mathieu (76) a permis de schématiser sur un diagramme (figure 15) l'ensemble des couples de valeurs (a,q) qui répondent aux conditions de stabilité dans les deux plans xOz et yOz . Tous les ions dont le point représentatif est situé dans le domaine de stabilité traverseront le filtre quadripolaire.

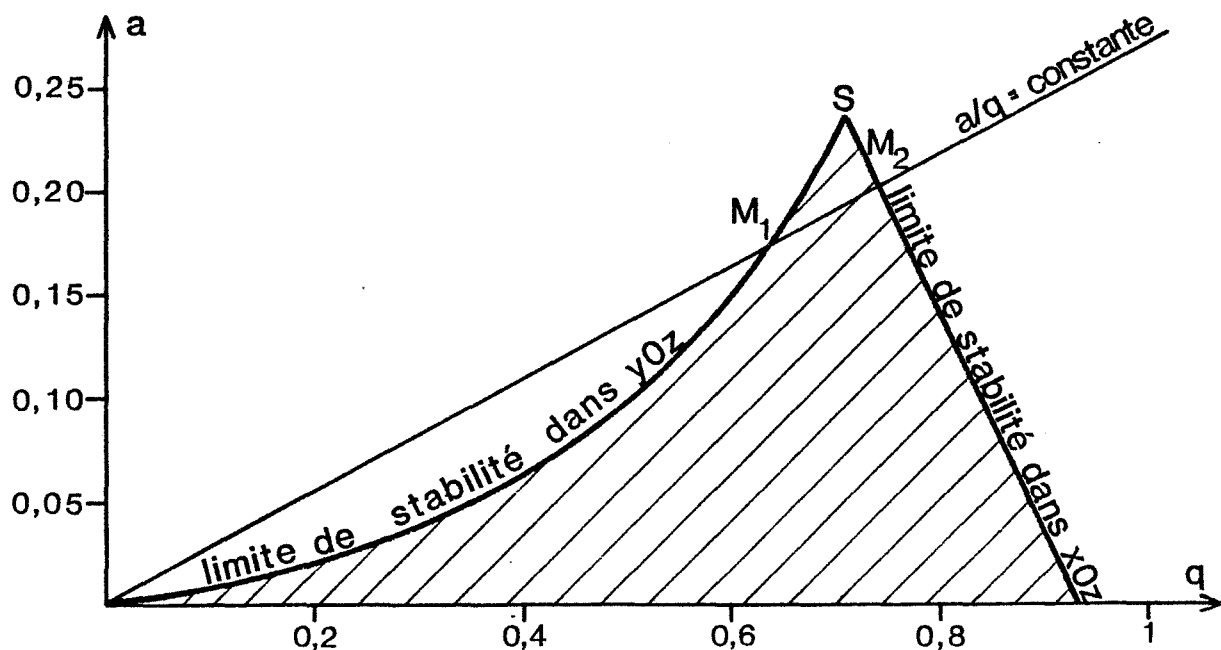


Figure 15 - Domaine de stabilité des ions

Pour un triplet (U, V, ω) quelconque, de nombreux ions sont donc susceptibles de franchir le filtre et la séparation ne serait guère efficace. Pour choisir au mieux (U, V, ω), on remarquera tout d'abord que le rapport a/q est indépendant de la valeur de m/e et n'est fonction que des amplitudes U et V :

$$\frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V}$$

Si on effectue un balayage en tension en imposant une valeur constante λ au rapport U/V, on introduit une nouvelle relation :

$$\frac{a}{q} = 2\lambda = \text{cste}$$

Dans le diagramme précédent, cette nouvelle condition est représentée par une droite appelée droite de fonctionnement du quadripole. Ceci revient à limiter le domaine de stabilité au seul segment M_1M_2 .

Si maintenant nous ajustons le rapport U/V de façon à ce que la droite " $a/q = \text{constante}$ " coupe le domaine de stabilité très près du sommet S (c'est-à-dire que les points M_1 et M_2 soient quasiment confondus avec S) nous ne pourrons plus associer à un couple (U, V) donné qu'un seul couple de valeurs (a_S, q_S) satisfaisant à toutes les conditions de stabilité ; par conséquent, il n'y aura plus qu'une seule valeur possible de m/e pour qu'un ion traverse le quadripole :

$$\frac{m}{e} = \frac{a_S}{4} \frac{r_0^2}{U} \omega^2 = \frac{q_S}{2} \frac{r_0^2}{V} \omega^2 \quad (\text{II-3})$$

où (a_S, q_S) sont les coordonnées du point S :

$$a_S = 0,23699 \quad q_S = 0,70600$$

Un balayage continu en tensions U et V tel que λ reste constant permettra donc au rapport m/e donné par la relation (II-3) de prendre toutes les valeurs possibles. Nous dirons que le balayage des masses est assuré par un balayage en tension.

Remarque :

L'équation (II-3) montre qu'il est également possible de sélectionner les masses en maintenant U et V constantes et en balayant les valeurs de ω . Cette solution est rarement retenue car elle présente davantage de difficultés technologiques lors de la réalisation du spectromètre.

Le pouvoir de résolution théorique du filtre quadripolaire ne dépend que de la position de la droite de fonctionnement par rapport au domaine de stabilité, il n'est donc fonction que de λ et, à la limite, il peut être " infini ". Ceci n'est vrai que pour un filtre de longueur infinie ; en fait, la résolution dépend du nombre d'oscillations des ions dans le filtre et par conséquent, de leur vitesse initiale et de la fréquence du champ. Pour augmenter la résolution, nous avons donc intérêt à utiliser une fréquence aussi élevée que possible (2,5 MHz dans notre cas) et à injecter dans le filtre des ions " lents ", d'où la faible tension d'accélération dans la source ionique (-2 à -8 V). En fait, il existe une interdépendance complexe entre pouvoir de résolution, transmission et les conditions initiales d'introduction des ions dans le filtre : vitesse, position par rapport à l'axe Oz, phase du champ haute fréquence.

Cependant, des études théoriques et expérimentales (76) ont montré que la marge de tolérance du point de vue de la dispersion en direction et en énergie du faisceau d'ions incidents est importante ; la réalisation technologique des spectromètres à quadripole s'en trouve donc considérablement facilitée.

En conclusion , nous pouvons dire que, si le principe de fonctionnement des filtres quadripolaires est beaucoup plus complexe que celui des appareils magnétiques classiques, il offre par contre de nombreux avantages que l'on peut résumer en :

- l'accessibilité à différentes caractéristiques comme la sensibilité, la vitesse de balayage des masses et le pouvoir de résolution par simples réglages électroniques extérieurs à l'analyseur d'où une grande souplesse d'utilisation.

- Une réalisation technologique relativement simple, notamment une grande tolérance en ce qui concerne la source d'ions et la focalisation du faisceau incident, d'où un coût moindre.
- Un encombrement faible ce qui offre la possibilité de concevoir un ensemble d'analyse mobile et facilement adaptable sur n'importe quel montage expérimental.

C) Détecteur d'ions

Deux types de détecteurs d'ions (aussi appelés collecteurs) sont utilisés en spectrométrie de masse :

- la cage de Faraday,
- le multiplicateur d'électrons secondaires (MES).

L'appareil que nous avons utilisé est équipé d'un MES constitué de 17 dynodes au cuivre - béryllium. A leur sortie du filtre quadripolaire, les ions sont collectés sur la première dynode où ils donnent naissance à un courant amplifié par le MES avec un temps de réponse quasiment nul. Le gain, et par conséquent la sensibilité du système de détection, sont fonctions de la tension de polarisation appliquée aux dynodes (1 à 3 kV).

Pour une tension de 3kV, le gain est de l'ordre de 10^5 et la sensibilité de 10^{-4} A/Torr ; c'est-à-dire que pour une pression de 10^{-12} Torr le courant ionique reçu par la première dynode est de 10^{-16} A, soit un flux de 600 ions/seconde.

Le signal électrique est enfin transmis à un amplificateur électromètre qui travaille en convertisseur courant - tension en délivrant une tension de 10 V à pleine déviation pour les gammes de mesure 10^{-6} A, 10^{-7} A, 10^{-8} A, ..., 10^{-12} A. La plus petite pression partielle décelable P1 est donc de 10^{-13} Torr :

$P1 = \text{sensibilité maximale de l'électromètre} / \text{sensibilité du détecteur} \times \text{gain}$

$$P1 = 10^{-12} / 10^{-4} \times 10^5 = 10^{-13} \text{ Torr}$$

Il est important de noter ici que la durée de montée de l'amplificateur électromètre augmente avec la sensibilité de la gamme de mesure :

- 0,2 ms pour 10^{-6} A
- 0,5 ms pour 10^{-7} A et 10^{-8} A
- 2 ms pour 10^{-9} A et 10^{-10} A
- 200 ms pour 10^{-11} A et 10^{-12} A

De plus l'amplificateur est équipé d'un système d'amortissement à 9 paliers qui sert à filtrer les ronflements et bruits de fond mais qui augmente alors la durée de montée de l'électromètre : on passe ainsi de 0,2 ms à 2 s pour le domaine 10^{-6} A. *Il convient donc d'adapter la vitesse de balayage des masses au temps de réponse de l'électromètre.*

L'utilisation d'un MES apporte non seulement une amélioration importante de la limite de détection de pressions partielles mais aussi, en permettant d'employer les gammes de mesure les plus faibles de l'électromètre, le MES contribue à réduire la constante de temps de l'appareil.

D) Etalonnage

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que de nombreux paramètres et réglages du spectromètre vont jouer un rôle important sur la sensibilité, la résolution et aussi sur l'allure générale du spectre de masse d'une molécule. Rappelons brièvement quelques exemples :

- le phénomène de dissociation dans la source ionique va déterminer l'intensité relative de chacun des pics dus aux ions fragments.
- Le choix de la valeur de $\lambda = U/V$ influe sur le pouvoir de résolution de l'appareil mais aussi sur la transmission T des ions ayant la masse m sélectionnée

$$T = \frac{\text{nombre d'ions de masse } m \text{ traversant le filtre}}{\text{nombre d'ions de masse } m \text{ pénétrant dans le filtre}}$$

Lorsque l'on augmente le pouvoir de résolution, on diminue la transmission et par conséquent, la sensibilité globale du spectromètre.

- La tension de polarisation du MES va modifier le gain d'amplification de courant et la sensibilité du détecteur.

- Une élévation de la pression totale va accroître le nombre de chocs ions/molécules gazeuses dans le filtre quadripolaire et abaisser la transmission.

C'est pourquoi l'identification d'un composé devra toujours être confirmée par la réalisation d'un spectre de référence. Quant à l'estimation de la pression partielle, elle nécessite un étalonnage de l'appareil dans des conditions aussi proches que possible des conditions de travail.

Pour comprendre le dépouillement d'un spectre de masse, il nous a paru souhaitable de préciser ici l'origine des différents pics qui constituent le spectre d'un composé. Trois phénomènes sont à la base de l'apparition de pics multiples :

- la fragmentation de la molécule mère,
- l'ionisation multiple de la molécule,
- l'existence d'isotopes.

Les deux premiers sont très dépendants de l'appareillage alors que le troisième ne traduit que l'abondance isotopique des différents atomes de la molécule : l'intensité relative de ces derniers pics doit donc rester insensible aux réglages du spectromètre.

Pour illustrer ces propos, nous avons choisi comme exemple le dioxyde de soufre SO_2 :

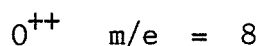
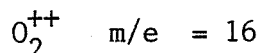
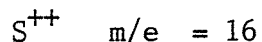
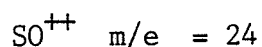
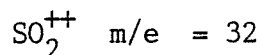
masse moléculaire = 64 \Rightarrow pic parent SO_2^+ $m/e = 64$

La dissociation de la molécule va conduire à la formation des fragments : SO , S , O_2 , O , qui par monoionisation donneront les pics :

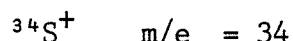
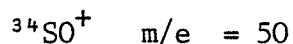
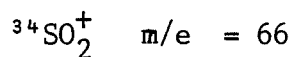
SO^+ $m/e = 48$ S^+ $m/e = 32$

O_2^+ $m/e = 32$ O^+ $m/e = 16$

L'ionisation double de la molécule mère et des fragments fera apparaître les pics :



L'abondance de l'isotope 34 du soufre (4,22 %) permet d'observer les pics :



Nous voyons donc qu'en partant d'une molécule simple comme SO_2 , les trois phénomènes (fragmentation, ionisation multiple, isotopes) conduisent à l'obtention d'un spectre qui peut devenir déjà compliqué si l'on poursuit l'étude de toutes les combinaisons possibles. Fort heureusement, les intensités relatives des pics diminuent rapidement avec le degré de complexité de formation de l'ion correspondant.

Il existe des catalogues (77) répertoriant les principaux pics du spectre de masse de nombreuses molécules. Ces tables de données aident beaucoup à l'identification de composés inconnus car elles permettent de retrouver rapidement la masse des principaux ions fragments. Par contre, les intensités relatives des différents pics ne sont données qu'à titre indicatif car ces intensités peuvent varier dans de larges proportions d'un appareil à l'autre.

Toutes ces remarques nous ont amenés à effectuer un spectre de référence des différents gaz que nous avons rencontrés au cours de nos expériences. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

gaz \ m/e	66	64	50	48	46	45	44	34	32	29	28	24	22	18	17	16	15	14	13	12	8	7
O ₂								0,4	100							41					0,4	
N ₂										0,8	100							21				0,3
CO ₂					0,4	1,1	100			0,3	30		1,8			33			0,2	19		
H ₂ O														100	34	9						
SO ₂	3	61	4,6	100				3	43			2,5				18						

INTENSITE RELATIVE DES DIFFERENTS PICS DU SPECTRE DE MASSE

Ces spectres ont été réalisés en introduisant directement dans l'enceinte du spectromètre et sous différentes pressions, les gaz purs issus de bouteilles de qualité " N " commercialisées par Air Liquide. Le spectre de l'eau a été obtenu par introductions d'air humide et déduction du spectre de l'air sec.

A l'exception du dioxyde de soufre, tous ces gaz ont des spectres de masse dont les différents pics ont des intensités relatives indépendantes de la pression régnant dans l'enceinte du spectromètre. Seul le dioxyde de soufre présente la particularité de posséder des pics dont les intensités relatives évoluent avec la pression ; ces fluctuations sont telles que parfois le pic parent ($m/e = 64$) n'est pas le pic d'intensité maximale. Cette évolution est peut-être due à des phénomènes liés à la température ou à une énergie trop grande des électrons primaires lors de l'ionisation (78).

En conservant le pic $m/e = 48$ comme référence 100, nous avons noté les variations d'intensité suivantes quand la pression de SO_2 dans l'enceinte du spectromètre croît de 10^{-6} mbar à $5 \cdot 10^{-4}$ mbar :

$$60 < I_{64} < 120$$

$$40 < I_{32} < 45$$

$$15 < I_{16} < 20$$

$$\text{avec } I_{48} = 100$$

On remarque donc que le rapport I_{32}/I_{48} reste quasiment constant ($\approx 0,40$) quelle que soit la pression. Cette observation est très importante pour nos expériences ultérieures car nous pouvons ainsi distinguer une désorption de SO_2 pur d'une désorption simultanée de SO_2 et de O_2 qui se traduira par un rapport I_{32}/I_{48} supérieur à 0,4.

Chapitre III

ETUDE PAR THERMODESORPTION DES INTERACTIONS

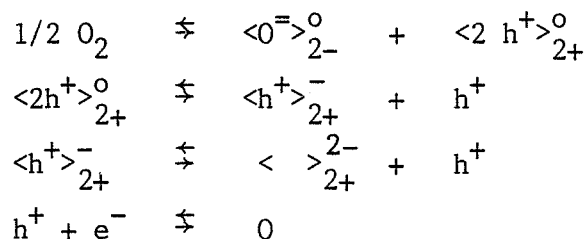
OXYGENE - OXYDE DE NICKEL

I - L'OXYDE DE NICKEL

A) Brefs rappels

L'oxyde de nickel est un arrangement d'ions Ni^{2+} et d'ions O^{2-} dans une structure du type NaCl. Sa conductivité électrique est faible à température ambiante et elle augmente rapidement avec la température. Ce comportement expérimental est caractéristique d'un semi-conducteur alors que le diagramme de bandes de l'oxyde de nickel laissait prévoir une conduction métallique. Ce paradoxe a fait l'objet de nombreuses études et les propriétés semi-conductrices de NiO ont souvent été corrélées à l'existence de défauts ponctuels incorporés dans le réseau cristallin, défauts dus en grande partie à un écart à la stoechiométrie.

C'est ainsi que l'oxyde de nickel, déficitaire en ions métalliques, présente des lacunes cationiques qui, pour préserver la neutralité électrique du cristal, seront neutres, simplement ionisées ou doublement ionisées. En utilisant les notations de Besson (79), on peut écrire les équilibres entre les différents défauts en présence :



Les porteurs majoritaires sont donc des trous h^+ et l'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p. On notera le rôle de l'oxygène qui, par incorporation dans le réseau, peut modifier l'écart à la stoechiométrie

et par conséquent, les concentrations en lacunes cationiques et en trous h^+ .

Une thèse soutenue au Laboratoire en 1979 par Meunier (2) est entièrement consacrée à cet aspect des interactions O_2/NiO et à leurs conséquences sur les propriétés électriques de l'oxyde de nickel. On pourra y trouver une revue bibliographique détaillée des caractéristiques électroniques, électriques et magnétiques de NiO . Retenons simplement ici que la non-stoechiométrie de l'oxyde va lui conférer de nombreuses propriétés.

Cet écart à la stoechiométrie est lui-même fonction de toute la biographie de l'échantillon (80) : mode d'obtention, traitement thermique, ... etc. La couleur de l'oxyde de nickel est souvent considérée comme un excellent indicateur de sa stoechiométrie (60) :

- noir : oxyde non stoechiométrique, semi-conducteur p,
- vert : oxyde quasi-stoechiométrique, isolant.

B) Préparation des échantillons

1°) NiO commercial

La grande majorité des résultats présentés dans ce travail a été obtenue à partir d'oxyde de nickel commercialisé par la société MERCK (NiO n° 6723). Il se présente sous forme d'une poudre noire dont la surface spécifique mesurée suivant la méthode B.E.T. (81) au moyen d'un analyseur "MICROMERITICS 2100D COULTRONICS" est d'environ $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (adsorbat = N_2 , $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$).

Afin de pouvoir comparer quantitativement nos résultats, il est important que la surface spécifique des échantillons n'évolue pas au cours de nos expériences du fait d'éventuels phénomènes de frittage. C'est pourquoi l'oxyde de nickel est préalablement cuit sous air pendant 7 heures à 750°C , température maximale d'adsorption que nous nous sommes fixés. Nous obtenons alors une poudre gris-vert dont la surface spécifique n'est plus que de $5,2 \text{ m}^2/\text{g}$ et nous avons vérifié que cette surface restait constante tout au long de nos expériences, même après un dégazage à 1000°C sous vide secondaire ($P < 10^{-5} \text{ mbar}$).

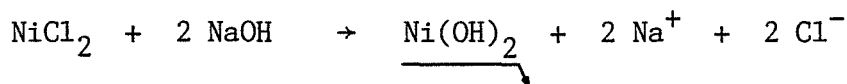
Pour mettre en évidence l'influence du traitement thermique, quelques expériences ont été réalisées avec des échantillons cuits à 1400°C sous air pendant quelques heures. L'oxyde de nickel ainsi traité est d'une couleur verte très soutenue et sa surface spécifique est très faible (de l'ordre de 0,1 à 0,2 m²/g).

2°) NiO synthétisé au laboratoire

Le mode d'obtention de l'oxyde de nickel étant à priori susceptible de conditionner ses propriétés d'adsorption, nous avons également effectué quelques expériences comparatives entre des échantillons d'origine différente. L'oxyde de nickel peut être facilement préparé par décomposition thermique de l'hydroxyde ou de l'oxalate.

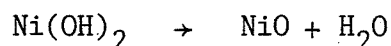
a) *Décomposition de l'hydroxyde de nickel* (82)

Lorsque l'on ajoute de la soude à une solution aqueuse de chlorure de nickel, l'hydroxyde précipite sous forme d'un dépôt gélatineux vert pomme :



Après plusieurs lavages à l'eau tiède, l'hydroxyde renferme encore de nombreuses impuretés. Pour le purifier, le gel est dissous dans l'ammoniaque concentrée puis reprécipité par ébullition. On obtient ainsi un produit cristallisé beaucoup plus facile à filtrer. L'hydroxyde est enfin lavé à l'eau dans un soxhlet.

La décomposition thermique de l'hydroxyde conduit à la formation de l'oxyde de nickel :



Sous air, cette décomposition a été réalisée en plusieurs étapes :

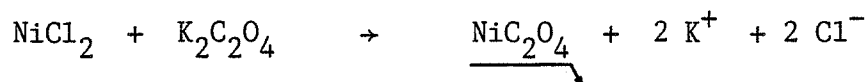
- montée en température jusqu'à 250°C,
- palier de 4 heures à 250°C,

- montée en température jusqu'à 750°C,
- palier de 7 heures à 750°C.

Nous avons également préparé l'oxyde par décomposition sous vide. L'hydroxyde est préalablement dégazé à température ambiante puis maintenu sous vide dynamique pendant le chauffage. Il est alors possible de suivre le dégagement gazeux à l'aide du spectromètre de masse (figure 16) ; dans ces conditions, la décomposition se traduit par un pic d'eau ($m/e = 18$) très intense et étroit, centré à 260°C. On notera également le dégagement de CO_2 ($m/e = 44$) en trois étapes successives dont l'une coïncide avec la décomposition de l'hydroxyde.

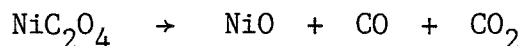
b) *Décomposition de l'oxalate de nickel* (83)

L'oxalate de nickel est obtenu en traitant une solution aqueuse de chlorure de nickel par une solution aqueuse d'oxalate de potassium :



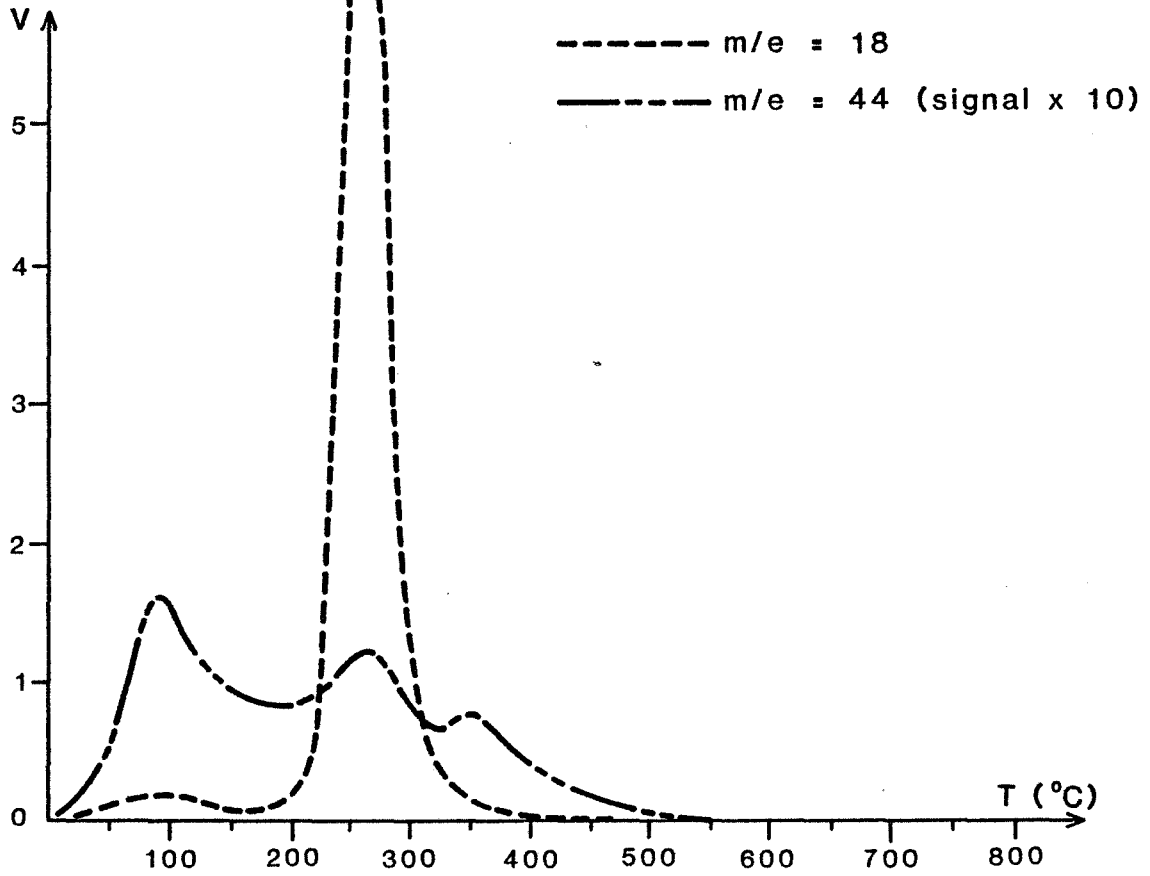
Le précipité est lavé à l'eau chaude puis filtré sur verre fritté. La pâte vert clair ainsi obtenue est lavée à l'eau dans un soxhlet puis séchée à l'étuve à 120°C.

La décomposition thermique sous air est effectuée en une seule étape : l'oxalate est directement introduit dans le four porté à 750°C :



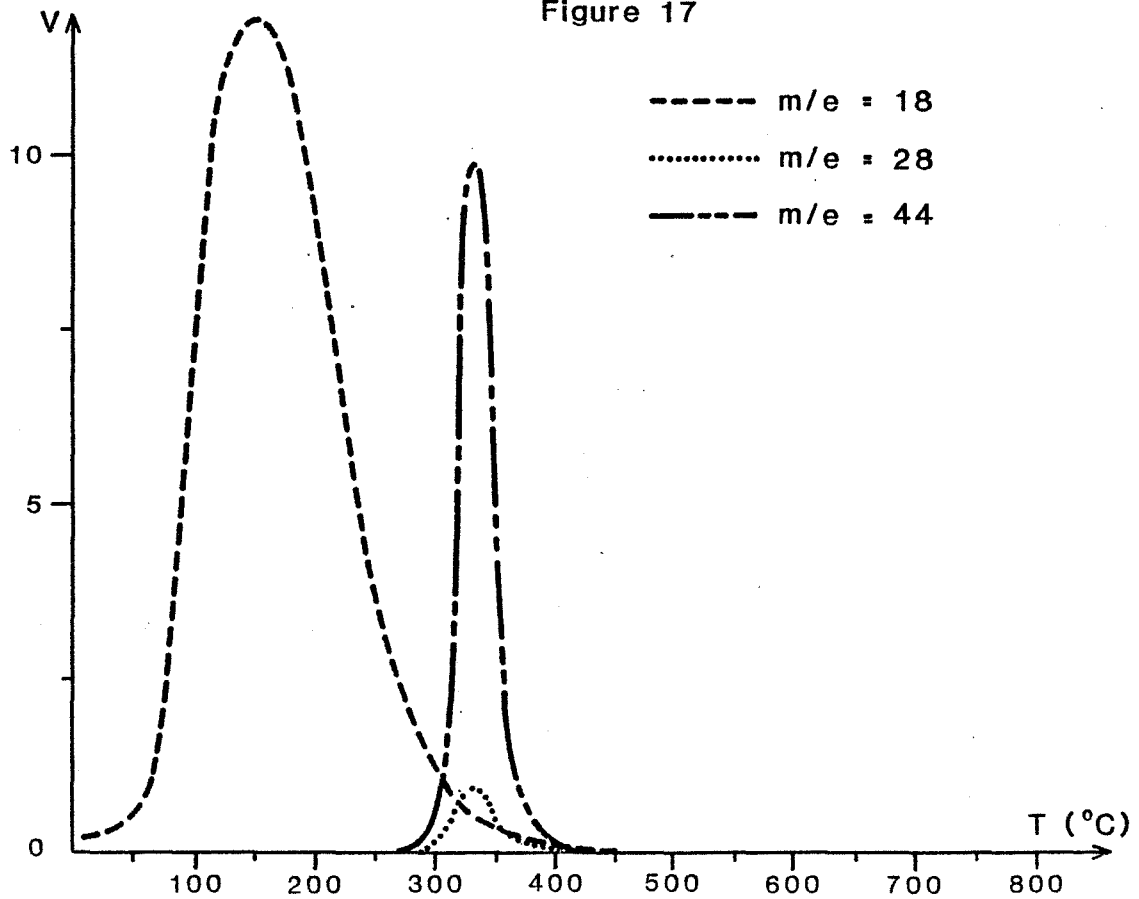
Comme pour l'hydroxyde, on peut envisager de réaliser cette décomposition sous vide dynamique mais la réaction est alors très difficile à contrôler et on obtient un mélange Ni/NiO dans des proportions variables de 0 à 100 % de nickel métallique (analyse effectuée par diffraction X). En effet, comme le montre la figure 17, l'oxalate se décompose sous vide vers 330°C en donnant lieu à un important dégagement de CO_2 ($m/e = 44$) avec une très faible proportion de CO ($m/e = 28$). Ce résultat confirme l'analyse par diffraction X et nous permet de conclure que la décomposition sous vide de

Figure 16



TPD obtenue par décomposition de 1 mg de Ni(OH)_2

Figure 17



TPD obtenue par décomposition de NiC_2O_4 (1 mg)

l'oxalate de nickel se déroule essentiellement selon la réaction :

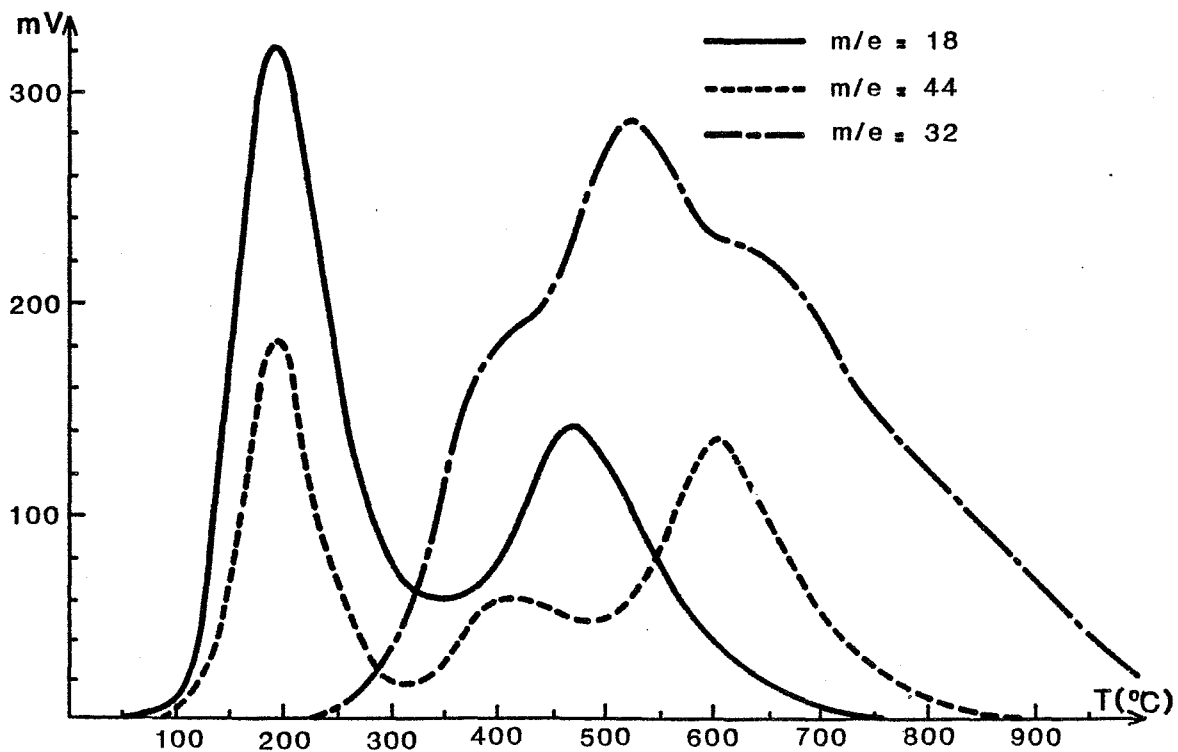


Cette voie de synthèse de l'oxyde de nickel a donc été abandonnée.

II - THERMODESORPTION DE L'OXYGENE ADSORBE SUR NiO

A) Procédure expérimentale

Quelle que soit leur provenance, les échantillons d'oxyde de nickel ont donc été cuits sous air à 750°C (exceptionnellement à 1400°C). Une prise d'essai de 1 g est introduite dans le tube réacteur en quartz et dégazée sous vide secondaire à température ambiante. Lorsque la pression est stabilisée en dessous de 10^{-5} mbar, le spectromètre de masse peut être connecté avec le réacteur et l'échantillon est alors porté à 1000°C à raison de 14°C/minute.



TPD obtenue à partir de NiO fritté sous air

Figure 18

La figure 18 présente le spectre de thermodésorption typique que l'on enregistre dans ces conditions. Les gaz qui se désorbent sont l'eau ($m/e = 18$), l'oxygène ($m/e = 32$) et le dioxyde de carbone ($m/e = 44$).

Le spectre de l'eau présente deux pics parfaitement distincts positionnés respectivement à 180 et 470°C. Ces deux pics correspondent très probablement à la déshydratation puis à la déshydroxylation de l'oxyde.

Le spectre relatif au dioxyde de carbone révèle l'existence de trois espèces caractérisées par des pics de thermodésorption à 180, 410 et 610°C.

Enfin, la désorption d'oxygène se traduit par un spectre beaucoup plus complexe présentant un maximum à 520°C et divers épaulements qui sont déjà l'indice de l'existence de plusieurs espèces adsorbées avec des énergies différentes.

Pour obtenir une surface aussi " propre " que possible, l'échantillon est maintenu sous vide dynamique secondaire à une température de 750°C pendant une quinzaine d'heures. La température est ensuite ajustée à la valeur T_A souhaitée pour réaliser l'adsorption et l'oxygène est introduit dans le réacteur sous une pression de 100 mbar. Cette pression a été choisie pour se placer dans des conditions relativement proches de celles d'un capteur à gaz travaillant sous pression atmosphérique.

L'échantillon est laissé au contact de l'oxygène gazeux pendant un temps t avant d'être refroidi brutalement. Cette trempe a pour but d'interrompre l'adsorption et de figer les espèces d'oxygène adsorbé. Le réacteur est alors remis sous vide afin d'évacuer l'oxygène gazeux ; cette opération est en général effectuée à température ambiante mais, pour certaines expériences, la température de dégazage a été fixée à une valeur T_D .

Lorsque la pression est de nouveau stabilisée en dessous de 10^{-5} mbar, l'échantillon est chauffé suivant une programmation linéaire de température de 14°C/minute et le spectre de thermodésorption de l'oxygène est enregistré.

Le protocole opératoire suivi lors de nos expériences de thermodésorption peut se résumer ainsi :

1 - cuisson sous air, 7 heures, 750°C,

- 2 - dégazage : 10^{-6} mbar, 1 nuit, 750°C ,
- 3 - adsorption de O_2 : 100 mbar, temps t , température T_A ,
- 4 - trempe de l'échantillon,
- 5 - dégazage : 10^{-6} mbar, 1 heure, température T_D ,
- 6 - enregistrement du spectre de thermodésorption ($14^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).

B) Influence de la température d'adsorption T_A

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène en fonction de la température d'adsorption. Le temps d'exposition de l'échantillon à l'oxygène gazeux a été fixé à 1 heure et la température de dégazage T_D à 20°C .

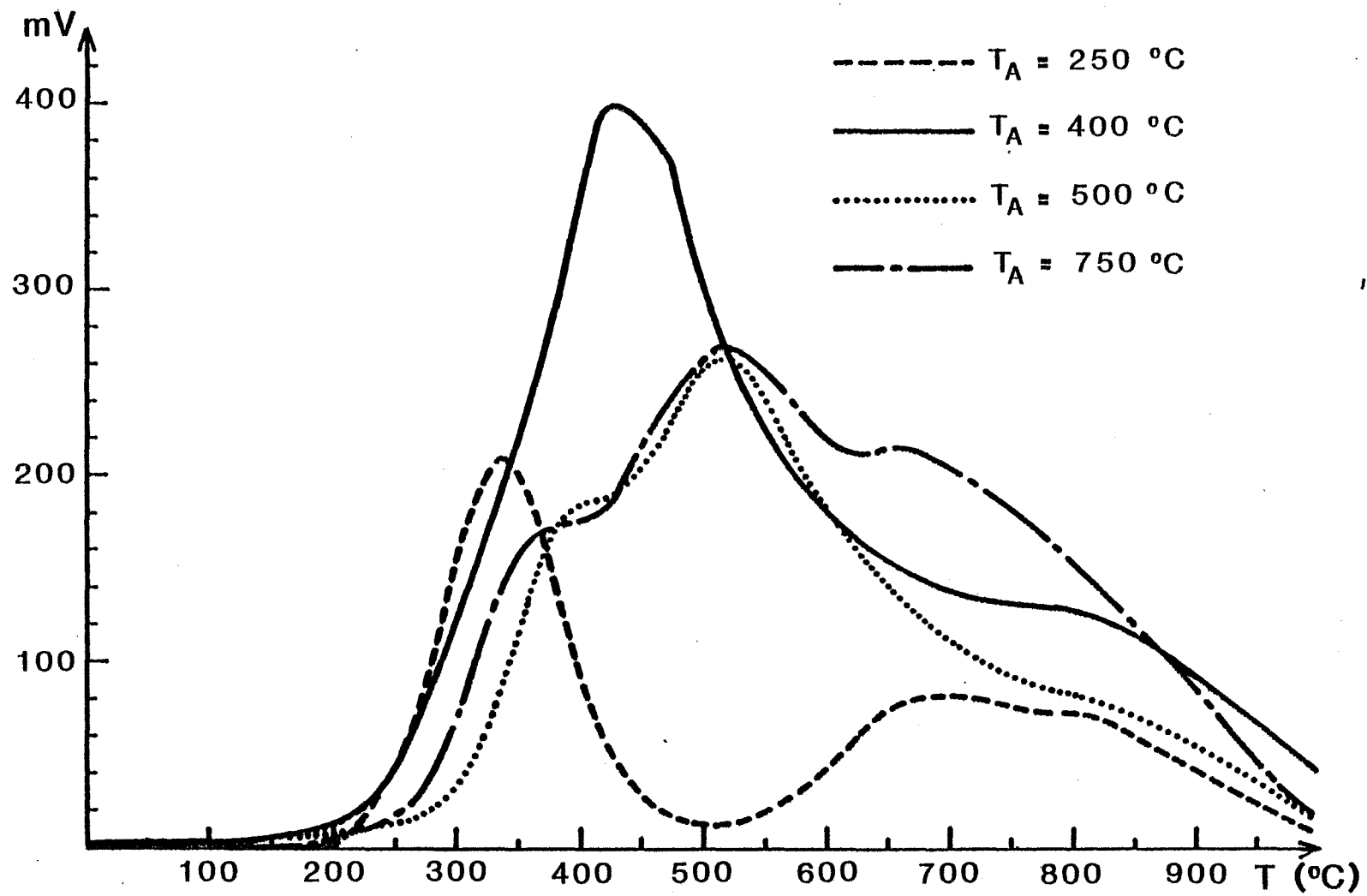
Nous avons reporté sur la figure 19 les spectres obtenus après adsorption de l'oxygène à des températures $T_A = 250^{\circ}\text{C}$, 400°C , 500°C et 750°C .

1°) $T_A = 250^{\circ}\text{C}$

Le spectre se décompose en deux parties bien distinctes. Le premier pic, centré à 320°C , présente le profil traditionnel d'un pic de thermodésorption et semble donc représentatif d'une seule espèce adsorbée. Par contre, le massif qui s'étend de 600 à 950°C avec un épaulement vers 830°C , résulte très certainement de la juxtaposition d'au moins deux pics voisins en température.

2°) $T_A = 400^{\circ}\text{C}$

On constate tout d'abord que la quantité totale d'oxygène chimisorbé (proportionnelle à l'aire inscrite sous le spectre) est beaucoup plus importante que pour $T_A = 250^{\circ}\text{C}$. Mais il convient surtout de noter que la vitesse de désorption est maximale entre 400 et 600°C , c'est-à-dire dans le domaine de température où elle était quasiment nulle sur le spectre précédent. Ce résultat traduit l'existence de nouveaux états énergétiques de l'oxygène adsorbé, états qui ne sont pas créés à 250°C .



TPD de l'oxygène en fonction de la température d'adsorption T_A

Figure 19

$$3^{\circ) T_A = 500^{\circ}\text{C}$$

Ici encore le spectre de thermodésorption a subi de profondes modifications. Le maximum se situe maintenant à 520°C et un épaulement très net apparaît vers 410°C.

$$4^{\circ) T_A = 750^{\circ}\text{C}$$

On retrouve le maximum à 520°C et l'épaulement vers 400°C mais un nouvel " accident " apparaît sur le spectre vers 640°C.

Cette première série de résultats permet de mettre en relief l'évolution considérable de l'état énergétique de l'oxygène adsorbé avec la température d'adsorption. Dans tous les cas, nous avons obtenu des spectres très complexes présentant divers épaulements qui sont révélateurs de la coexistence de plusieurs espèces adsorbées. La température d'adsorption apparaît donc déjà comme un paramètre prépondérant pour déterminer la nature des espèces oxygénées adsorbées.

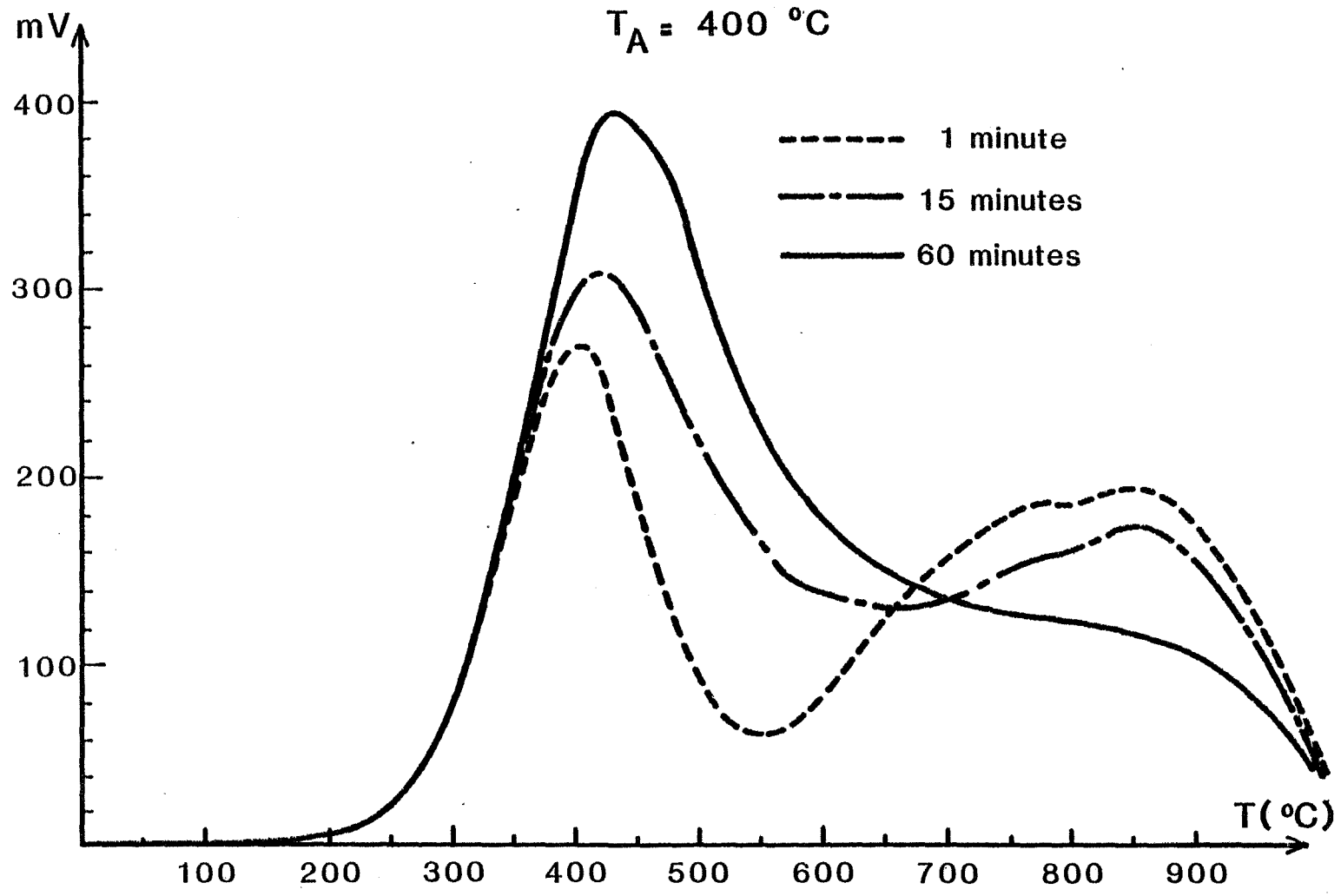
Pour aider à la compréhension et au dépouillement de ces spectres, nous avons effectué des expériences dans lesquelles nous avons fait varier la durée de l'adsorption de l'oxygène.

C) Influence du temps d'adsorption

L'adsorption est interrompue en réalisant une trempe de l'échantillon après l'avoir laissé au contact de l'oxygène gazeux pendant un temps t . Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour $T_A = 250^{\circ}\text{C}$, 400°C et 500°C ; la température de dégazage étant toujours fixée à 20°C .

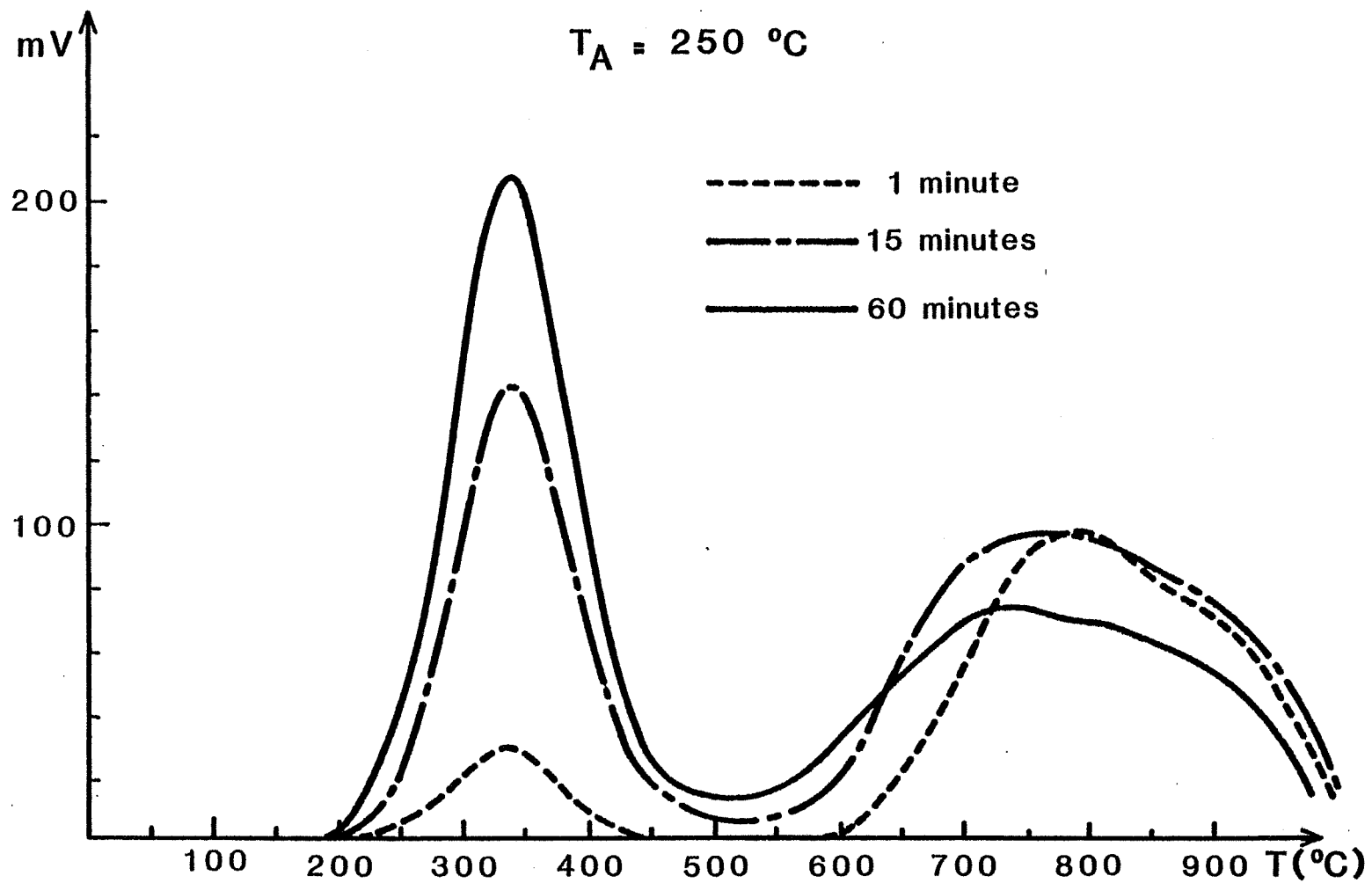
$$1^{\circ) T_A = 250^{\circ}\text{C}$$

Les spectres correspondant à des temps d'adsorption d'1 minute,



Evolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène
en fonction du temps d'adsorption

Figure 21



Evolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène
en fonction du temps d'adsorption

Figure 20

15 minutes et 60 minutes ont été reportés sur la figure 20.

L'évolution du premier pic nous semble particulièrement intéressante à suivre. En effet, on constate que ce pic croît régulièrement avec la durée d'adsorption mais *le maximum reste toujours positionné à 320°C et le pic conserve le même profil sensiblement symétrique*. Ce résultat confirme donc que ce pic est bien représentatif d'un seul état énergétique de l'oxygène adsorbé et nos spectres permettent de suivre aisément sa cinétique d'apparition à la surface de l'oxyde de nickel.

Les déformations du massif entre 600 et 950°C sont pour l'instant beaucoup plus difficiles à interpréter mais elles ne peuvent se concevoir que par la contribution simultanée de plusieurs pics "élémentaires". D'autre part, il peut paraître assez paradoxal d'observer une diminution de la surface de ce massif pour des temps d'adsorption croissants. En effet, ce résultat semble indiquer que les espèces concernées sont très rapidement créées à la surface de l'oxyde de nickel mais que *leur concentration diminue ensuite dans le temps*.

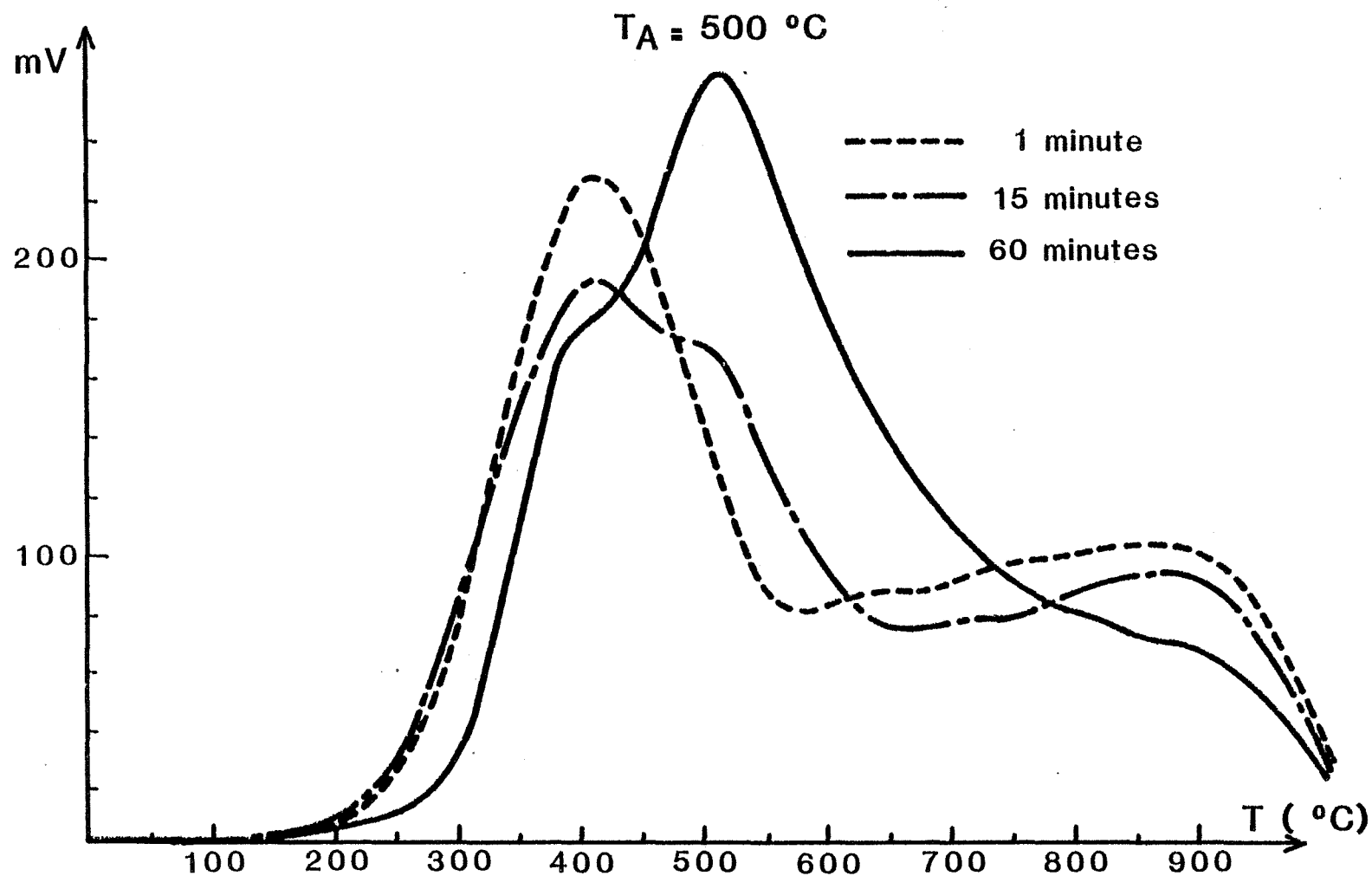
2°) $T_A = 400^\circ\text{C}$ (figure 21)

Après une minute d'adsorption, on obtient un spectre qui présente un pic sensiblement symétrique et positionné à 410°C ; on trouve ensuite l'habituel massif 600 - 950°C. Mais, à l'inverse du pic à 320°C du cas précédent, le pic situé à 410°C se déforme progressivement au fur et à mesure de sa croissance : la création d'une nouvelle espèce commence par élargir ce pic vers les hautes températures puis, pour $t = 60$ minutes, on peut observer un léger épaulement vers 500°C.

Le massif 600 - 950°C présente toujours deux extrêma à 740 et 860°C et on retrouve le phénomène déjà mentionné pour $T_A = 250^\circ\text{C}$, à savoir la diminution de surface de ce massif avec l'augmentation du temps d'adsorption.

3°) $T_A = 500^\circ\text{C}$ (figure 22)

C'est probablement pour cette température d'adsorption que nous avons obtenu les résultats les plus intéressants pour comprendre comment



Evolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène
en fonction du temps d'adsorption

Figure 22

la superposition de plusieurs pics élémentaires de thermodésorption modifie l'allure du spectre global.

En effet, pour $t = 1$ minute, on retrouve le pic situé à 410°C mais sa grande largeur laisse déjà supposer l'existence d'une autre espèce se désorbant à une température légèrement supérieure. Cette hypothèse se confirme sur le spectre réalisé pour $t = 15$ minutes où cette seconde espèce apparaît nettement sous forme d'un épaulement à 520°C . Enfin, lorsque $t = 60$ minutes, la seconde espèce est devenue prépondérante et le spectre présente maintenant un maximum à 520°C avec un épaulement à 410°C correspondant à la première espèce.

Cet exemple nous paraît particulièrement important car il permet de vérifier que l'oxygène chimisorbé se distribue à la surface de l'oxyde en un certain nombre d'états énergétiques discrets. Chacun de ces états est caractérisé par un pic élémentaire de thermodésorption toujours positionné à la même température (à $\approx 10^{\circ}\text{C}$ près) ; nous noterons T_M cette température correspondant au sommet du pic.

Le spectre global de thermodésorption de l'oxygène résulte donc de la juxtaposition de plusieurs pics élémentaires. Chacun de ces pics est caractéristique d'une espèce différente qui possède sa propre cinétique d'adsorption et sa propre concentration à l'équilibre. L'intensité de chacun des pics va donc évoluer différemment selon la température d'adsorption T_A et le temps d'adsorption t , d'où les modifications enregistrées sur le spectre global.

Par recoupements entre nos différents spectres expérimentaux, nous avons pu dénombrer ainsi *6 états distincts de l'oxygène chimisorbé à la surface de l'oxyde de nickel*. Ces 6 espèces se caractérisent par leur pic de thermodésorption positionné respectivement à 320°C , 410°C , 520°C , 640°C , 740°C et 860°C .

Ces résultats sont parfaitement en accord, et viennent compléter, ceux qui ont été publiés par Gay (58) et par Seiyama et coll. (28).

Dans la suite de ce travail, nous adopterons les notations suivantes :

Espèce Adsorbée	O ¹	O ²	O ³	O ⁴	O ⁵	O ⁶
T _M (°C)	320	410	520	640	740	860

D) Influence de la température de dégazage

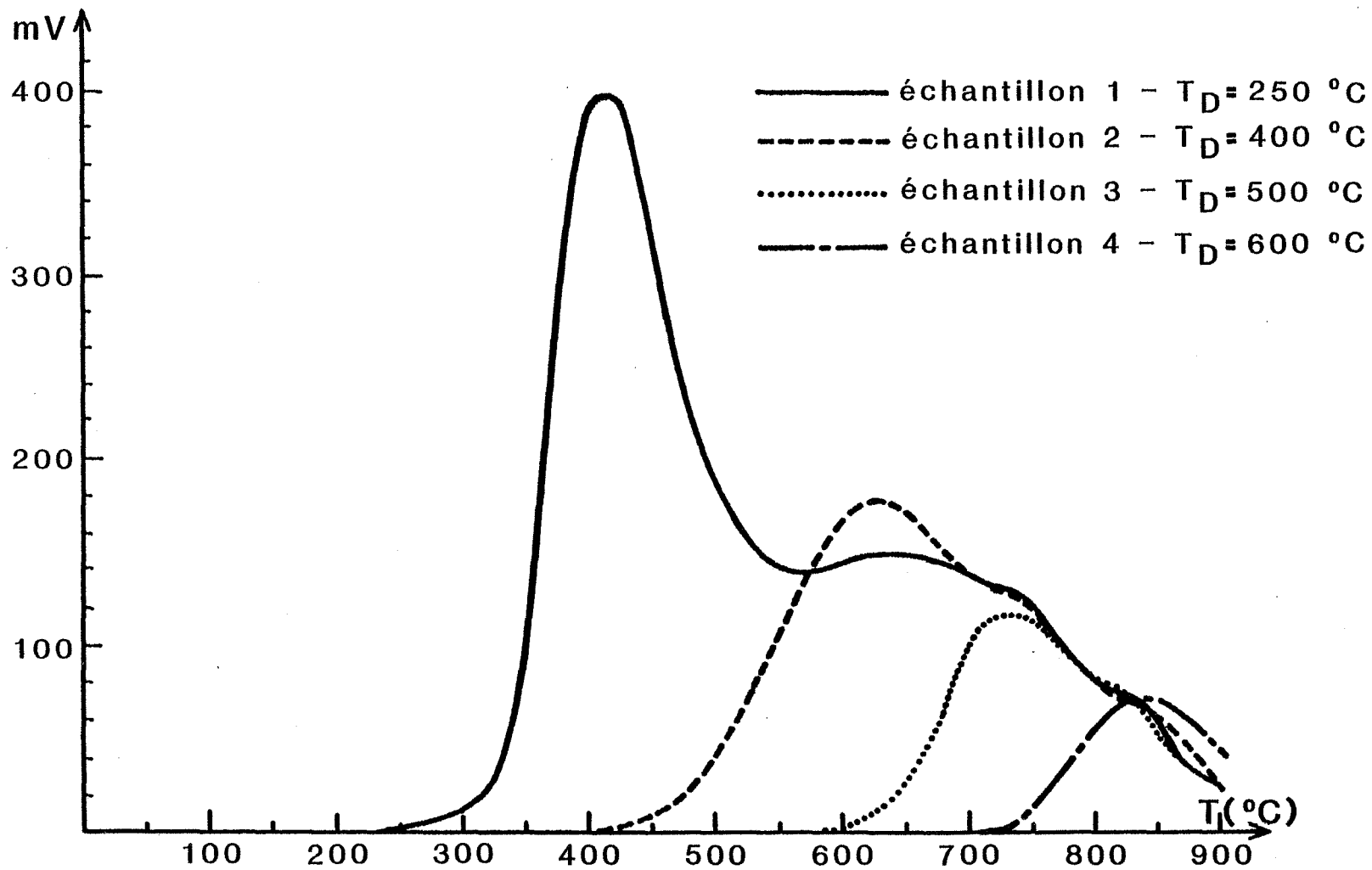
Nous avons vu que chaque espèce oxygénée est caractérisée par son énergie d'activation de désorption ; par conséquent, en jouant sur la température de dégazage T_D, il doit être possible d'éliminer sélectivement une ou plusieurs espèces adsorbées. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences avec des échantillons qui, après adsorption de l'oxygène à 600°C pendant quelques minutes, ont été dégazés pendant 1 heure à différentes températures T_D.

Nous avons choisi pour T_D les valeurs suivantes : 250°C, 400°C, 500°C, 600°C et 750°C ; les spectres de thermodésorption réalisés à partir des 5 échantillons ainsi prétraités sont reportés sur la figure 23.

En ce qui concerne l'échantillon 1 (T_D = 250°C), le spectre obtenu est représentatif de 5 des 6 espèces précédemment identifiées : O², O³, O⁴, O⁵ et O⁶. Les autres spectres permettent de constater que, par augmentation de la température de dégazage T_D, ces espèces ont été successivement éliminées de la surface. Ainsi, l'échantillon 2 (T_D = 400°C) ne possède plus que les espèces O⁴, O⁵ et O⁶ et l'échantillon 5 (T_D = 750°C) présente un spectre rigoureusement plat montrant que toutes les espèces ont été désorbées.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau suivant :

Figure 23



TPD après adsorption de O_2 sur NiO à 600°C
et dégazage à différentes températures T_D

Echantillon	T_D	Espèces présentes à la surface
1	250	$O^6 + O^5 + O^4 + O^3 + O^2$
2	400	$O^6 + O^5 + O^4$
3	500	$O^6 + O^5$
4	600	O^6
5	750	Aucune

Il est important de souligner que l'on obtient exactement les mêmes résultats si, après dégazage à la température T_D choisie, l'échantillon est tout d'abord refroidi et maintenu sous vide dynamique à une température quelconque $T < T_D$ avant la réalisation du spectre de thermodésorption. Par conséquent, *il n'y a pas de réarrangement entre les différentes espèces adsorbées* : par exemple, sur l'échantillon 2 dégazé à 400°C, les espèces O^2 et O^3 ne sont pas régénérées à partir des espèces O^4 , O^5 ou O^6 encore présentes à la surface de l'oxyde de nickel.

D'autre part, cette étude nous a permis de montrer que certaines espèces ne peuvent être désorbées qu'à relativement haute température. Ce résultat permet de mieux comprendre l'origine de certains phénomènes relatés dans la littérature. En effet, il a été signalé à différentes reprises (25,57,62) que plusieurs cycles adsorption - désorption sont nécessaires avant d'obtenir des résultats reproductibles et réversibles lorsque l'on travaille en isotherme à 400°C ou 500°C. Nos courbes de thermodésorption permettent de constater que pour ces températures, des espèces telles que O^5 et O^6 notamment, sont créées à la surface de l'oxyde de nickel mais *qu'elles ne peuvent pas ensuite être désorbées*. Par conséquent, lors de la première introduction d'oxygène gazeux sur un échantillon vierge, on observe un signal (calorimétrique, électrique, ...) qui traduit l'adsorption de toutes les espèces. Par contre, lors des cycles suivants, *seules les espèces qui ont été désorbées pourront être régénérées* à la surface et donner lieu alors à des phénomènes apparemment réversibles.

Afin de vérifier cette interprétation, nous avons effectué des expériences de microcalorimétrie en isotherme à 500°C et à 750°C. Pour cette dernière température, toutes les espèces peuvent être désorbées et on devrait donc observer des signaux réversibles dès le premier cycle adsorption - désorption.

E) Approche calorimétrique

Après avoir subi les prétraitements habituels, une prise d'essai de 3 g de NiO est introduite dans l'enceinte réactionnelle du microcalorimètre Tian et Calvet où l'on réalise plusieurs cycles adsorption - désorption d'oxygène.

1°) T = 500°C

Les résultats obtenus en isotherme à 500°C sont reportés sur la figure 24. La première introduction de 100 mbar d'oxygène (courbe a) sur un échantillon préalablement dégazé jusqu'à 1000°C sous vide secondaire, induit un signal exothermique correspondant à un dégagement de chaleur $Q_1 = - 3,711$ joules. L'équilibre thermique est atteint après environ une heure ; l'échantillon est alors remis sous vide dynamique et on enregistre un signal endothermique $Q'_1 = 1,164$ joule.

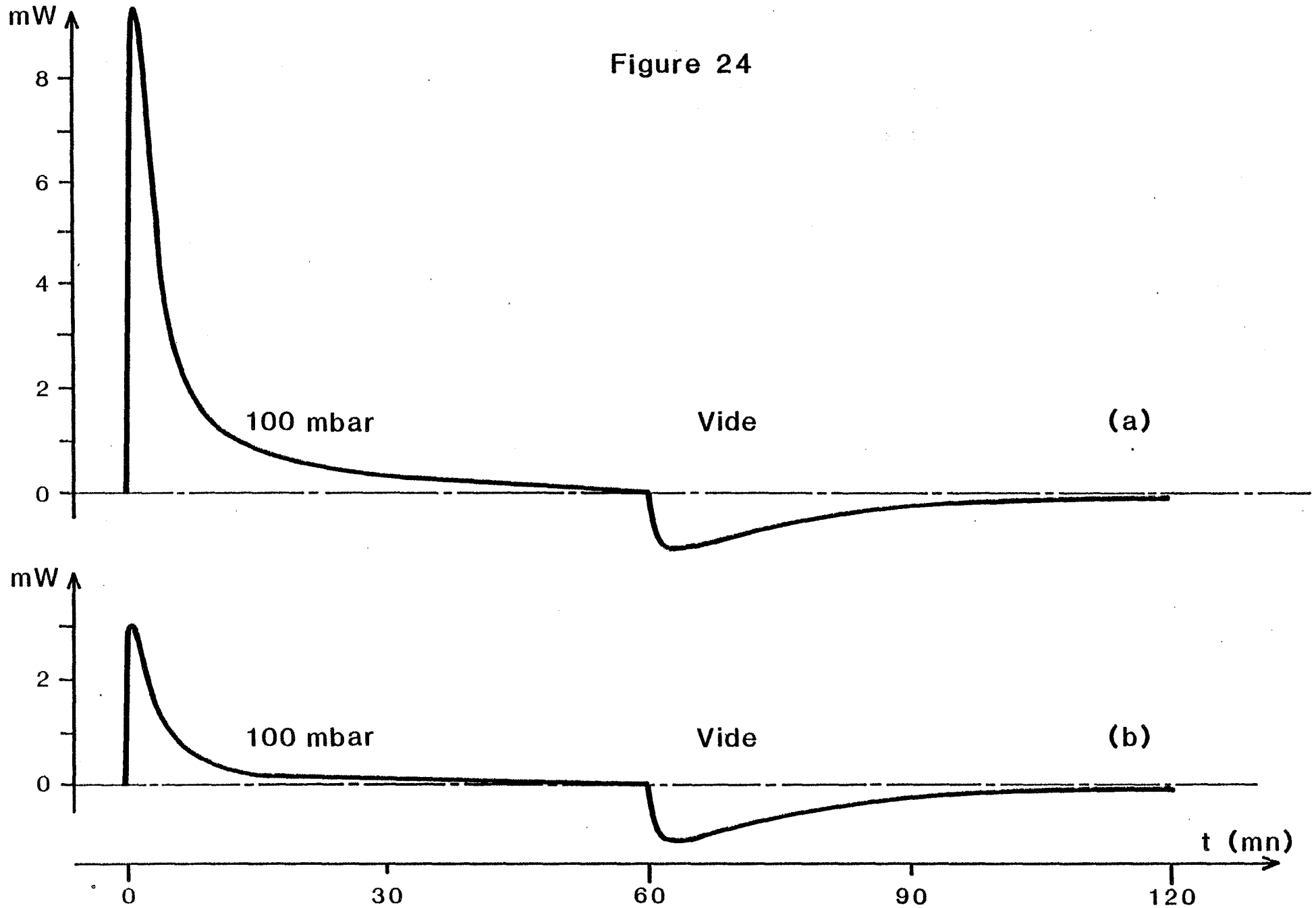
Les cycles adsorption - désorption ultérieurs conduisent tous à des signaux identiques reportés sur la courbe b. L'adsorption et la désorption s'accompagnent du même échange thermique :

$$Q'_2 = - Q_2 = Q'_1 = 1,164 \text{ J}$$

2°) T = 750°C (figure 25)

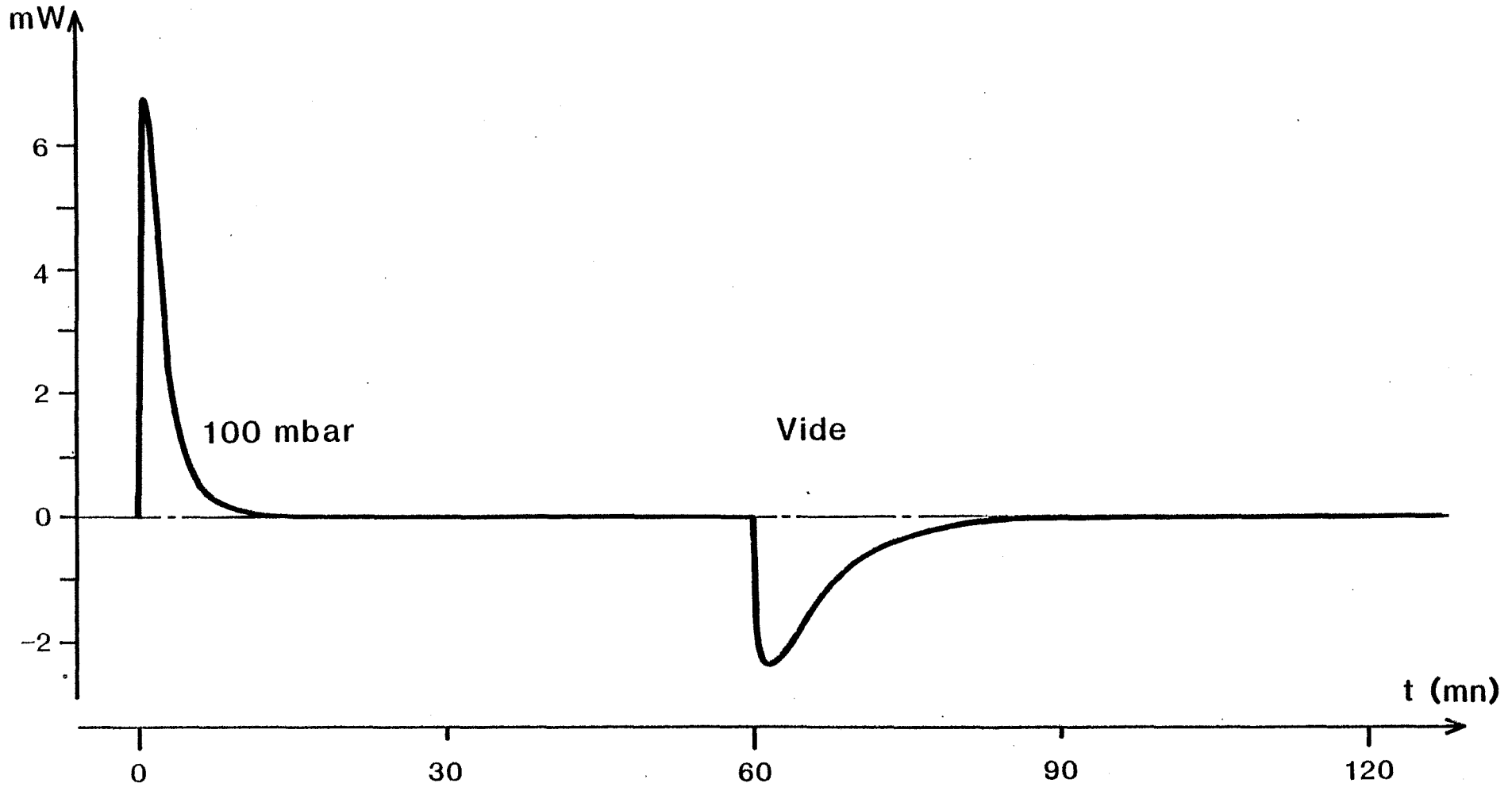
La première introduction de 100 mbar d'oxygène induit un signal exothermique de faible durée (15 minutes environ) alors que la remise sous vide de l'échantillon donne lieu à un signal endothermique s'étalant sur près d'une heure. Ces deux pics ont cependant la même surface ; le phénomène est

Figure 24



Adsorption de O_2 sur NiO à $500^\circ C$ - Etude calorimétrique

Figure 25



Adsorption de O_2 sur NiO à 750 °C - étude calorimétrique

donc totalement réversible bien que la cinétique de désorption soit plus lente que la cinétique d'adsorption. Ce résultat est confirmé par un second cycle adsorption - désorption qui permet de retrouver des signaux rigoureusement identiques à ceux observés lors du premier cycle.

Ces expériences de microcalorimétrie nous ont donc permis de retrouver les résultats attendus et de confirmer que *pour des températures de dégazage inférieures à 750°C, certaines espèces restent adsorbées " irréversiblement " à la surface de l'oxyde de nickel.*

F) Influence du mode de préparation de l'échantillon

Les quelques expériences que nous avons réalisées avec les échantillons d'oxyde de nickel préparés par décomposition thermique de l'oxalate ou de l'hydroxyde ne nous ont pas permis de mettre en évidence de modifications fondamentales du spectre de thermodésorption par rapport aux résultats obtenus avec l'oxyde de nickel MERCK fritté à 750°C.

Par contre, l'échantillon qui a été cuit sous air à 1400°C se différencie nettement de tous les autres. Quelle que soit la température d'adsorption, les spectres réalisés à partir de cet échantillon sont toujours rigoureusement " plats " dans tout le domaine de température 20 - 1000°C. La sensibilité du spectromètre de masse ayant été augmentée en conséquence, on ne peut pas imputer ce résultat à la seule diminution de surface spécifique de l'oxyde ainsi traité. Il semble donc que cet échantillon ne donne pas lieu à des phénomènes d'adsorption de l'oxygène ; il convient d'ailleurs de souligner qu'il conserve toujours sa couleur verte ce qui, compte tenu des résultats publiés par Gravelle (26), confirmerait l'absence d'adsorption d'oxygène.

Ainsi, le traitement thermique tient un rôle beaucoup plus important dans la biographie des échantillons que la nature du sel de départ.

G) Quantification des résultats

Tous les spectres que nous avons présentés jusqu'à présent sont

exprimés en unités arbitraires : mV délivrés par l'amplificateur - électromètre du spectromètre de masse. Bien que ce signal soit directement proportionnel à la pression partielle d'oxygène, il ne permet pas d'avoir facilement accès à la quantité d'oxygène initialement chimisorbé à la surface de nos échantillons. Pour pouvoir quantifier nos résultats nous avons donc été amenés à effectuer des expériences de thermogravimétrie.

Les mesures ont été réalisées sur une prise d'essai de 1 g de NiO. L'échantillon a été laissé au contact de l'oxygène gazeux pendant 1 heure à une température d'adsorption $T_A = 500^\circ\text{C}$. Après évacuation de l'oxygène gazeux à 20°C , l'échantillon est réchauffé selon une programmation de $14^\circ\text{C}/\text{minute}$ et la perte de masse due à la désorption de l'oxygène chimisorbé est suivie à l'aide d'une microbalance. Cette expérience ayant été réalisée selon le protocole opératoire habituellement suivi pour nos expériences de thermodésorption, il est possible de comparer les résultats obtenus par ces deux méthodes (figure 26).

Lors de la désorption de l'oxygène, nous avons enregistré une perte de masse Δm de 263 $\mu\text{grammes}$ par gramme de NiO, soit :

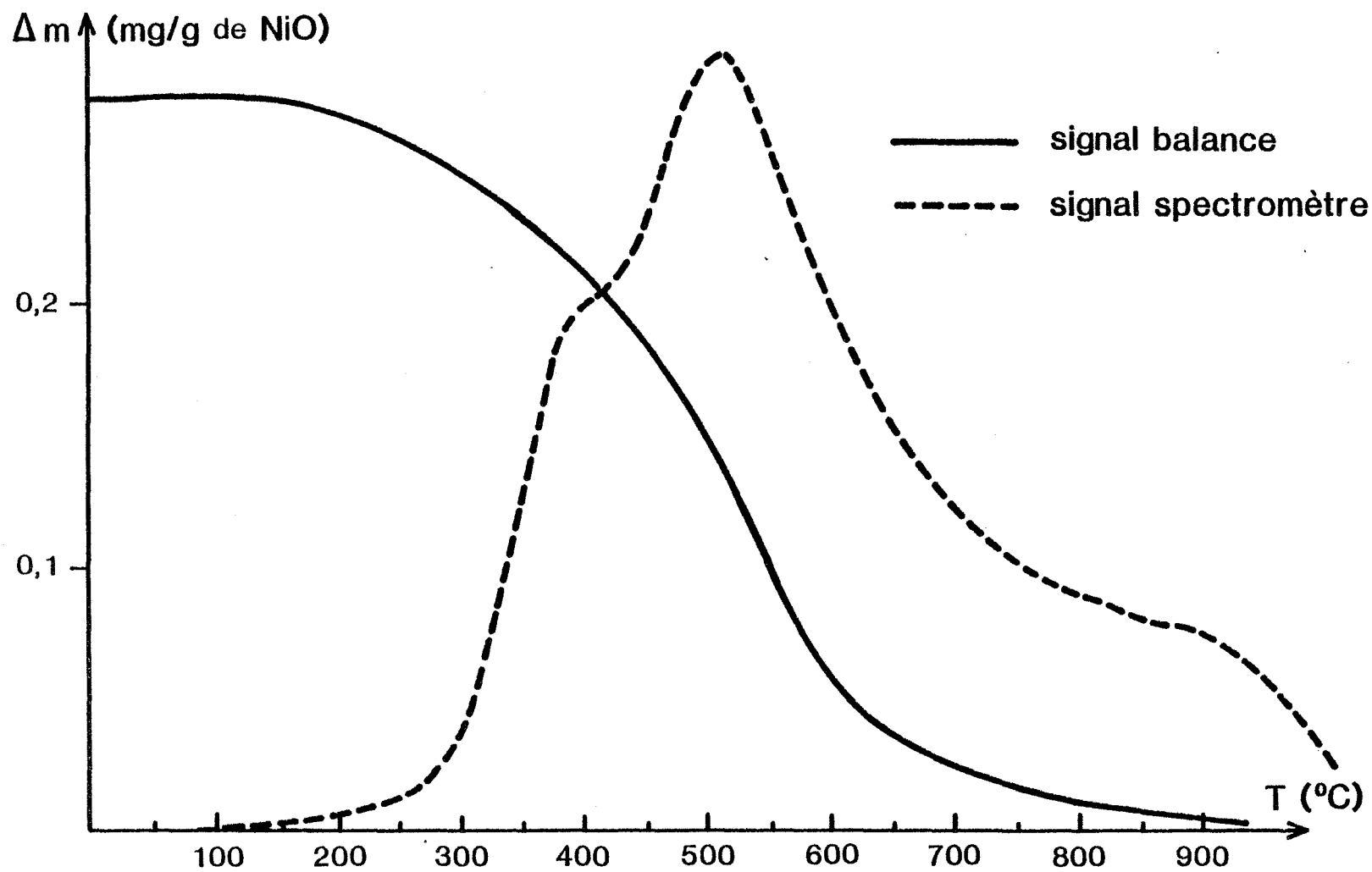
$$C = 8,22 \mu\text{moles de } O_2/\text{g de NiO}$$

Compte tenu de la surface spécifique de nos échantillons ($5,2 \text{ m}^2/\text{g}$), cette quantité totale d'oxygène chimisorbé peut également s'exprimer sous la forme :

$$C = 1,58 \mu\text{moles de } O_2/\text{m}^2 \text{ de NiO}$$

Un spectre de thermodésorption est une courbe " vitesse de désorption = $f(T) = f(at)$ " où a est la vitesse de programmation en température. Cette courbe est donc la dérivée du signal enregistré par thermogravimétrie et la quantité totale d'oxygène chimisorbé est proportionnelle à l'aire inscrite sous le spectre de thermodésorption. Nous avons pu établir ainsi un coefficient de conversion :

$$\begin{array}{l} \text{surface inscrite sous le spectre (en mV } \times \text{ } ^\circ\text{C)} \quad \rightarrow \\ \text{quantité d'oxygène chimisorbé (en } \mu\text{moles de } O_2/\text{m}^2 \text{ de NiO)} \end{array}$$



Thermodesorption de l'oxygène préadsorbé sur NiO à 500 °C

Figure 26

La valeur de ce coefficient est :

$$10\ 000\ \text{mV} \times ^\circ\text{C} \leftrightarrow 0,2\ \mu\text{mole de O}_2/\text{m}^2\ \text{de NiO}$$

Ce qui traduit en vitesse de désorption V_d devient :

$$100\ \text{mV} \leftrightarrow 0,46\ 10^{-3}\ \mu\text{mole de O}_2/\text{m}^2\ \text{de NiO} \times \text{seconde}$$

Ce coefficient de conversion, calculé à partir des courbes obtenues pour $T_A = 500^\circ\text{C}$ et $t = 1$ heure, reste valable pour toutes nos expériences de thermodésorption qui ont été réalisées dans les mêmes conditions :

- même vitesse de programmation en température,
- même vitesse de pompage,
- même volume mort de l'enceinte réactionnelle.

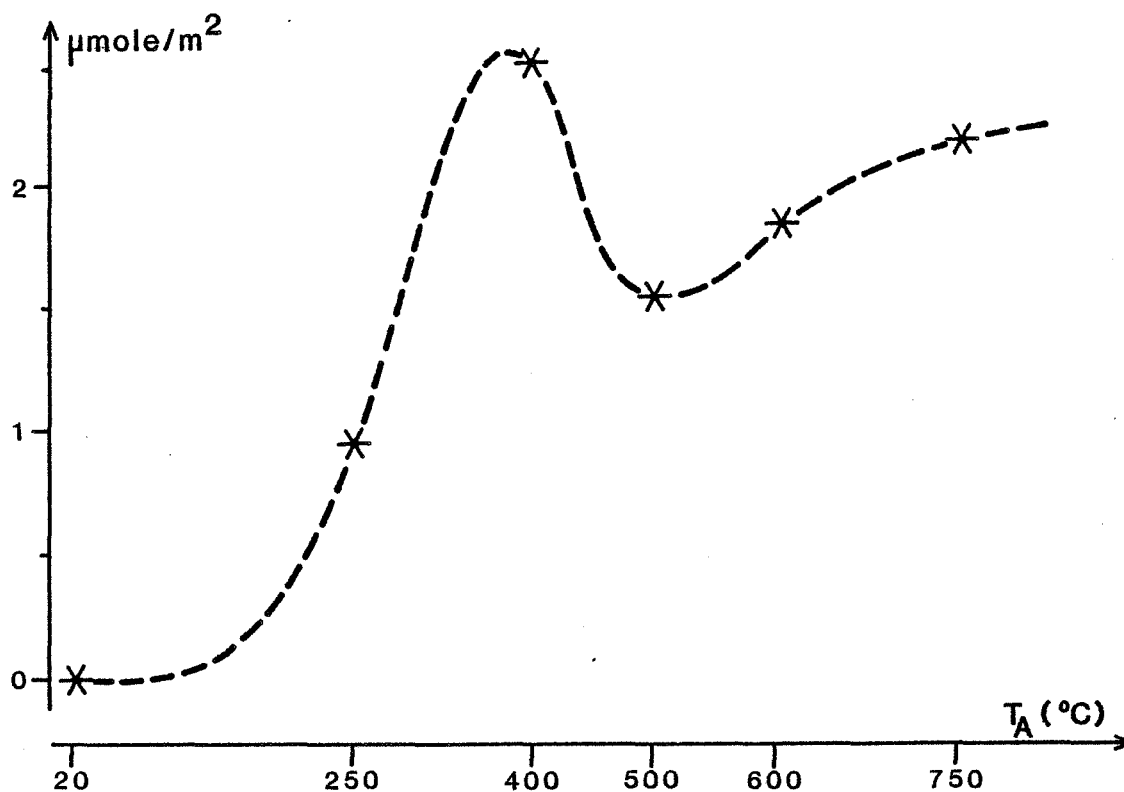
De telle sorte que la même vitesse instantanée de désorption va générer la même pression partielle au niveau de la chambre d'ionisation du spectromètre de masse.

Cet étalonnage nous permet maintenant de quantifier nos résultats de thermodésorption et de calculer la quantité totale d'oxygène chimisorbé correspondant à chacun des spectres réalisés. Nous avons représenté sur la figure 27, l'évolution de cette quantité totale d'oxygène chimisorbé en fonction de la température d'adsorption T_A et pour un temps d'adsorption $t = 1$ heure. Nos résultats sont en bon accord avec ceux déjà publiés dans la mesure où la concentration en oxygène adsorbé n'excède jamais 10 à 25 % de la monocouche (cf. Chapitre I). De plus, on observe un maximum correspondant à une température d'adsorption voisine de 400°C . Un tel phénomène a également été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature bien que les auteurs ne soient pas unanimes : Haber signale ce maximum pour $T_A = 250 - 300^\circ\text{C}$ (53), El-Shobaky pour $T_A = 400^\circ\text{C}$ (60), Bielański pour $T_A = 500 - 600^\circ\text{C}$ (84).

Remarque :

Lorsque l'adsorption est réalisée à température ambiante ($T_A = 20^\circ\text{C}$), aucune des six espèces recensées précédemment n'est créée à la surface de l'oxyde de nickel mais il apparaît alors une nouvelle espèce dont l'existence est révélée par un pic de thermodésorption

positionné dès 40°C. Cette espèce n'est créée que pour les faibles températures d'adsorption et il s'agit probablement d'oxygène moléculaire physisorbé (cf. Chapitre I).



Quantité totale d'oxygène fixé en 1 heure
en fonction de la température d'adsorption T_A

Figure 27

H) Conclusion

Cette première approche des interactions O_2/NiO par thermodésorption nous a permis de confirmer que la chimisorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde de nickel conduit à la création d'un certain nombre d'états énergétiques discrets. Chacune des espèces apparaît sur le spectre de thermodésorption sous forme d'un pic "élémentaire" toujours positionné à la même température et dont la surface est proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée. Les modifications enregistrées sur le spectre global ne font donc que traduire les variations de concentration de chacune des espèces, soit en fonction de la température d'adsorption, soit en fonction de la durée d'exposition à l'oxygène gazeux.

Nous avons pu dénombrer ainsi 6 espèces d'oxygène adsorbées à la surface de l'oxyde de nickel, ces espèces se caractérisent par un pic de thermodésorption respectivement situé à 320°C, 410°C, 520°C, 640°C, 740°C et 860°C (± 10°C).

Les premiers résultats que nous avons présentés permettent déjà de mettre en évidence le rôle prépondérant de la température d'adsorption : la concentration de chaque espèce évolue dans de larges proportions avec T_A et certaines espèces sont même totalement absentes de la surface de NiO lorsque $T_A = 250^\circ\text{C}$.

De plus, nous avons montré qu'il existe des espèces particulièrement stables qui ne peuvent être désorbées qu'à des températures supérieures à 500°C. Ces résultats permettent de mieux comprendre pourquoi, lorsque l'on travaille en isotherme à 400 ou à 500°C, les phénomènes ne deviennent apparemment réversibles qu'après 2 à 3 cycles adsorption - désorption, c'est-à-dire uniquement lorsque les espèces " non désorbables " ont définitivement atteint leur concentration d'équilibre pour cette température. Mais, cette observation repose également le problème de la procédure dite de standardisation de l'échantillon (prétraitement sous O_2 à une température T_1 puis dégazage à une température T_2). En effet, les valeurs retenues pour T_1 et T_2 sont en général inférieures à 750°C (cf. Chapitre I) et par conséquent, certaines espèces qui sont créées à la surface de l'oxyde lors de cette opération, ne sont pas ensuite éliminées. L'étude de l'adsorption de l'oxygène se retrouve ainsi limitée aux seules espèces susceptibles de se désorber à la température T_2 . Cette procédure de standardisation va donc fortement conditionner les résultats ultérieurs et il faut très probablement rechercher là une des principales causes de la diversité et de la dispersion des résultats publiés dans la littérature. Il apparaît donc que parmi tous les paramètres intervenant dans la biographie d'un échantillon, le prétraitement thermique (température de frittage et température de dégazage) tient une place prépondérante, ce qui est confirmé par nos expériences réalisées avec différents modes de synthèse de l'oxyde de nickel.

Toutefois, le principal intérêt de cette première étude par thermodésorption reste d'entrevoir la possibilité d'étudier individuellement chaque espèce adsorbée. Nous pouvons à présent envisager de suivre l'évolution de la concentration de chacune de ces espèces :

- soit en fonction de la température d'adsorption et nous pourrons ainsi préciser leur domaine d'existence,
- soit en fonction de la durée d'adsorption et nous pourrons alors tracer leur cinétique d'adsorption à différentes températures.

Mais pour cela, il nous faut impérativement procéder à une "dessommation" de nos spectres expérimentaux afin de retrouver les 6 pics élémentaires de thermodésorption et pouvoir ensuite calculer leur surface.

Chapitre IV

INTERPRETATION DES SPECTRES DE THERMODESORPTION

CINETIQUES D'ADSORPTION DES DIFFERENTES ESPECES OXYGENEES

Afin de pouvoir préciser le domaine d'existence de chacune des espèces oxygénées chimisorbées à la surface de l'oxyde de nickel, nous allons suivre l'évolution de leur concentration en fonction de la température d'adsorption et du temps d'exposition de l'échantillon à l'oxygène gazeux. Pour cela, il nous faut estimer la contribution de chaque espèce au spectre global de thermodésorption et il convient donc de réaliser une "dessommation" de nos courbes expérimentales afin de retrouver les six pics "élémentaires" associés aux six espèces adsorbées.

De façon générale, une méthode rigoureuse de dessommation nécessite la connaissance de tous les phénomènes mis en jeu et des équations qui les régissent. Nous allons donc rappeler les notions théoriques de la thermodésorption.

I - ASPECT THEORIQUE DE LA THERMODESORPTION

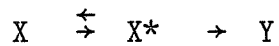
A) Expression de la vitesse de désorption (15,85)

Lors du processus de désorption, qui peut être assimilé à un acte élémentaire, les particules adsorbées suivent un chemin réactionnel qui passe par un état activé. Cet état, appelé "complexe activé", correspond au sommet de la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits de la réaction.

Une méthode statistique, dite " méthode de l'état de transition ", permet de calculer la vitesse à laquelle les particules vont franchir cette barrière énergétique. Ce calcul dérive directement de la thermodynamique statistique et il nécessite trois hypothèses fondamentales :

- 1) l'énergie potentielle de la particule désorbée varie de façon continue pendant toute la transition,
- 2) le mouvement des particules obéit aux lois de la mécanique classique,
- 3) le complexe activé est constamment en équilibre avec les réactifs.

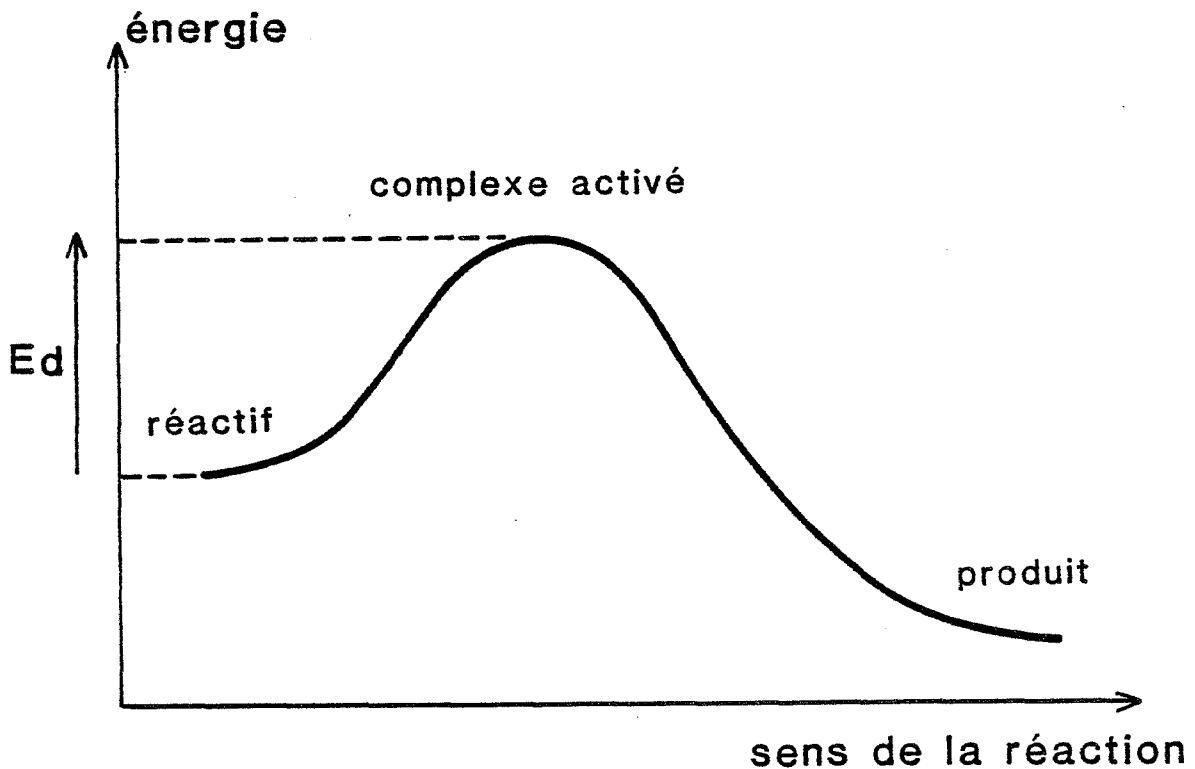
On peut donc schématiser la réaction de désorption ainsi :



où X est la particule adsorbée, sa concentration sera notée (X)

X* est le complexe activé, sa concentration sera notée(X*)

Y est la molécule à l'état gazeux.



L'équilibre entre le complexe activé et la particule adsorbée est perturbé par la réaction de décomposition du complexe, on peut néanmoins définir une pseudo-constante d'équilibre :

$$K_*^* = \frac{(X^*)}{(X)} \quad (\text{IV} - 1)$$

D'après les lois de la thermodynamique statistique, le nombre de particules qui se trouvent dans un état donné est proportionnel à la fonction de partition complète, Z , de ces particules. Comme l'équilibre $X \rightleftharpoons X^*$ est isochore, la pseudo-constante K_*^* peut se mettre sous la forme :

$$K_*^* = \frac{Z^*}{Z} \quad (\text{IV} - 2)$$

où Z^* est la fonction de partition du complexe activé et Z la fonction de partition de la particule adsorbée.

Dans ces fonctions de partition, toutes les énergies (vibration, rotation, translation, ...) apparaissent en termes exponentiels :

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{IV} - 3)$$

Il convient de définir une référence commune pour le complexe activé et pour la particule adsorbée : on choisit en général le niveau énergétique d'une particule infiniment éloignée de la surface. Les fonctions de partition s'écrivent alors :

$$Z = Z' e^{-\epsilon/kT} \quad (\text{IV} - 4)$$

$$Z^* = Z'^* e^{-\epsilon^*/kT} \quad (\text{IV} - 5)$$

où ϵ et ϵ^* sont les énergies potentielles, respectivement des réactifs et du complexe activé, mesurées à 0°K par rapport au niveau de référence.

En posant :

$$E_d = \mathcal{N}(\epsilon^* - \epsilon) = \text{énergie molaire d'activation à } 0^\circ\text{K} \quad (\text{IV} - 6)$$

on obtient l'expression de la pseudo-constante :

$$K_*^* = \frac{Z'^*}{Z'} e^{-Ed/RT} \quad (\text{IV} - 7)$$

Le complexe activé possède, entre autres, un degré de liberté de vibration selon l'axe de la réaction de désorption, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface de l'adsorbant. Chacune de ces vibrations correspond soit à une désorption, soit à une réadsorption ; par conséquent, on assimile la fréquence de décomposition du complexe activé à sa fréquence de vibration ν . La vitesse de désorption s'écrit alors :

$$V_d = \nu(X^*) \quad (\text{IV} - 8)$$

La fonction de partition de vibration d'un oscillateur harmonique simple est :

$$Z_{\text{vib}} = (1 - \exp(\frac{h\nu}{kT}))^{-1} \quad (\text{IV} - 9)$$

Aucune force n'entretenant le mouvement, les vibrations que le complexe activé effectue par rapport au site d'adsorption sont faiblement énergétiques et, en première approximation, la fonction de partition de vibration se réduit au premier terme du développement limité :

$$Z_{\text{vib}} = \frac{kT}{h\nu} \quad (\text{IV} - 10)$$

Il est maintenant possible d'extraire ce terme de la fonction de partition complète du complexe activé :

$$Z'^* = \frac{kT}{h\nu} Z''^* \quad (\text{IV} - 11)$$

D'où :

$$K_*^* = \frac{kT}{h\nu} \frac{Z''^*}{Z'} e^{-Ed/RT} \quad (\text{IV} - 12)$$

Remarque :

La théorie du complexe activé a été développée par Eyring (86,87). Dans son calcul initial de la vitesse absolue de réaction, Eyring considère que la décomposition du complexe activé résulte non pas

d'un mouvement de vibration mais d'une translation perpendiculaire à la surface. Toutefois, son calcul basé sur la fonction de partition de translation aboutit à la même expression pour la pseudo-constante K_x^* .

Nous venons de montrer que le terme $kT/h\nu$ traduit la décomposition du complexe activé. On peut donc considérer que la véritable constante d'équilibre entre le complexe activé et les particules adsorbées est :

$$K^* = \frac{Z''^*}{Z'} e^{-Ed/RT} \quad (\text{IV} - 13)$$

et on peut maintenant lui associer le concept d'énergie libre d'activation :

$$\Delta F^* = -RT \ln K^* = \Delta E^* - T \Delta S^* \quad (\text{IV} - 14)$$

où ΔE^* = variation d'énergie interne ou énergie d'activation = E_d

ΔS^* = variation d'entropie ou entropie d'activation.

En combinant les équations (IV - 1), (IV - 8), (IV - 12) et (IV - 14) il est possible d'écrire la vitesse de désorption :

$$V_d = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} (X) = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-Ed/RT} (X) \quad (\text{IV} - 15)$$

En général, on pose :

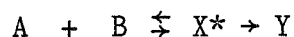
$$K_d = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \quad (\text{IV} - 16)$$

K_d est appelé facteur préexponentiel ou facteur de fréquence. D'où la vitesse de désorption :

$$V_d = K_d e^{-Ed/RT} (X) \quad (\text{IV} - 17)$$

Cette expression est appelée équation de Polanyi - Wigner.

Examinons rapidement le cas d'une désorption associative dont l'équation est :



C'est-à-dire que deux particules adsorbées réagissent pour former un complexe activé unique puis une molécule gazeuse polyatomique.

La vitesse de désorption s'écrit toujours selon (IV - 8) :

$$V_d = v(X^*)$$

Par contre l'équation (IV - 1) est remplacée par :

$$K_*^* = \frac{(X^*)}{(A)(B)} \quad (\text{IV - 18})$$

En conduisant les calculs comme précédemment, on aboutit à l'expression :

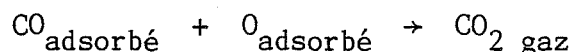
$$V_d = K_d e^{-E_d/RT} (A)(B) \quad (\text{IV - 19})$$

avec cette fois :

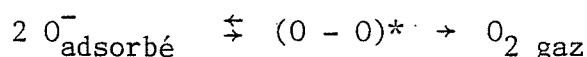
$$E_d = \mathcal{N} (\epsilon^* - \epsilon_A - \epsilon_B) \quad (\text{IV - 20})$$

$$K_d = \frac{kT}{h} \exp((S^* - S_A - S_B)/RT)$$

De façon générale, les particules A et B peuvent être des atomes ou des fragments de molécules qui se combinent pour former une molécule stable en phase gazeuse :



Dans le cas de l'oxygène, ce sont les espèces adsorbées monoatomiques qui donneront lieu à de telles recombinaisons. Par exemple :



La vitesse de désorption d'une espèce oxygénée quelconque X peut donc s'écrire sous la forme générale :

$$V_d = K_d e^{-E_d/RT} (X)^n \quad (\text{IV} - 21)$$

où n est l'ordre de la réaction :

- n = 1, si une particule adsorbée donne une molécule de gaz,
- n = 2, si deux particules adsorbées sont nécessaires pour former une molécule de gaz.

Ce calcul nous a permis d'exprimer la vitesse de désorption en fonction de trois paramètres : K_d , E_d et n. Pour pouvoir dessommer nos spectres expérimentaux, nous devons à présent déterminer *la valeur de ces trois paramètres pour chacune des espèces adsorbées.*

B) Détermination des paramètres K_d , E_d et n

Au cours des vingt dernières années, plusieurs méthodes permettant d'estimer la valeur de ces trois paramètres à partir des courbes expérimentales ont été développées ; nous allons maintenant les présenter.

1) Méthodes basées sur les calculs de Redhead (88)

Toutes ces méthodes reposent sur deux hypothèses simplificatrices fondamentales :

1ère hypothèse : Les variations du facteur préexponentiel au cours de la désorption sont négligeables devant les variations des termes $(X)^n$ et $\exp(-E_d/RT)$.

2ème hypothèse : L'énergie d'activation de désorption ne dépend pas du degré de recouvrement de la surface.

On peut donc résumer ces deux hypothèses par :

$$E_d = \text{constante}$$

$$K_d = \text{constante}$$

Toutes nos expériences de thermodésorption ont été réalisées en programmation linéaire de température.

$$T = T_0 + at \quad (\text{IV} - 22)$$

avec T_0 , la température initiale de l'échantillon et a , la vitesse de chauffage.

Dans la suite des calculs, nous appellerons T_M la température de l'échantillon lorsque la vitesse de désorption est maximale. Ce maximum se traduit par la relation :

$$\left(\frac{dVd}{dT} \right)_{T=T_M} = 0 \quad (\text{IV} - 23)$$

En combinant, les relations (IV - 21), (IV - 22) et (IV - 23), on obtient :

$$\frac{Ed}{RT_M^2} = \frac{Kd}{a} e^{-Ed/RT_M} \quad \underline{\text{si } n = 1} \quad (\text{IV} - 24)$$

$$\frac{Ed}{RT_M^2} = 2 (X)_M \frac{Kd}{a} e^{-Ed/RT_M} \quad \underline{\text{si } n = 2} \quad (\text{IV} - 25)$$

avec $(X)_M$ la concentration de l'espèce considérée quand $T = T_M$.

Redhead a estimé cette concentration $(X)_M$ (voir Annexe I) :

$$(X)_M = (X)_0/e \quad \text{si } n = 1$$

$$(X)_M = (X)_0/2 \quad \text{si } n = 2$$

où $(X)_0$ est la concentration initiale.

Compte tenu de la valeur de $(X)_M$, l'équation (IV - 25) devient :

$$\frac{Ed}{RT_M^2} = \frac{Kd}{a} (X)_0 e^{-Ed/RT_M} \quad (n = 2) \quad (\text{IV} - 26)$$

Les équations (IV - 24) et (IV - 26) permettent de relier les paramètres cinétiques recherchés avec la température T_M correspondant au sommet du pic de thermodésorption. Ces équations sont en général utilisées sous leur forme logarithmique :

$$\text{Ln} \frac{a}{T_M^2} = \frac{E_d}{RT_M} + \text{Ln} \frac{E_d}{R K_d} - (n-1) \text{Ln}(X)_0 \quad (\text{IV} - 27)$$

Nous remarquons que T_M est fonction non seulement de K_d et de E_d mais aussi de la vitesse de chauffage a et, si $n \neq 1$, de la concentration initiale $(X)_0$.

La méthode proposée par Redhead consiste à réaliser une série de spectres de thermodésorption à partir d'échantillons identiques mais avec des vitesses de chauffage différentes. En notant les valeurs de T_M en fonction de a et en traçant la courbe :

$$\text{Ln} \frac{a}{T_M^2} = f(1/T_M)$$

on doit obtenir, d'après (IV - 27), une droite de pente E_d/R d'où la valeur du paramètre E_d .

Une première variante de la méthode de Redhead est basée sur la forme logarithmique de l'équation de vitesse (IV - 21) écrite pour $T = T_M$:

$$\text{Ln} V d_M = - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T_M} + n \text{Ln} (X)_M + \text{Ln} K_d \quad (\text{IV} - 28)$$

Nous avons vu que la concentration $(X)_M$ ne dépend que de la concentration initiale $(X)_0$. Par conséquent, à partir d'une série de spectres réalisés avec $(X)_0$ constante et différentes vitesses de chauffage a , il est possible de tracer la courbe :

$$\text{Ln} V d_M = f(1/T_M)$$

qui doit être une droite de pente $- E_d/R$ (89).

En fait, pour pouvoir observer des modifications significatives de la valeur de T_M , il faut que la vitesse de chauffage a varie d'un facteur 10 voire 100, ce qui est difficilement réalisable expérimentalement. En effet, une programmation trop rapide pose des problèmes d'homogénéité de température au sein de l'échantillon et une programmation trop lente " écrase " considérablement le pic de thermodésorption rendant la détermination précise de T_M délicate.

Devant cette difficulté expérimentale, de nombreux auteurs ont été tentés d'attribuer une valeur arbitraire au facteur de fréquence K_d afin de pouvoir déterminer directement l'énergie d'activation de désorption à partir des équations (IV - 24) ou (IV - 26). Les auteurs qui ont utilisé cette simplification supplémentaire ont généralement admis $K_d = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, valeur obtenue d'après la relation (IV - 16) pour une température de 500°K et en supposant $\Delta S^* = 0$. Comme nous le discuterons dans le paragraphe C, cette dernière hypothèse nous paraît très contestable en ce qui concerne les phénomènes de désorption ; c'est pourquoi les méthodes développées par Edwards (90) ou par Chan (91) nous paraissent préférables.

Ces méthodes sont basées sur l'étude de la forme du pic de thermodésorption et, plus précisément, de la largeur à mi-hauteur $W_{\frac{1}{2}}$ ou aux trois quarts de la hauteur $W_{\frac{3}{4}}$ (figure 28). Bien que faisant toujours appel aux hypothèses simplificatrices de Redhead, elles permettent de déterminer à partir d'un seul spectre expérimental l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation sans qu'il soit nécessaire de préjuger de la valeur du facteur de fréquence. Il serait long et inutile de développer ici les calculs relatifs à ces méthodes (on les retrouvera aisément dans les références citées ci-dessus) et nous ne retiendrons donc que les conclusions essentielles qui en résultent :

- pour une désorption du premier ordre, les valeurs de $W_{\frac{1}{2}}$, $W_{\frac{3}{4}}$, T' , T'' et T_M sont indépendantes de la concentration initiale de l'espèce considérée $(X)_0$.
- au contraire, si la désorption est du second ordre, une augmentation de la concentration initiale va induire une augmentation des largeurs $W_{\frac{1}{2}}$ et $W_{\frac{3}{4}}$ et une décroissance des températures T' , T'' et T_M .
- en règle générale, un pic de thermodésorption du second ordre est plus large qu'un pic du premier ordre.

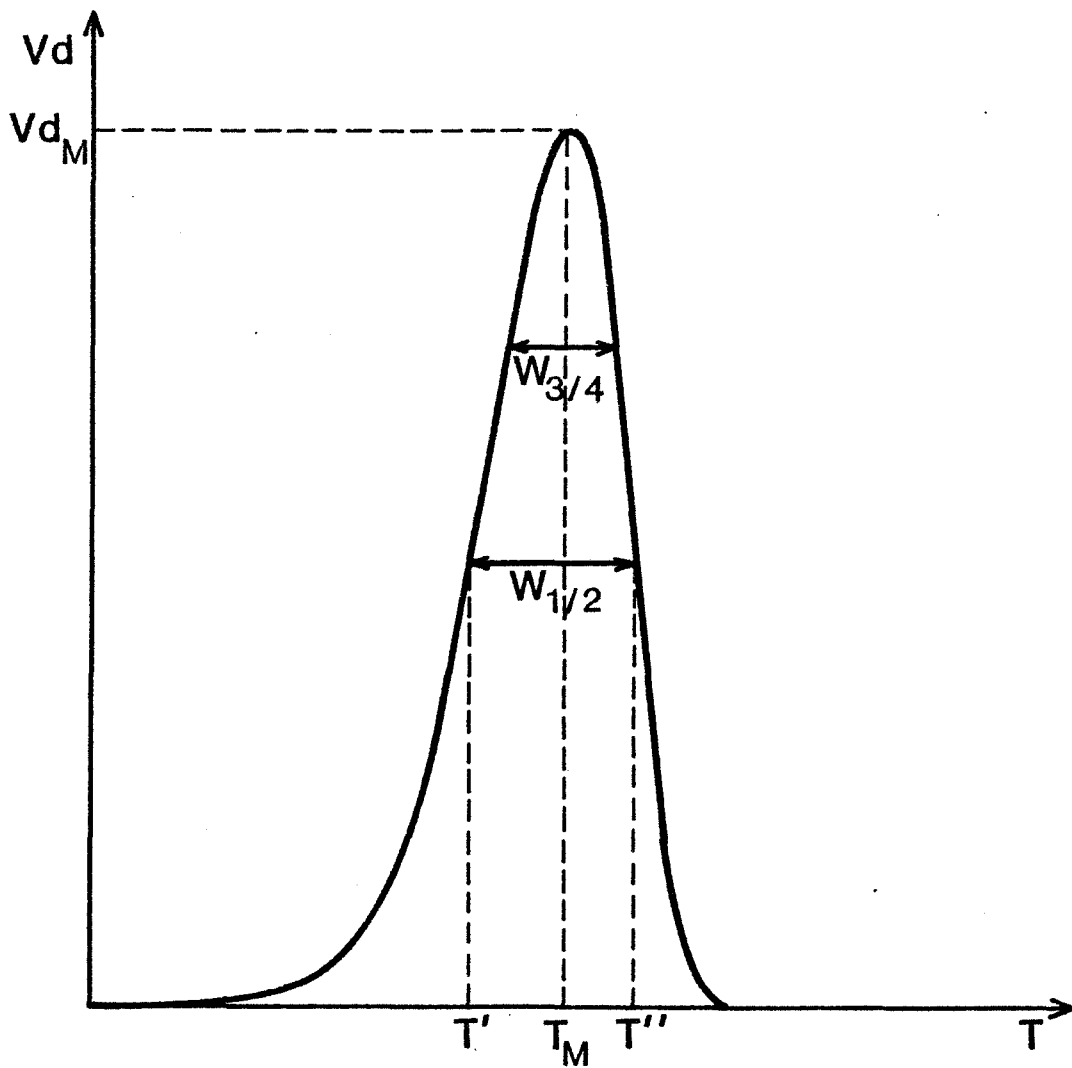


Figure 28

Signalons une autre technique assez voisine qui consiste à exploiter le rapport des températures aux deux points d'inflexion (92) et qui est inspirée des travaux de Kissinger (93) initialement consacrés au dépouillement des courbes d'analyse thermique différentielle.

L'application de telles méthodes à différents résultats expérimentaux a permis de calculer les paramètres E_d et n puis de remonter ensuite jusqu'à la valeur du facteur de fréquence en utilisant la relation (IV - 24) ou (IV - 26) suivant la valeur de n . Il est alors très intéressant de noter que les résultats obtenus sont très variables selon les natures de l'adsorbant et de l'adsorbant. Citons quelques exemples :

- $K_d = 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour CO adsorbé sur du tungstène (91)
- $K_d = 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour CO adsorbé sur du rhénium (94)
- K_d variant de 10^7 à 10^{11} s^{-1} selon la concentration initiale de CO adsorbé sur du platine (94).

La diversité de ces résultats nous permet déjà de souligner combien il est hasardeux de préjuger de la valeur de K_d . De plus, le fait de trouver des valeurs différentes quand la concentration initiale varie, laisse supposer que le facteur de fréquence est fonction du degré de recouvrement de la surface et qu'il va donc probablement évoluer au cours de la désorption.

Ce dernier résultat remet en cause les hypothèses de Redhead à savoir $E_d = \text{constante}$, $K_d = \text{constante}$, tout au long de la désorption. Sans ces approximations, l'intégration mathématique de l'équation de vitesse devient totalement impossible et il faut faire appel soit à des méthodes graphiques, soit au calcul informatique pour pouvoir estimer les paramètres E_d , K_d et n .

2) Méthode graphique (95)

Il est possible par une méthode purement graphique de calculer les trois paramètres E_d , K_d et n qui gouvernent la cinétique de désorption d'une espèce X . L'idée directrice de cette méthode consiste à se placer à degré de recouvrement de la surface constant afin de s'affranchir d'éventuelles variations de K_d ou de E_d avec celui-ci. A l'instant t_1 , la concentration en espèces adsorbées peut être calculée par l'intégrale :

$$(X)_{t_1} = \int_{t_1}^{\infty} V_d dt$$

Sur un spectre expérimental, $V_d = f(\text{temps})$, cette concentration peut être estimée à partir de la surface inscrite sous la courbe et limitée par les deux bornes $t = t_1$ et $t \rightarrow \infty$ (figure 29). En répétant cette opération pour différents temps de désorption, on va pouvoir tracer une courbe $(X)_t$ en fonction de t .

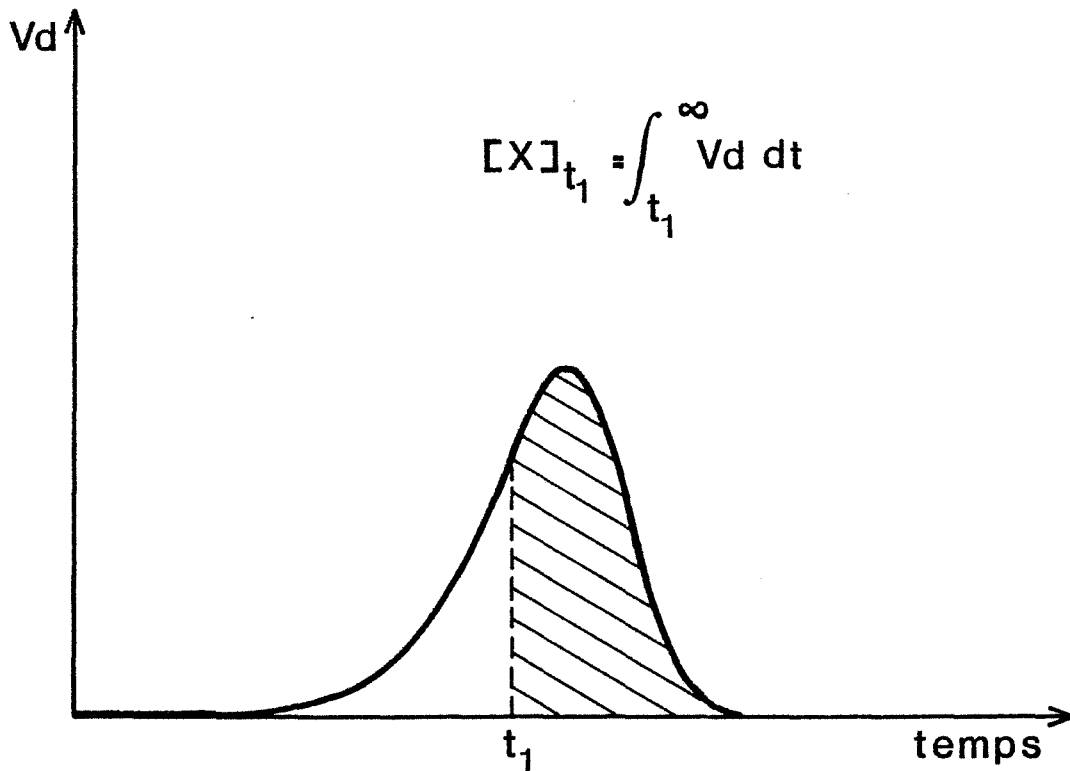


Figure 29

Par conséquent, si on réalise une série d'expériences où l'on fait varier soit la vitesse de chauffage soit la concentration initiale $(X)_0$, on va disposer d'une famille de spectres de thermodésorption et on pourra tracer la courbe $(X)_t = f(t)$ pour chacun d'entre eux.

L'abscisse des points d'intersection entre ces courbes et une droite $(X) = (X)_1 = \text{constante}$ nous permet à présent de connaître, pour chaque expérience, l'instant t_1 où la concentration en espèces adsorbées était égale à $(X)_1$. Sur les spectres expérimentaux on retrouvera la vitesse de désorption, Vd_1 , et la température de l'échantillon, T_1 , à cet instant t_1 . Il est donc maintenant possible de tracer la courbe $\text{Ln } Vd_1$ en fonction de $1/T_1$ à taux de recouvrement constant $(X)_1$. D'après la relation (IV - 21), on obtient :

$$\text{Ln } Vd_1 = - \frac{E_d((X)_1)}{RT_1} + \text{Ln } K_d((X)_1) + n \text{Ln } (X)_1$$

Cette forme logarithmique de l'équation de vitesse montre que cette courbe est une droite de pente $-Ed((X)_1)/R$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln Kd}((X)_1) + n \text{Ln}(X)_1$.

On itère ce procédé pour différentes valeurs $(X)_j$ et on obtient ainsi les valeurs correspondantes $Ed((X)_j)$ et $\text{Ln Kd}((X)_j) + n \text{Ln}(X)_j$, ce qui permet de tracer deux nouvelles courbes :

- 1) $Ed = f((X))$
- 2) $\text{Ln Kd} + n \text{Ln}(X) = f(\text{Ln}(X))$

La première de ces courbes représente la loi de variation de Ed avec le degré de recouvrement de la surface. Quant à la seconde courbe, si on obtient une droite cela signifie que Kd est indépendant de (X) et la pente de cette droite est n ; au contraire, si cette courbe n'est pas une droite, cela traduit le fait que Kd évolue avec (X) . Il faut alors avoir recours à des approximations successives de la valeur de n pour trouver la loi de variation de Kd avec le degré de recouvrement.

Comme on peut le constater, cette méthode nécessite de nombreuses manipulations, tant expérimentales que graphiques. C'est donc une méthode très longue et fastidieuse ; de plus, le grand nombre d'étapes intermédiaires augmente l'incertitude sur les résultats obtenus.

Remarque :

Ce souci de travailler à taux de recouvrement constant est à l'origine de la technique expérimentale appelée "thermodésorption intermittente" (68). Cette technique a notamment permis d'identifier deux états de l'oxygène adsorbé sur Cr_2O_3 , états pour lesquels le facteur de fréquence Kd vaut respectivement $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ et 10^5 s^{-1} (96).

3) Calcul informatique

Devant la complexité de l'approche théorique des courbes de thermodésorption, les auteurs font de plus en plus souvent appel à l'ordinateur pour ajuster les paramètres cinétiques Ed , Kd et n . Parmi toutes les méthodes de calcul qui ont été développées, la plus simple consiste à traiter l'équation de vitesse, sous sa forme logarithmique (IV -28), comme une régression linéaire à deux variables x_1 et x_2 (97) :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

$$\begin{aligned} \text{avec } y &= \text{Ln Vd} & a_0 &= \text{Ln Kd} \\ x_1 &= 1/T & a_1 &= \text{Ed/R} \\ x_2 &= \text{Ln}(X) & a_2 &= n \end{aligned}$$

On ajuste alors les paramètres a_0 , a_1 et a_2 par la méthode des moindres carrés. Un tel programme de calcul fait de nouveau appel aux hypothèses de Redhead, c'est-à-dire que Ed et Kd sont supposés constants tout au long de la désorption. Cependant, si des écarts importants sont observés entre y calculé et y expérimental, on peut ajouter un terme supplémentaire $a_3 x_3$ qui traduit les variations de Ed avec le degré de recouvrement de la surface. Ainsi dans l'hypothèse d'une dépendance linéaire de Ed avec (X) du type :

$$\text{Ed} = \text{Ed}_0 + b(X)$$

on pose : $x_3 = \frac{(X)}{T}$ et $a_3 = b/R$

Nous avons vu dans le chapitre III que le pic de thermodésorption de l'espèce O^1 ($T_M = 320^\circ\text{C}$) est relativement bien isolé lorsque l'adsorption de l'oxygène a été réalisée à 250°C . En appliquant une méthode d'intégration numérique (98), Gay a obtenu pour cette espèce les valeurs suivantes :

$$\text{Ed} = 23 \text{ kcal/mole} \quad , \quad \text{Kd} = 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (58)$$

L'auteur formule cependant quelques réserves en soulignant que la valeur de Kd peut varier d'un facteur 10 d'une expérience à l'autre. Néanmoins, ce résultat s'inscrit dans la tendance déjà observée dans les paragraphes précédents : quelle que soit la technique utilisée (thermodésorption par intermittence, méthodes de Chan ou d'Edwards, intégration numérique), à chaque fois que le facteur de fréquence a été calculé, la valeur obtenue est nettement inférieure à 10^{13} s^{-1} . Ceci nous a amenés à formuler quelques remarques concernant l'entropie d'activation de désorption.

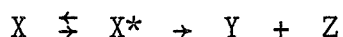
C) Remarque sur l'entropie d'activation de désorption

L'entropie d'activation de désorption ΔS^* est la différence d'entropie existant entre le complexe activé et la particule adsorbée :

$$\Delta S^* = S(\text{complexe activé}) - S(\text{particule adsorbée})$$

Théoriquement, la connaissance des fréquences vibrationnelles des liaisons et de la conformation géométrique des réactifs et du complexe activé permet de calculer l'entropie d'activation. Malheureusement, les propriétés de l'état de transition sont en général très mal connues et c'est pourquoi les approximations suivantes sont souvent effectuées :

- 1) dans le cas des réactions monomoléculaires du type :



le complexe X^* est supposé avoir une structure très voisine du réactif X et l'entropie d'activation ΔS^* est considérée comme nulle. Le facteur de fréquence se réduit alors à $K = kT/h$. D'où la valeur généralement admise $K = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour une température voisine de 500°K .

- 2) dans le cas des réactions bimoléculaires du type :



la structure du complexe activé est proche de la structure du produit de la réaction et l'entropie d'activation ΔS^* est prise égale à l'entropie de la réaction globale.

En ce qui concerne les processus de désorption, et plus particulièrement de désorption associative, nous sommes en présence de deux phénomènes antagonistes :

- la réaction d'addition ($2X \rightleftharpoons (XX)^* \rightarrow X_2$) confère au complexe activé une conformation géométrique voisine de celle de la molécule finale.
- le changement de phase (phase adsorbée \rightarrow phase gazeuse) nous amène, quant à lui, à comparer la structure du complexe à celle de la particule initiale.

Il semble donc très difficile de pouvoir prédire la valeur de l'entropie d'activation de désorption à l'aide de telles considérations géométriques.

Nous avons vu que pour faciliter le dépouillement des spectres de thermodésorption, certains auteurs ont supposé nulle l'entropie d'activation de désorption. Or, chaque fois que le facteur de fréquence K_d a pu être calculé, les valeurs obtenues sont nettement inférieures à 10^{13} s^{-1} . Ces résultats permettent de calculer l'entropie d'activation ; on se souvient en effet de la relation (IV-16) :

$$K_d = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R}$$

En reprenant, par exemple, les résultats relatifs à CO (91, 94), on obtient ainsi :

$$\begin{aligned} K_d = 10^4 \text{ s}^{-1} &\Rightarrow \Delta S^* = -41 \text{ cal/mole} \\ K_d = 10^7 \text{ s}^{-1} &\Rightarrow \Delta S^* = -27 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

Il est intéressant de noter que l'on obtient des valeurs d'entropie d'activation de désorption négatives : le complexe activé serait donc un état plus ordonné que la phase adsorbée. Ce résultat se conçoit assez bien dans la mesure où le complexe activé correspond à une configuration très précise de la particule adsorbée qui perd ainsi plusieurs degrés de liberté.

L'étude des isothermes d'adsorption a déjà permis d'avoir accès à l'entropie de la réaction globale, ΔS :

$$\Delta S = S(\text{particule adsorbée}) - S(\text{gaz})$$

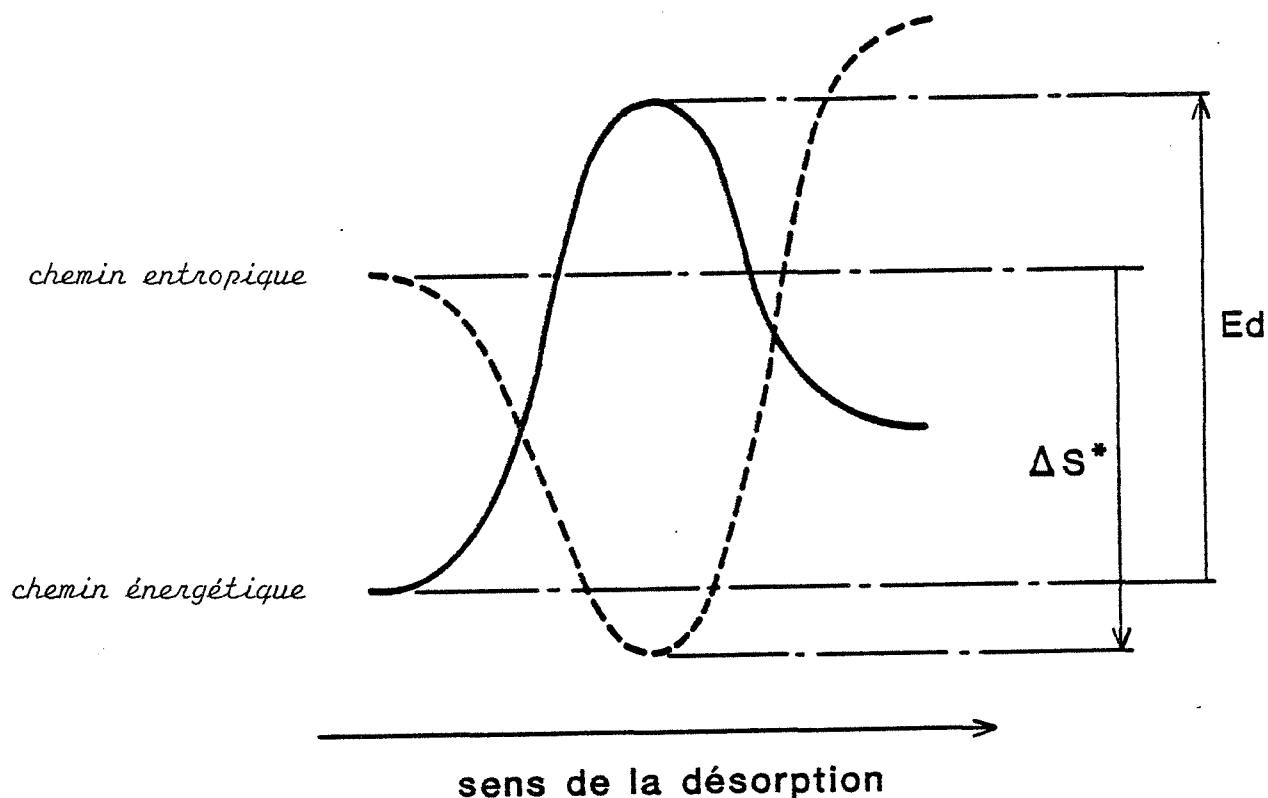
En général, on obtient des variations d'entropie négatives, c'est-à-dire que la phase gazeuse est un état plus désordonné que la phase adsorbée (99).

Le rapprochement de ces deux résultats permet d'établir la classification suivante :

$$S(\text{gaz}) > S(\text{phase adsorbée}) > S(\text{complexe activé})$$

Il semble donc que, parallèlement au chemin énergétique suivi par une particule au cours du processus de désorption, on puisse tracer un

chemin entropique où le complexe activé correspond à un minimum d'entropie :



D) Conclusions

Il ressort des paragraphes précédents que la détermination précise des paramètres K_d , E_d et n est très délicate. Quelle que soit la méthode proposée, cette détermination ne semble possible que dans la mesure où la forme du pic de thermodésorption de l'espèce considérée est parfaitement connue. En effet, il est indispensable de mesurer avec précision $W_{\frac{1}{2}}$, $W_{\frac{3}{4}}$, T' et T'' (méthodes de Chan ou d'Edwards), l'aire inscrite sous la courbe (méthode graphique), la différence entre V_d calculée et V_d expérimentale (méthode informatique), pour pouvoir ajuster les paramètres K_d et E_d . Par conséquent, aucune de ces méthodes ne semble applicable aux spectres relatifs à l'oxygène où les pics "élémentaires" des différentes espèces se recouvrent largement.

Par ailleurs, il est clair que chacun des paramètres K_d , E_d et n contribue à déterminer la forme et la position du pic de thermodésorption. Toutefois, l'influence précise de chacun d'entre eux reste très abstraite,

et c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'essayer de visualiser quel est le rôle exact de chaque paramètre. Pour cela, nous avons simulé sur un mini-ordinateur HP 86, les courbes de thermodésorption correspondant à différentes valeurs de E_d , K_d ou n . La méthode de calcul et les résultats que nous avons obtenus sont présentés en détail en Annexe II. Nous avons pu vérifier ainsi que les paramètres E_d et K_d jouent des rôles sensiblement symétriques ; en conséquence, des triplets de valeurs (E_d , K_d , n) très différents peuvent conduire à des spectres quasi-identiques. Mais, ces calculs nous ont surtout permis de constater que de très faibles variations de l'énergie d'activation (ou du facteur de fréquence) avec le degré de recouvrement de la surface modifient considérablement la forme et la position du pic de thermodésorption. Ces résultats remettent donc en cause les méthodes de calcul qui exploitent la forme du pic pour déterminer K_d , E_d et n sans tenir compte de l'existence potentielle d'un tel phénomène.

En définitive, cette revue bibliographique qui s'inscrivait de façon logique dans notre démarche, débouche sur des conclusions relativement négatives. Faute de pouvoir estimer avec suffisamment de précision la valeur des trois paramètres cinétiques pour chacune des 6 espèces oxygénées adsorbées, il ne nous semble pas possible de pouvoir mettre en oeuvre une méthode rigoureuse de dessommation de nos spectres expérimentaux. Nous avons donc été amenés à développer une méthode purement empirique dans laquelle nous identifions les pics de thermodésorption à des courbes de Gauss.

II - METHODE EMPIRIQUE DE DESSOMMATION DES SPECTRES

Rappelons que notre objectif essentiel reste de pouvoir accéder à la concentration des différentes espèces oxygénées adsorbées à la surface de l'oxyde de nickel. Pour cela, *il nous suffit de déterminer la surface de chacun des pics élémentaires* qui constituent le spectre global enregistré.

L'examen des spectres expérimentaux les plus simples où un pic élémentaire est relativement bien isolé, montre qu'en première approximation, la surface d'un pic de thermodésorption peut être assimilée à la surface inscrite sous une courbe de Gauss ayant même hauteur et même largeur à mi-hauteur (cf. le pic à 320°C pour $T_A = 250^\circ\text{C}$, figure 20).

Dans notre système de coordonnées (T, Vd) l'équation d'une courbe de Gauss s'écrit :

$$Vd = h \exp\left[-\frac{(T - T_M)^2}{\omega}\right]$$

- où :
- * T_M représente l'abscisse du sommet du pic. Nous avons vu dans le chapitre précédent que cette température est déterminée pour les 6 espèces ($\pm 10^\circ\text{C}$).
 - * h est la hauteur du pic. C'est donc la vitesse maximale de désorption notée Vd_M . Ce paramètre devra être ajusté au cours de nos calculs.
 - * ω est le paramètre qui détermine la largeur à mi-hauteur. Il n'a pas ici de véritable signification physique mais il est une fonction complexe de Ed, Kd et n. Si on admet que ces trois paramètres ne dépendent que de la nature de l'espèce considérée, ω doit rester constant pour chaque espèce quel que soit le spectre étudié. Nous nous sommes donc efforcés de déterminer, une fois pour toutes, la valeur optimale de ω pour chacune des 6 espèces oxygénées. Pour cela, nous avons exploité les spectres expérimentaux les plus favorables, c'est-à-dire ceux où le pic de l'espèce considérée est relativement bien isolé, ces spectres étant obtenus en jouant soit sur la température d'adsorption T_A soit sur la température de dégazage T_D (cf. Chapitre III). Nous avons obtenu ainsi les valeurs suivantes pour ω :

Espèce	O ¹	O ²	O ³	O ⁴	O ⁵	O ⁶
T_M (°C)	320	410	520	640	740	860
ω (K ⁻²)	5000	5000	6000	7500	10000	15000

Nous remarquons que la valeur de ω croît avec T_M : les pics de thermodésorption sont d'autant plus larges qu'ils apparaissent à haute température. Ce résultat est en parfait accord avec nos abaques présentées en Annexe II.

Nous attribuerons dans la suite des calculs l'indice i à tous les paramètres relatifs à l'espèce notée O^i . Le spectre global de thermodésorption résultant de la superposition des 6 pics élémentaires est alors défini par l'équation :

$$Vd = \sum_{i=1}^6 Vd_{M_i} e^{-(T - T_{M_i})^2 / \omega_i}$$

Nous connaissons la valeur des 6 paramètres T_{M_i} (avec une latitude de $\pm 10^\circ\text{C}$) et des 6 paramètres ω_i : les seules inconnues restantes sont les vitesses maximales de désorption, Vd_{M_i} . Ces vitesses ont été déterminées par une méthode analogique qui consiste à ajuster les Vd_{M_i} afin d'obtenir le meilleur accord possible entre la courbe expérimentale et la courbe calculée selon l'expression ci-dessus.

Cette opération a été effectuée à l'aide d'un miniordinateur HP 86 pour tous nos spectres expérimentaux relatifs à l'adsorption de l'oxygène. Dans tous les cas, nous avons pu obtenir un très bon accord entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. Deux exemples sont présentés sur les figures 30 et 31 ; les courbes de Gauss décrivant les 6 pics élémentaires sont reproduites en trait plein alors que la courbe en pointillés représente à la fois la courbe calculée (somme de ces 6 pics) et le spectre expérimental ; ces 2 dernières courbes étant indiscernables sur une figure à cette échelle.

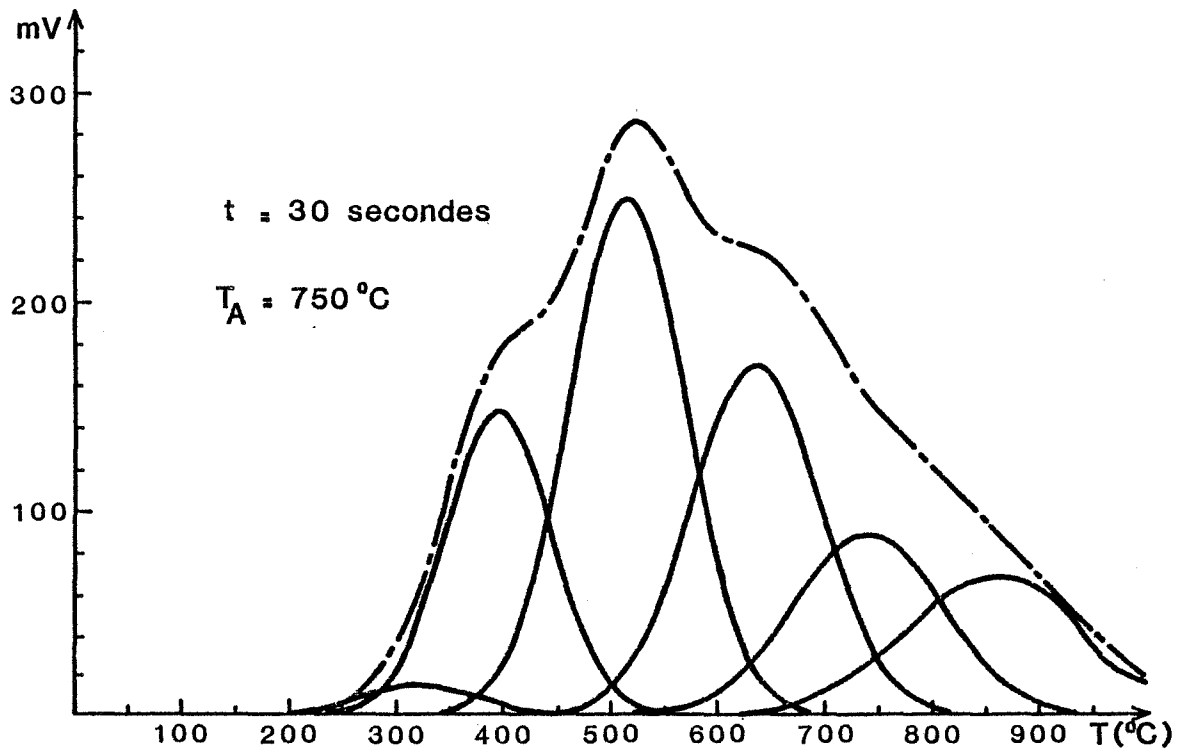
Nous avons maintenant à notre disposition tous les éléments nécessaires au calcul de la concentration de chaque espèce adsorbée. En effet, l'aire inscrite sous une courbe de Gauss est donnée par la relation :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} h e^{-(T - T_M)^2 / \omega} dT = \frac{h}{2} (\pi \omega)^{\frac{1}{2}}$$

D'où la surface du pic de thermodésorption relatif à l'espèce O^i :

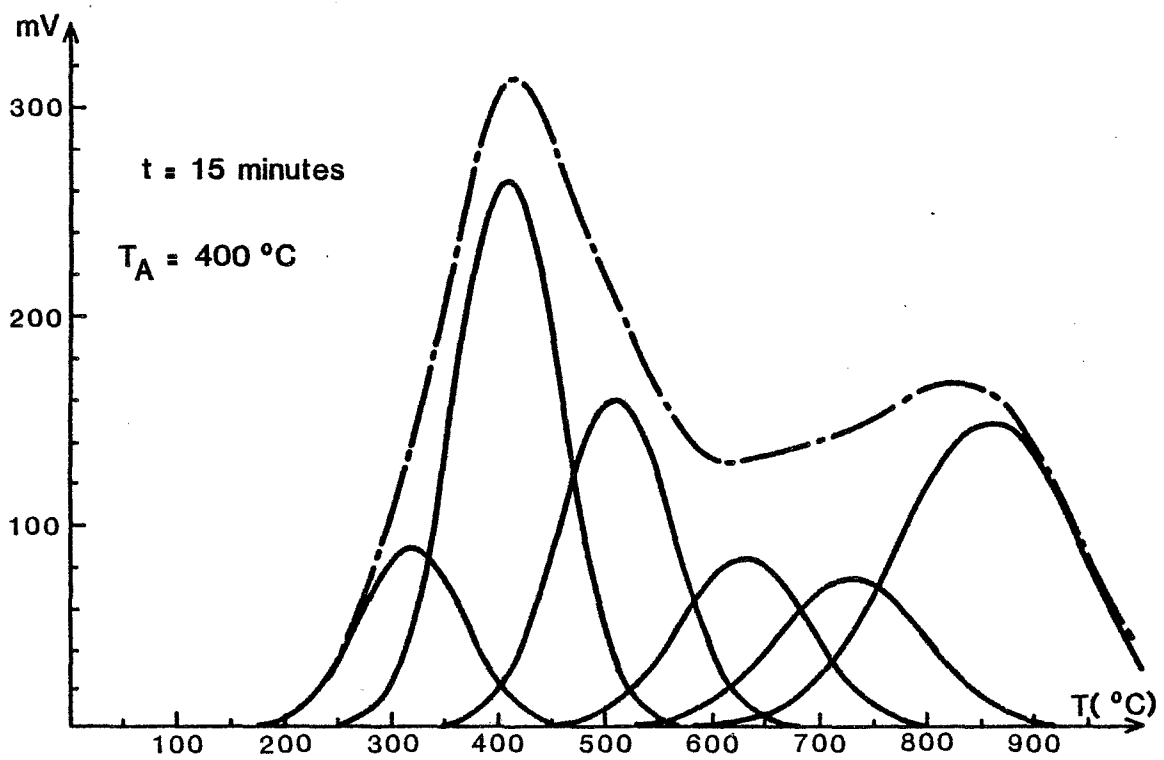
$$S_i = \frac{Vd_{M_i}}{2} (\pi \omega_i)^{\frac{1}{2}}$$

Cette surface est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée et nous avons vu que nos expériences de thermogravimétrie permettent



Exemple de déconvolution

Figure 30



Exemple de déconvolution

Figure 31

de quantifier ces résultats. Connaissant la quantité totale d'oxygène adsorbé C et la surface de chacun des pics élémentaires, on peut aisément en déduire la concentration de chaque espèce :

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i} C \quad \mu\text{moles de O}_2/\text{m}^2 \text{ de NiO}$$

Il est important de remarquer que toutes ces concentrations sont exprimées en μmoles d'oxygène gazeux par m² de NiO. En effet, le signal délivré par le spectromètre de masse est proportionnel à la pression partielle en oxygène à un instant donné. Par conséquent, si l'espèce Oⁱ est monoatomique, la concentration réelle en particules adsorbées est double de la concentration C_i ainsi calculée.

Bien que purement empirique, cette méthode de "dessommation" (ou plus exactement de "ressommation") des spectres de thermodésorption s'avère extrêmement intéressante puisqu'elle permet d'accéder à la concentration de chaque espèce adsorbée en dépit de la complexité des spectres expérimentaux relatifs à l'oxygène.

En réalisant une étude systématique, il nous est maintenant possible de suivre *l'évolution de la concentration de chacune des espèces oxygénées en fonction des conditions d'adsorption* et notamment de déterminer leur domaine thermique d'existence et de tracer leur cinétique d'apparition à la surface de l'oxyde de nickel pour différentes températures d'adsorption.

III. - CINETIQUES D'APPARITION DES DIFFERENTES ESPECES OXYGENEES

A) Résultats expérimentaux

Cette étude a été réalisée pour 5 températures d'adsorption : T_A = 250°C, 400°C, 500°C, 600°C et 750°C. Pour chacune de ces températures, un spectre de thermodésorption a été effectué après des temps d'exposition

de l'échantillon à l'oxygène gazeux respectivement de 15 secondes, 30 secondes, 1 minute, 5 minutes, 15 minutes, 1 heure.

La dessommation de ces 30 spectres nous a permis de tracer les courbes (figures 32 à 37) représentant les cinétiques d'apparition de chaque espèce oxygénée à la surface de l'oxyde de nickel en fonction de la température d'adsorption. Chacune de ces courbes a été construite à partir de 6 points expérimentaux, ces points n'ont pas été reportés afin de ne pas surcharger les figures.

L'examen de ces courbes cinétiques permet de constater que les espèces O^5 et O^6 ont un comportement nettement différent de celui des espèces O^1 , O^2 , O^3 et O^4 . Cette observation nous amène donc à classer les 6 espèces oxygénées en deux grandes catégories :

catégorie I : espèces O^1 , O^2 , O^3 , O^4 .

catégorie II : espèces O^5 , O^6 .

Cette différenciation est basée sur l'évolution du profil des courbes cinétiques avec la température d'adsorption. En effet, on remarquera que pour chacune des 4 espèces de la catégorie I, il est possible de définir deux domaines de températures :

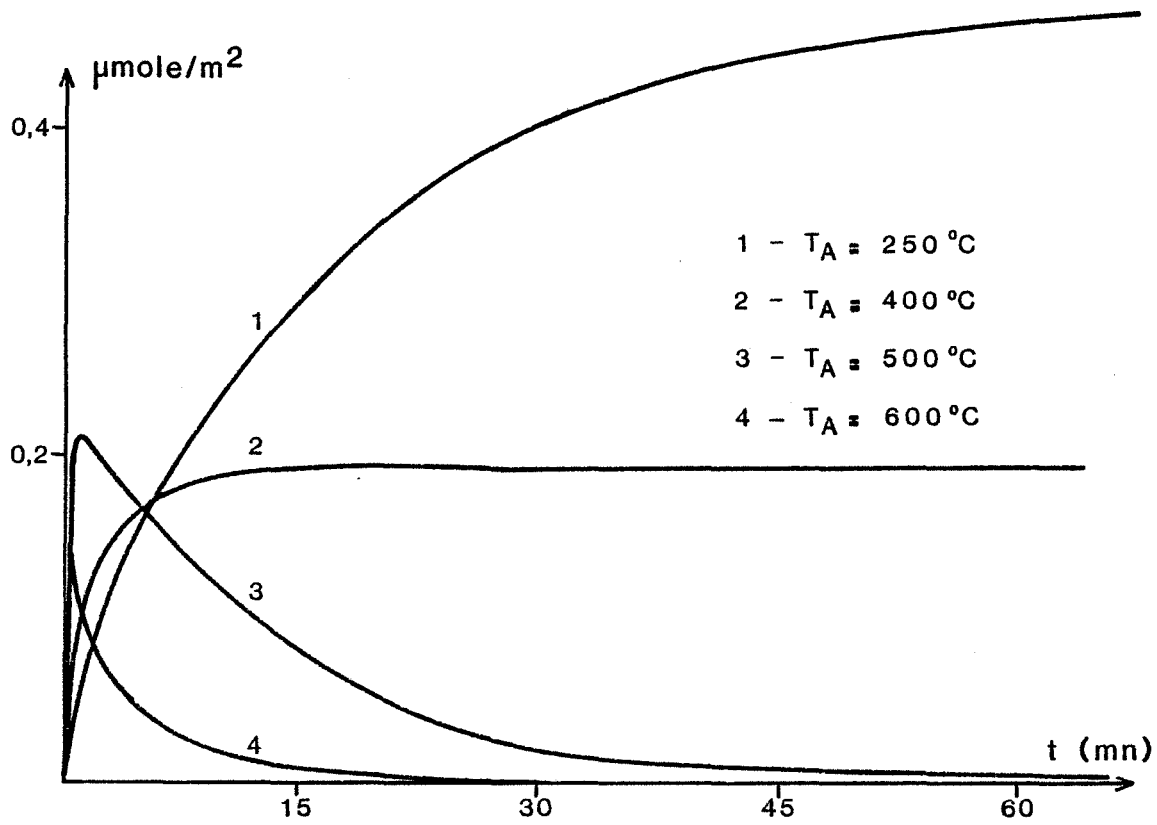
* $T_A \leq T_M$:

Ce premier domaine correspond aux températures d'adsorption, T_A , inférieures à la température T_M où est positionné le pic de thermodésorption de l'espèce considérée. On obtient alors des courbes cinétiques monotones croissantes dont la pente à l'origine (vitesse initiale d'adsorption) croît avec la température T_A .

* $T_A > T_M$:

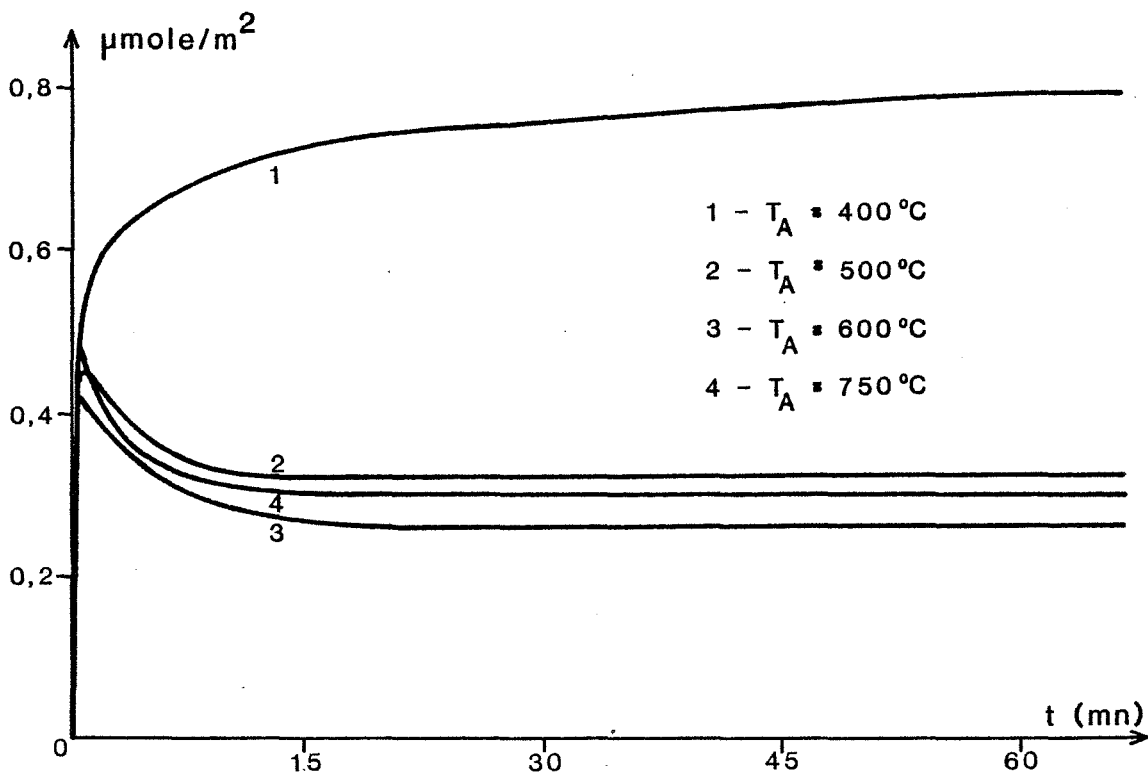
Dans ce second domaine de température, la concentration de l'espèce considérée passe par un maximum avant de tendre vers une valeur d'équilibre.

En ce qui concerne les espèces de la catégorie II, c'est au contraire pour les plus faibles températures d'adsorption que l'on observe des courbes



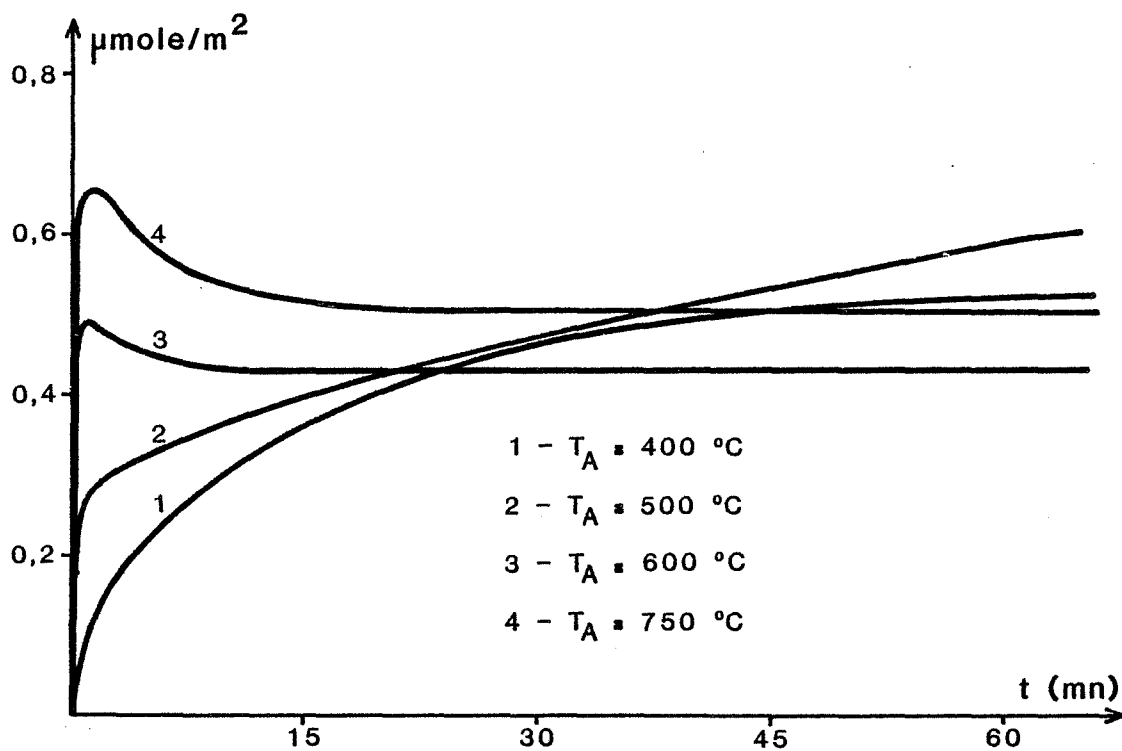
Quantité d'oxygène chimisorbé sous forme " 320°C "
Cinétiques d'adsorption en fonction de T_A

Figure 32



Quantité d'oxygène chimisorbé sous forme " 410°C "
Cinétiques d'adsorption en fonction de T_A

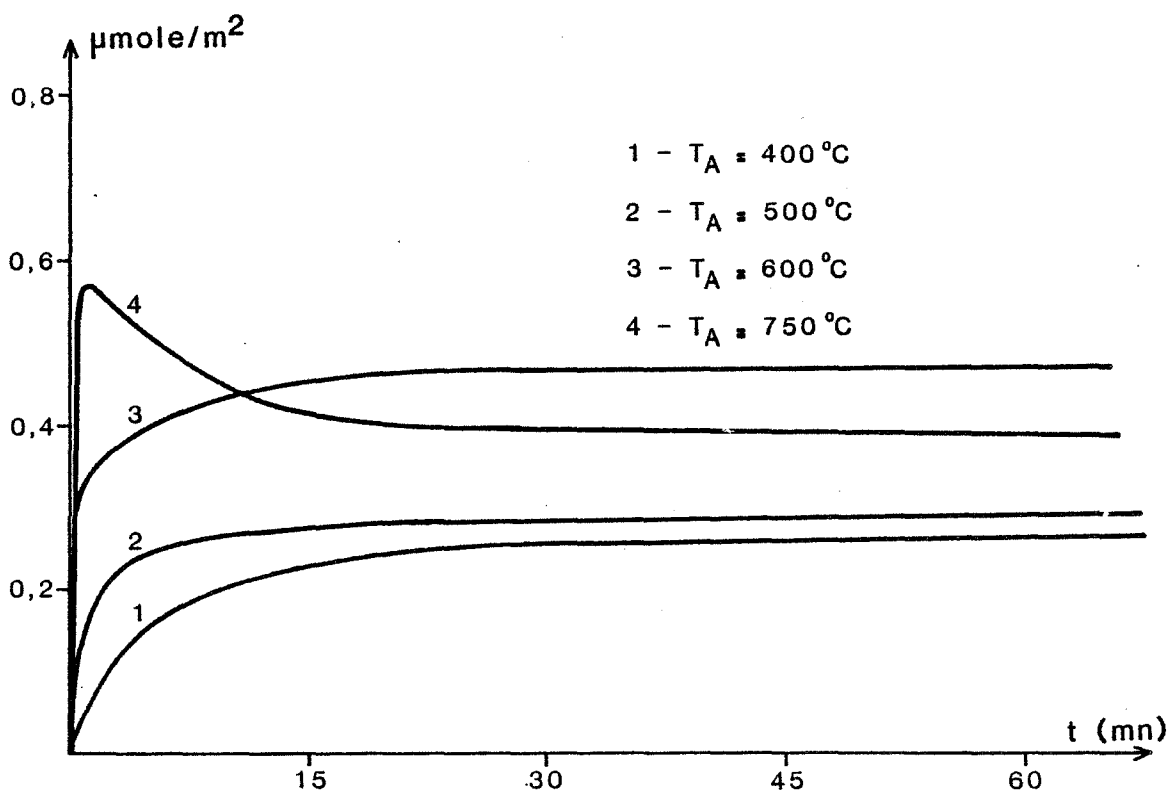
Figure 33



Quantité d'oxygène chimisorbé sous forme "520 °C"

Cinétiques d'adsorption en fonction de T_A

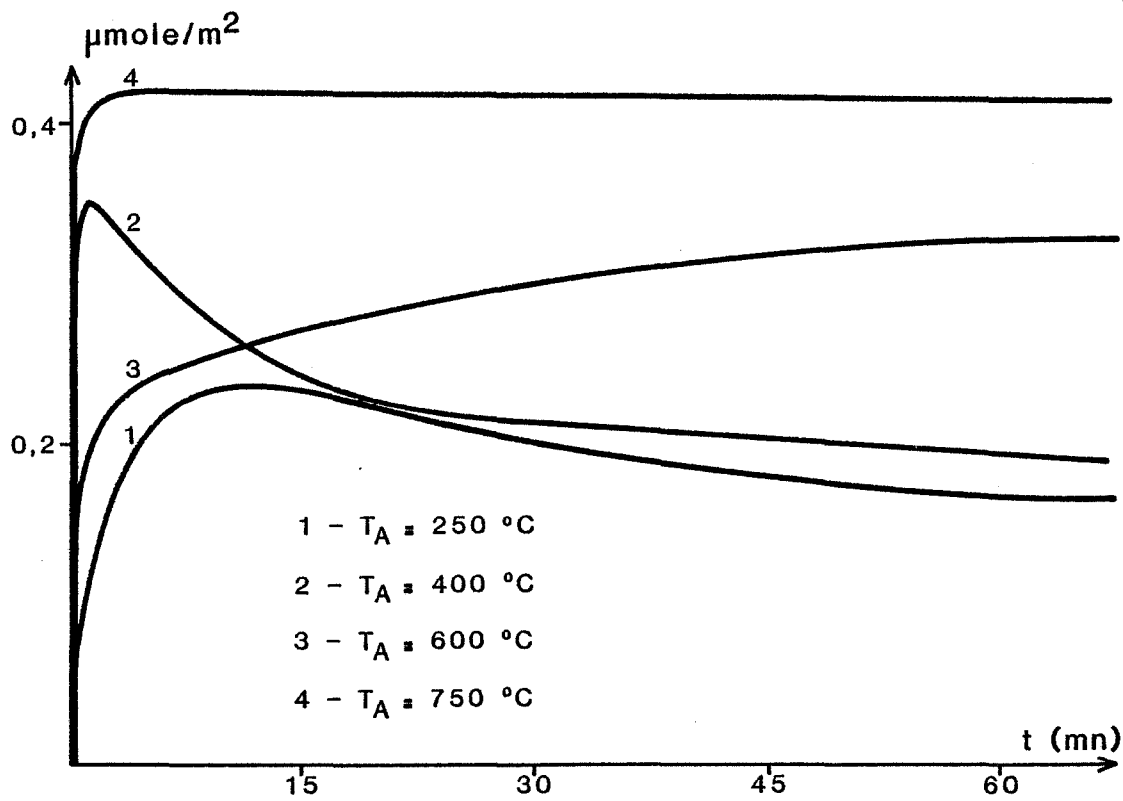
Figure 34



Quantité d'oxygène chimisorbé sous forme "640 °C"

Cinétiques d'adsorption en fonction de T_A

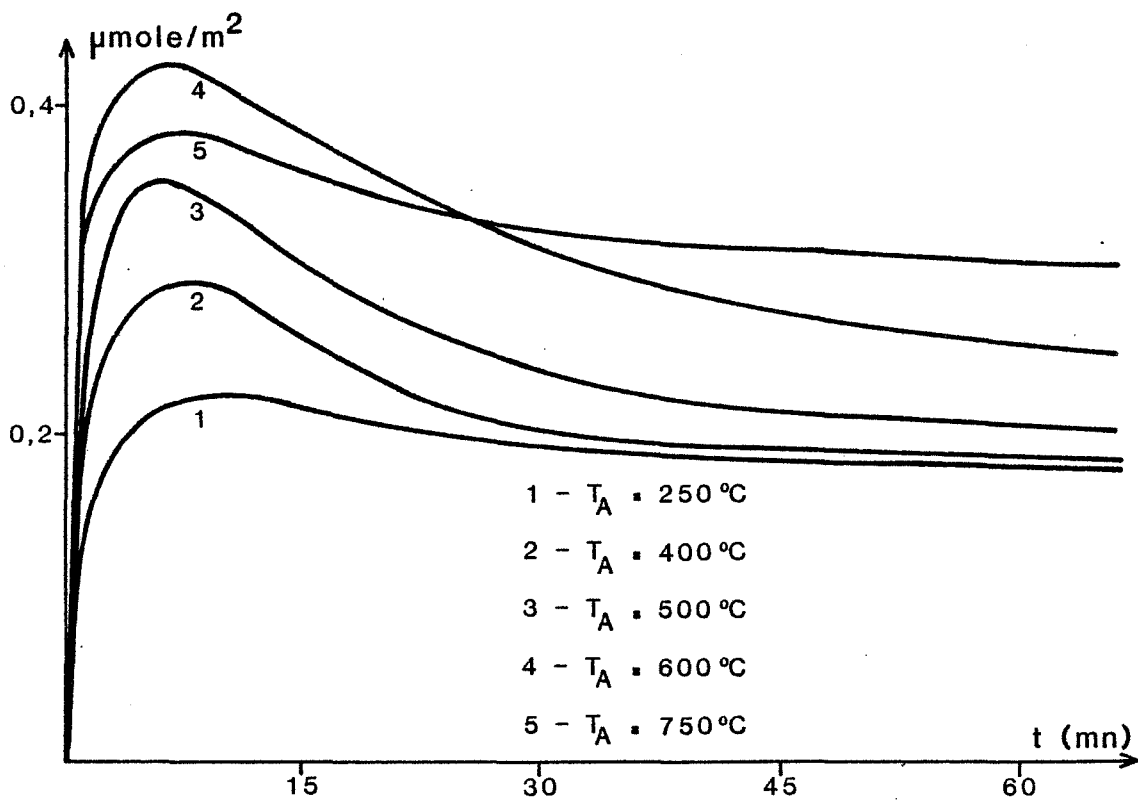
Figure 35



Quantité d'oxygène chimisorbé sous forme "740 °C"

Cinétiques d'adsorption en fonction de T_A

Figure 36



Quantité d'oxygène chimisorbé sous forme "860 °C"

Cinétiques d'adsorption en fonction de T_A

Figure 37

cinétiques passant par un maximum et il faut atteindre des températures relativement élevées ($T_A \geq 600^\circ\text{C}$) pour commencer à retrouver des courbes cinétiques monotones croissantes.

Remarque :

Ces courbes cinétiques passant par un maximum ne font que traduire clairement les phénomènes remarqués dans le chapitre III paragraphe II - C où nous avons déjà signalé la diminution de la surface du massif 600 - 950°C avec l'augmentation du temps d'adsorption.

Outre la mise en évidence de ces deux comportements cinétiques fondamentalement opposés, ces courbes permettent de vérifier qu'au-delà d'une heure d'adsorption, la concentration des différentes espèces n'évolue quasiment plus. Cette constatation nous a conduits à tracer une nouvelle série de courbes représentant la quantité d'oxygène adsorbé en une heure sous les différentes formes en fonction de la température d'adsorption (figures 38 à 43). Il n'est pas exclu que pour certaines espèces, la quantité adsorbée en une heure soit très différente de la concentration théorique à l'équilibre thermodynamique ; néanmoins, compte tenu des cinétiques extrêmement lentes, on peut considérer que nos courbes constituent une bonne représentation de l'état de l'oxygène adsorbé à la surface de NiO dans des conditions expérimentales habituelles.

Cette seconde série de courbes permet de préciser les conditions thermiques d'existence de chaque espèce. On retrouve ici la même classification en deux grandes catégories :

- les espèces de la catégorie I semblent très sensibles à la température d'adsorption. Leur concentration varie de façon notable avec T_A et passe par un maximum lorsque T_A est voisine de T_M (*). Cependant, l'espèce O^1 se singularise quelque peu par rapport aux 3 autres espèces en apparaissant dès 250°C et en disparaissant totalement lorsque l'adsorption est réalisée à des températures supérieures à 500°C. En ce qui concerne les trois espèces O^2 , O^3 et O^4 , il convient de remarquer qu'elles ne sont créées que pour des températures d'adsorption supérieures ou égales à 400°C. Ce résultat laisse supposer que ces trois espèces possèdent une énergie d'ac-

tivation d'adsorption relativement importante et du même ordre de grandeur que leur énergie d'activation de désorption puisqu'elles se désorbent dans le même domaine de température, c'est-à-dire entre 400 et 600°C.

- au contraire, les deux espèces constituant la catégorie II ont des concentrations qui évoluent peu avec la température d'adsorption et on n'observe pas de maximum dans le domaine de température exploré. On constate également que *ces deux espèces apparaissent dès 250°C alors qu'elles se désorbent à haute température ($\geq 600^\circ\text{C}$)*. Si on admet que les facteurs de fréquence sont du même ordre de grandeur pour toutes les espèces, ce résultat semble indiquer que les deux espèces O^5 et O^6 possèdent une énergie d'activation d'adsorption plus faible et une énergie d'activation de désorption plus grande que les espèces de la catégorie I. On peut résumer l'ensemble de ces observations par les deux inégalités suivantes :

$$\begin{array}{ll} E_a = \text{énergie d'activation d'adsorption ;} & E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}) \\ E_d = \text{énergie d'activation de désorption ;} & E_d(\text{I}) < E_d(\text{II}) \end{array}$$

Du point de vue thermodynamique, ces inégalités impliquent nécessairement une enthalpie de formation, $\Delta H_F = E_a - E_d$, beaucoup plus importante pour les espèces de la catégorie I que pour les espèces O^5 et O^6 . Ceci constitue un résultat important que nous avons tenté de confirmer par des mesures calorimétriques.

(*) Remarque :

Bien que le phénomène n'ait pas toujours été souligné par les auteurs, on peut trouver parmi les résultats expérimentaux publiés dans la littérature plusieurs exemples similaires où la concentration d'une espèce adsorbée est maximale quand la température d'adsorption est voisine de la température où est positionné le pic de thermodésorption de cette espèce. Citons à titre d'exemples, le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur l'alumine où les 5 espèces mises en évidence obéissent à cette règle (100) et celui de l'adsorption de l'oxygène sur des zéolites (101).

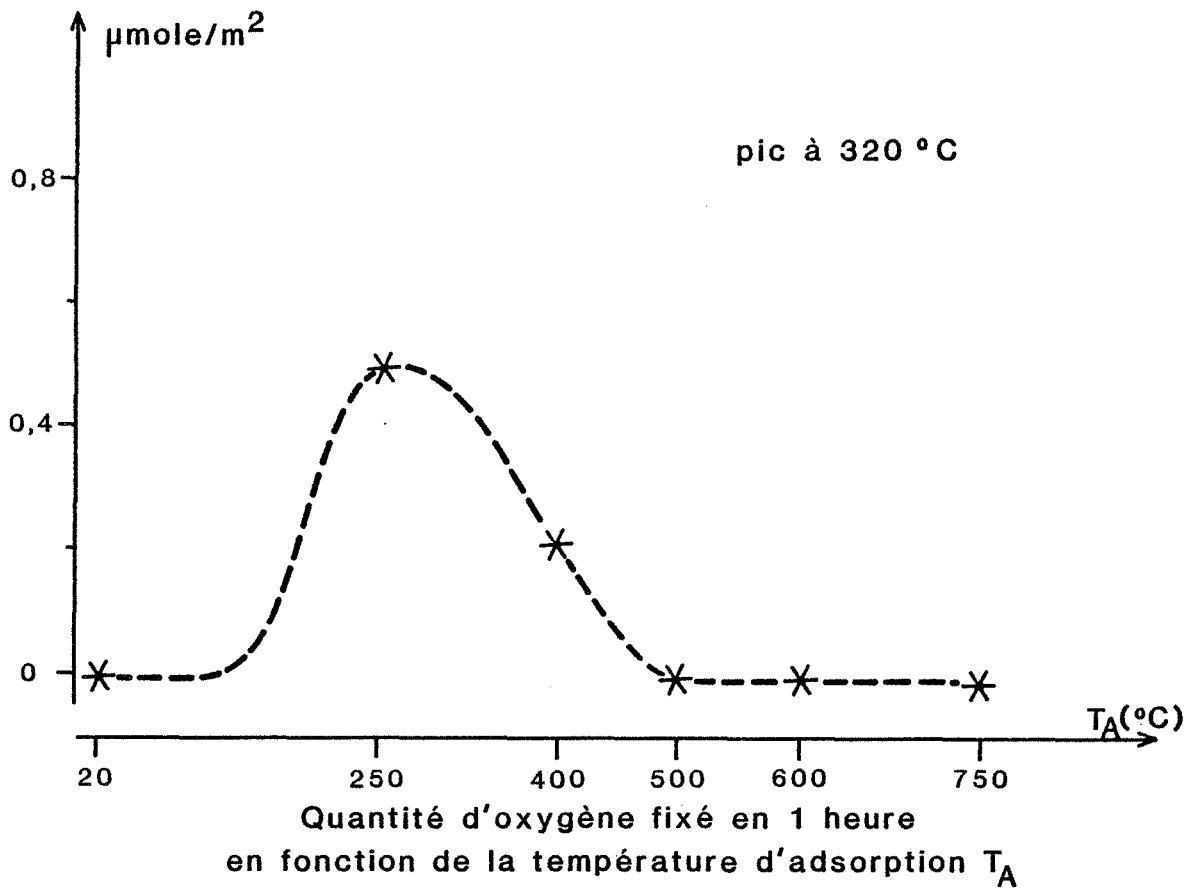


Figure 38

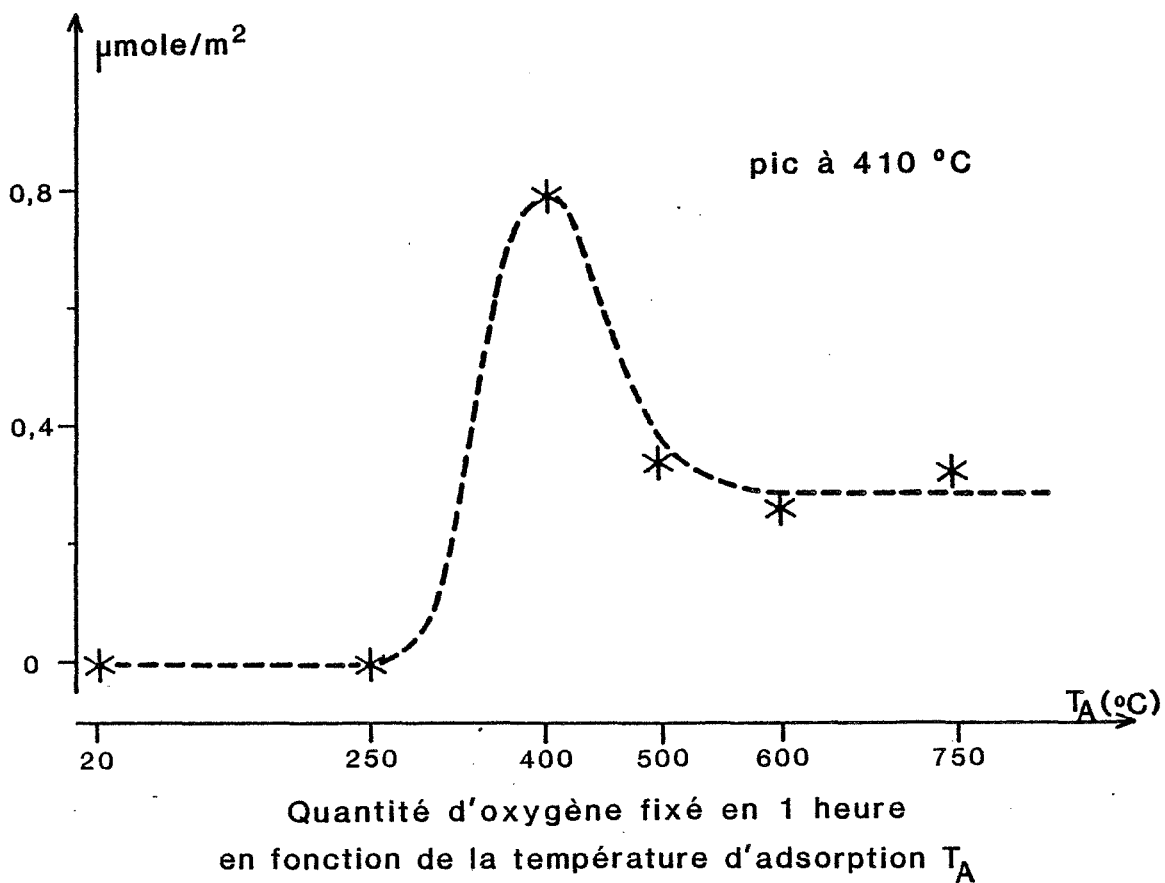


Figure 39

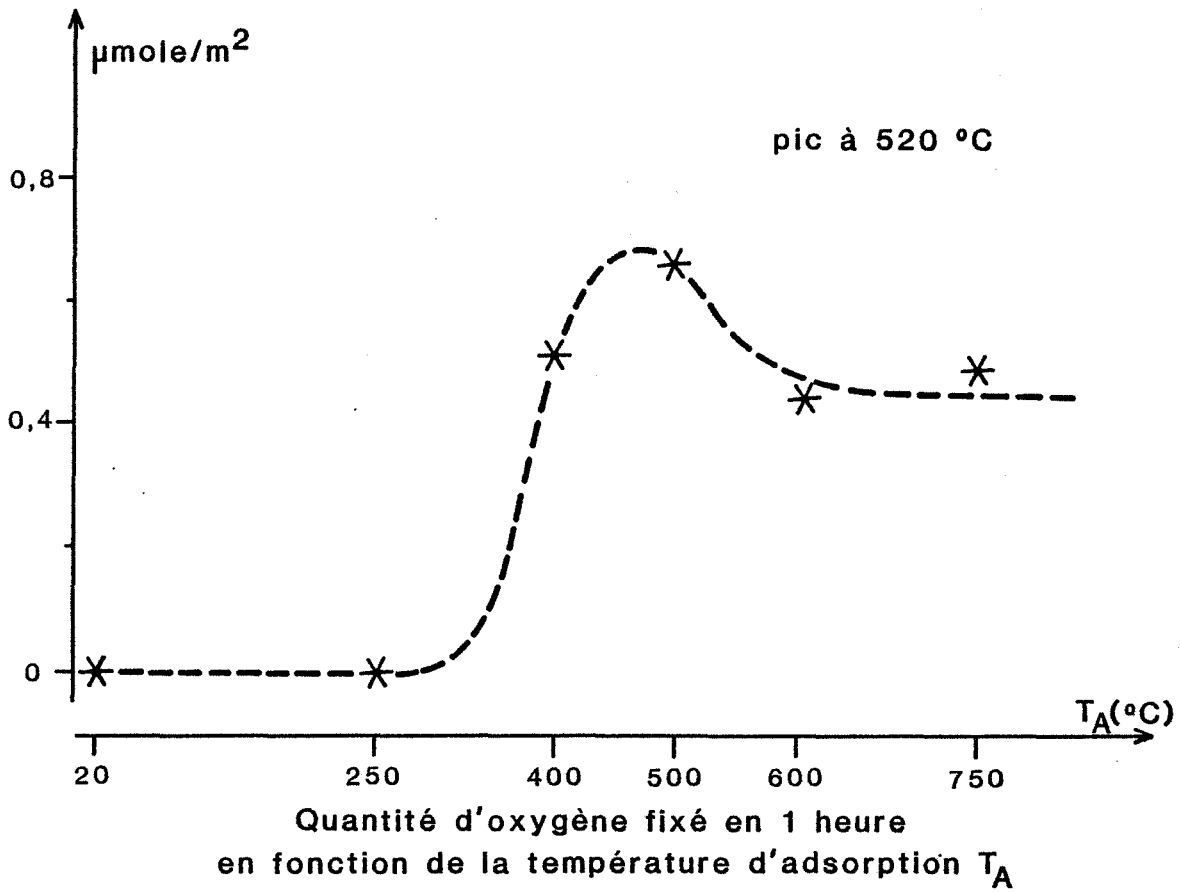


Figure 40

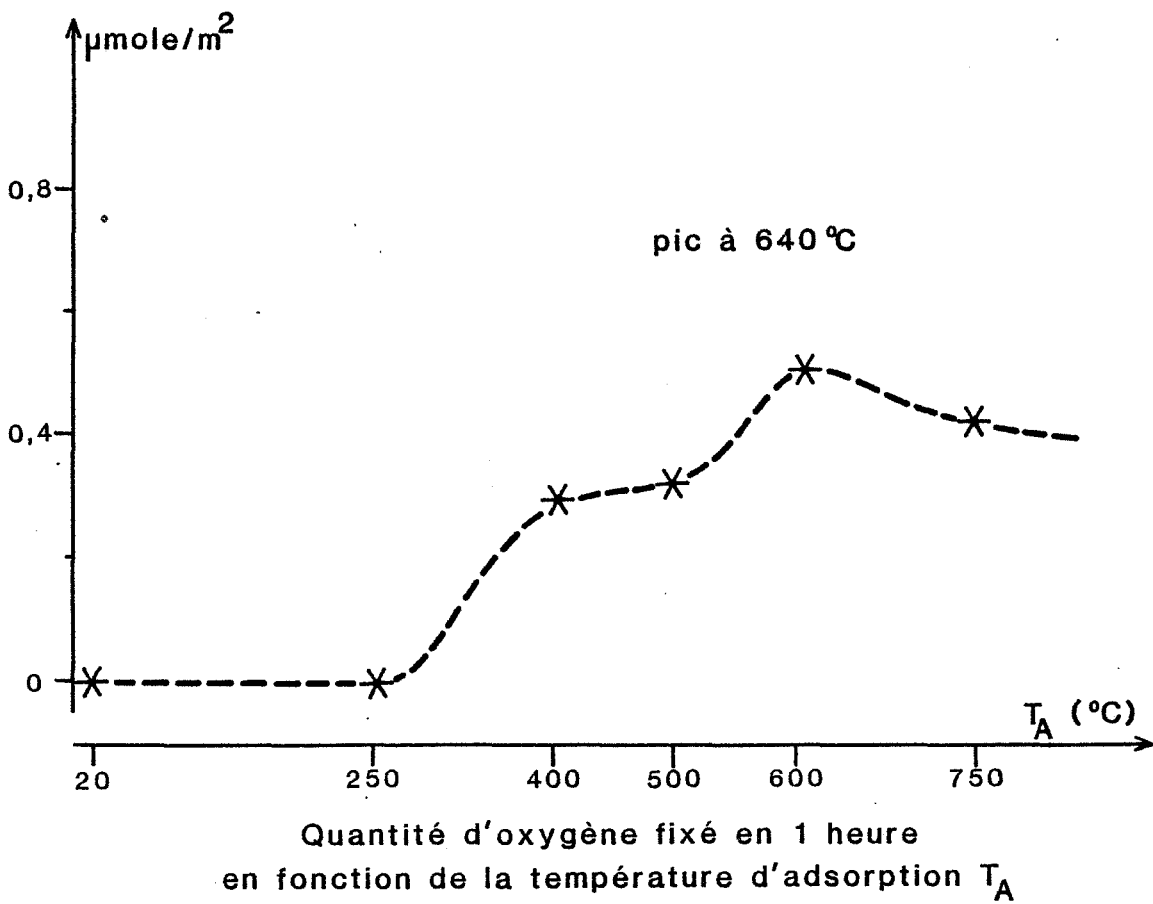


Figure 41

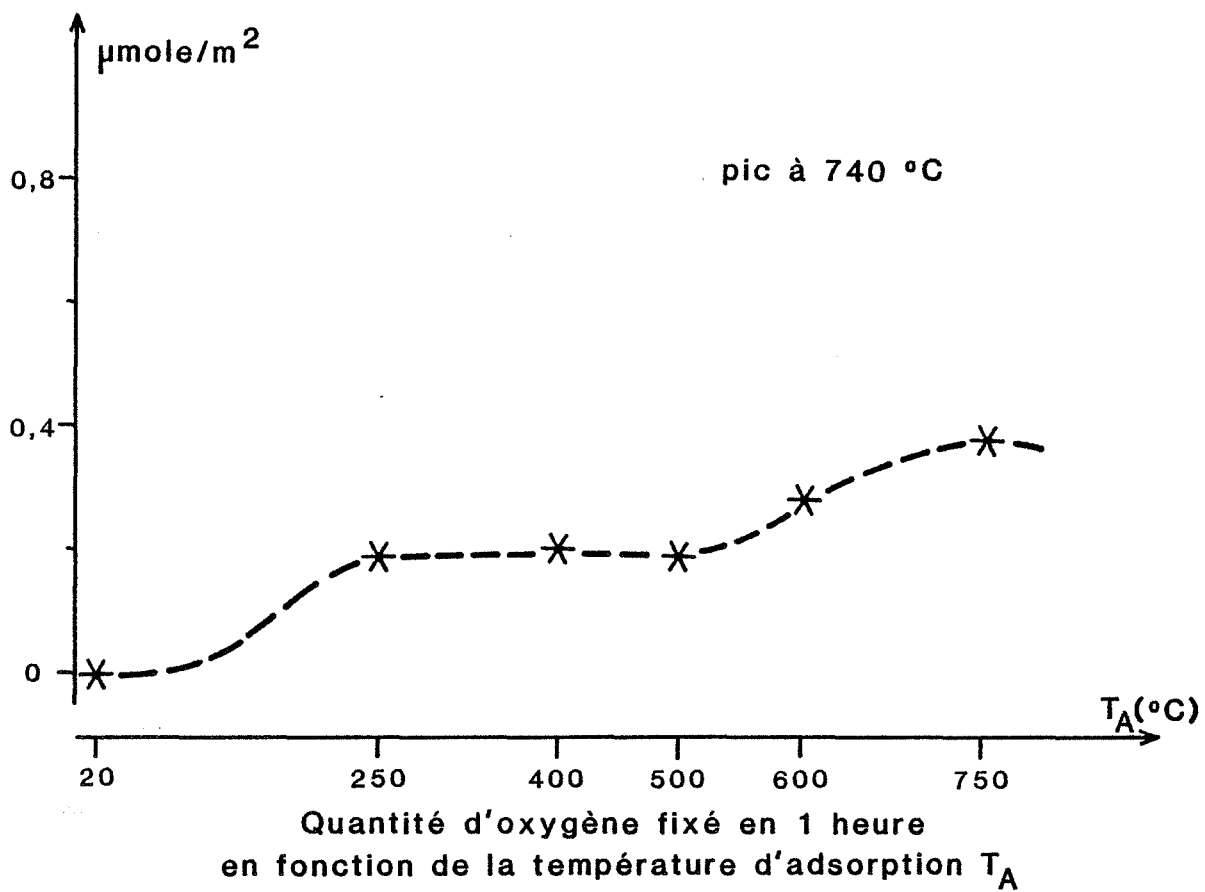


Figure 42

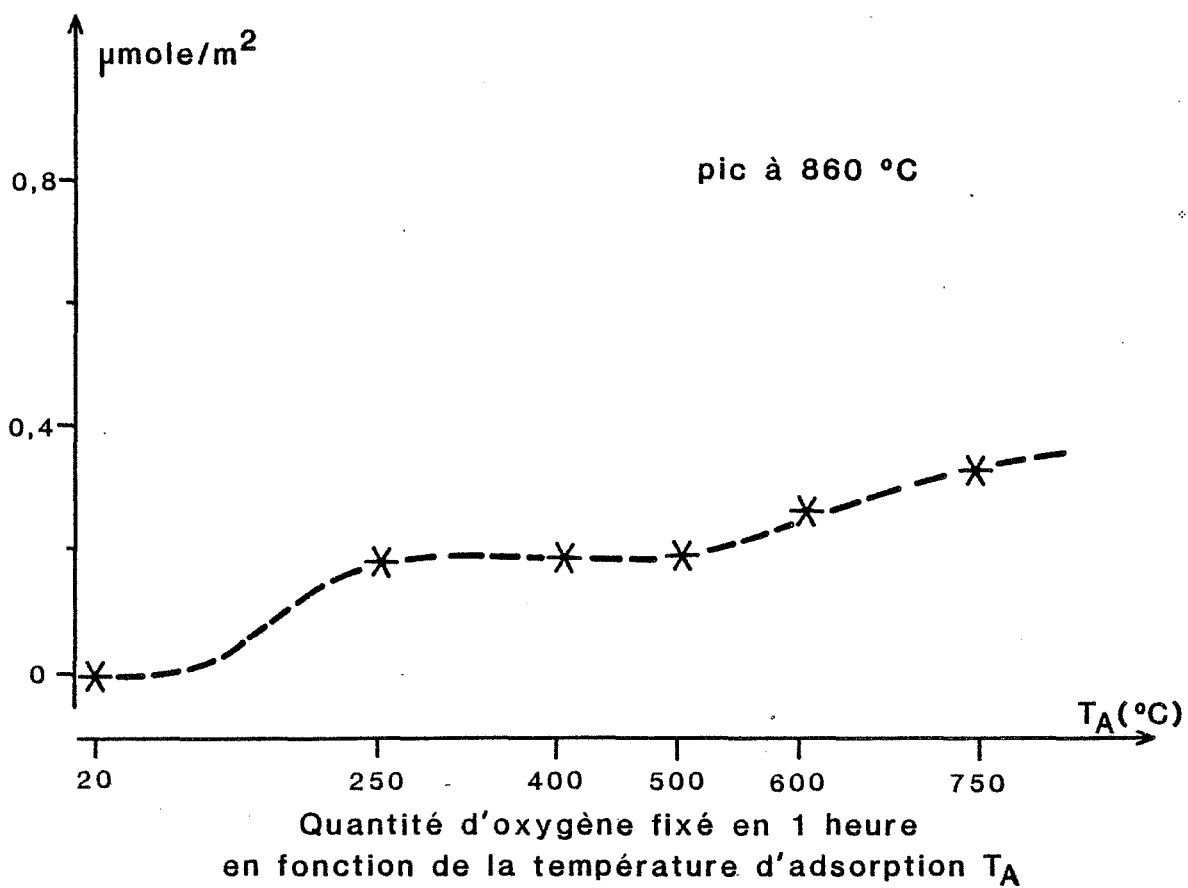


Figure 43

B) Approche calorimétrique

Les expériences microcalorimétriques permettent de mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu au cours de l'adsorption. Toutefois, la microcalorimétrie est une technique globale qui à priori, ne permet pas de connaître la contribution de chaque espèce au signal total. Nous avons pu contourner partiellement cette difficulté grâce à nos résultats de thermodésorption.

En effet, en suivant l'évolution du spectre de thermodésorption en fonction de la température de dégazage, T_D , nous pouvons constater qu'après un dégazage d'une heure à 500°C, toutes les espèces de la catégorie I ont été totalement désorbées sans que la concentration des deux autres espèces, O^5 et O^6 , n'ait été affectée par ce traitement (Chapitre III, figure 23). Ces observations nous ont donc amenés à reprendre les expériences microcalorimétriques effectuées en isotherme à 500°C. Lors de la première introduction d'oxygène ($P = 100$ mbar), le dégagement de chaleur Q_1 résulte de l'adsorption des 5 espèces O^2 , O^3 , O^4 , O^5 et O^6 (nous venons de montrer que l'espèce O^1 n'est pas créée à cette température) puis, lorsque l'échantillon est remis sous vide dynamique, les espèces O^2 , O^3 et O^4 se désorbent sans que la concentration des espèces O^5 et O^6 ne soit affectée. En conséquence, le dégagement de chaleur Q_2 accompagnant la seconde adsorption d'oxygène est uniquement dû à la régénération des 3 espèces de la catégorie I.

Rappelons les résultats obtenus (cf. Chapitre III) :

$$\text{1ère adsorption : } Q_1 = - 3,711 \text{ J}$$

$$\text{1ère désorption : } Q_1' = + 1,164 \text{ J}$$

$$\text{2ème adsorption : } Q_2 = - 1,164 \text{ J}$$

$$\text{2ème désorption : } Q_2' = + 1,164 \text{ J}$$

Nous pouvons donc en conclure que l'adsorption des 3 espèces de la catégorie I libère 1,164 joule pour 3 g de NiO. Nos courbes 39, 40, 41 permettent de calculer la quantité d'oxygène adsorbé sous ces 3 formes à 500°C :

$$(O^2) + (O^3) + (O^4) = 1,23 \text{ } \mu\text{mole } O_2/\text{m}^2$$

$$\text{soit } 1,23 \text{ } \mu\text{mole}/\text{m}^2 \quad \times \quad 5,2 \text{ m}^2/\text{g} \quad \times \quad 3 \text{ g} = 19,188 \text{ } \mu\text{moles } O_2$$

D'où le ΔH_F " moyen " de ces trois espèces :

$$\Delta H_F(I) = - 1,164/19,188 = - 0,06 \text{ J}/\mu\text{mole } O_2$$

$$\Delta H_F(I) = - 14,3 \text{ kcal/mole}$$

Par différence entre Q_1 et Q_2 , on peut connaître le dégagement de chaleur dû aux espèces O^5 et O^6 ; leur concentration est calculée à l'aide des courbes 42 et 43 :

$$(O^5) + (O^6) = 0,35 \mu\text{mole } O_2/m^2$$

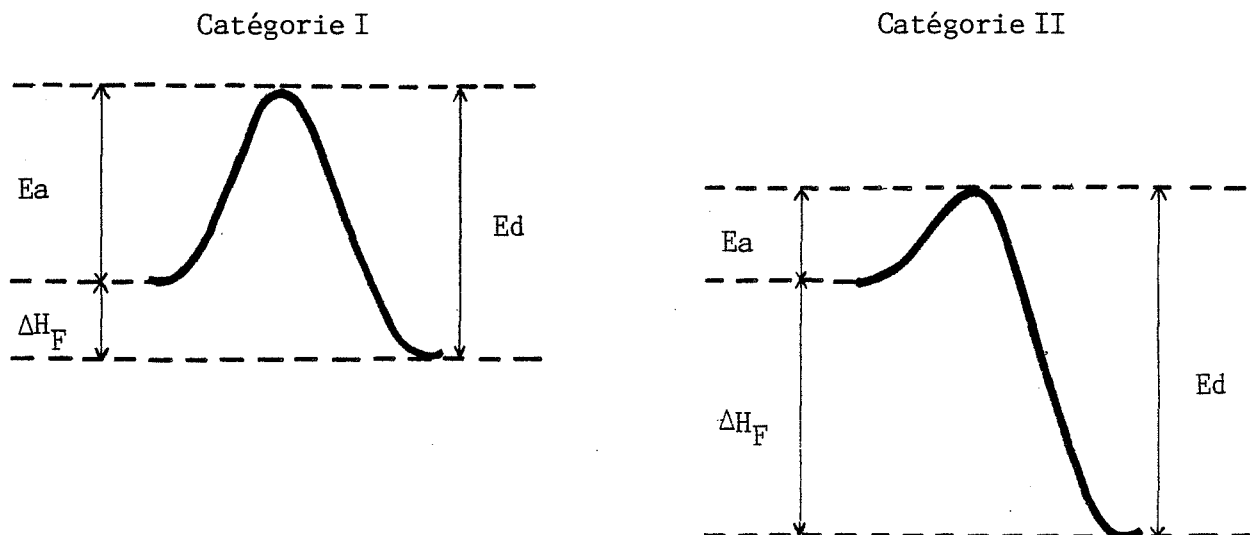
$$\text{soit } 0,35 \mu\text{mole}/m^2 \times 5,2 m^2/g \times 3g = 5,46 \mu\text{moles } O_2$$

D'où le ΔH_F " moyen " des espèces de la catégorie II :

$$\Delta H_F(II) = - 2,547/5,46 = - 0,466 \text{ J}/\mu\text{mole } O_2$$

$$\Delta H_F(II) = - 111,5 \text{ kcal/mole}$$

Ces résultats calorimétriques viennent donc parfaitement confirmer nos premières conclusions. Les espèces de la catégorie I se caractérisent par une énergie d'activation d'adsorption relativement importante et une enthalpie de formation faible (en valeur absolue). Inversement, l'adsorption des espèces de la catégorie II est fortement exothermique et leur énergie d'activation d'adsorption est faible. Toutes ces conclusions peuvent être condensées dans les schémas énergétiques suivants :



Il est intéressant de comparer la valeur de l'enthalpie de formation des espèces de la catégorie II à la valeur de l'enthalpie de formation du réseau NiO (102) :

$$\begin{aligned}\Delta H_F \text{ (II)} &= - 111,5 \text{ Kcal/mole de } O_2 \\ \Delta H_F \text{ (NiO)} &= - 58 \text{ Kcal/mole de NiO} \\ \text{soit} \quad \Delta H_F \text{ (NiO)} &= - 116 \text{ Kcal/mole de } O_2\end{aligned}$$

L'énergie de liaison des espèces O^5 et O^6 avec le solide est donc très voisine de celle des ions O^- du réseau. *Ce résultat semble indiquer que les espèces O^5 et O^6 sont des ions O^- adsorbés*, la légère différence d'énergie pouvant s'expliquer par la coordinance plus faible des espèces de surface que des ions O^- du coeur du réseau.

L'étude des cinétiques d'adsorption en fonction de la température nous a donc permis de différencier les six espèces oxygénées en deux grandes catégories. Comme nous l'avons déjà fait lors de cette étude calorimétrique, nous pouvons envisager d'exploiter cette différence de comportement pour maîtriser la préparation des échantillons et pouvoir ainsi étudier sélectivement les propriétés de chaque espèce. Mais l'originalité de nos résultats cinétiques réside également en l'obtention de courbes passant par un maximum avant de tendre vers une valeur d'équilibre. Un tel phénomène pose en effet le problème de la modélisation du mécanisme d'adsorption simultanée de deux ou plusieurs espèces à la surface d'un même solide.

IV - MODELISATION DE L'ADSORPTION SIMULTANEE DE PLUSIEURS ESPECES

Toutes les théories classiques de l'adsorption (Langmuir, Elovitch, Temkin) prévoient que (103) :

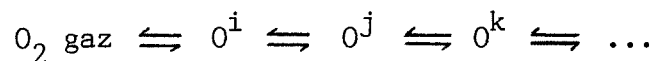
- les courbes cinétiques sont toujours monotones croissantes,
- la vitesse initiale d'adsorption croît avec la température,
- la quantité adsorbée à l'équilibre décroît avec la température.

Toutefois, ces résultats ont été obtenus dans l'hypothèse d'un processus d'adsorption unique conduisant à la formation d'une seule espèce

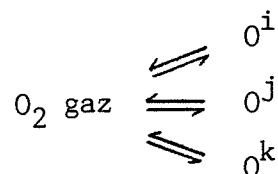
adsorbée. En tenant compte du fait que plusieurs espèces compétitives peuvent être générées simultanément à la surface du solide, il devient alors possible d'interpréter des courbes cinétiques à maximum.

Deux mécanismes " limites " peuvent être envisagés :

- les différentes espèces sont créées selon un schéma séquentiel du type :



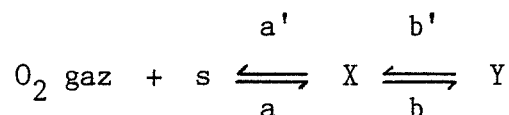
- les différentes espèces sont créées en parallèle :



En fait, la résolution mathématique de systèmes à plusieurs espèces est très complexe et nous nous sommes volontairement limités ici au cas de deux espèces adsorbées simultanément.

A) Schéma séquentiel

Nous appliquerons les hypothèses de Langmuir : adsorption d'ordre 1 + désorption d'ordre 1. Le système peut être décrit par les équilibres suivants :



où X est la première espèce adsorbée, sa concentration sera notée x,
Y est la seconde espèce adsorbée, sa concentration sera notée y,
s est un site d'adsorption inoccupé, leur concentration sera notée (1-x-y),
a, a', b, b' sont les constantes cinétiques des 4 réactions.

Ce premier modèle suppose implicitement qu'un même site d'adsorption peut être occupé indifféremment par une espèce X ou par une espèce Y. *Tous les sites sont donc équivalents et les deux espèces adsorbées sont compétitives dans la mesure où elles s'adressent aux mêmes sites d'adsorption.*

Nous avons toujours travaillé sous des pressions d'oxygène élevées (100 mbar) ; en conséquence, les variations de pression au cours de l'adsorption peuvent être négligées et nous avons inclus $P(O_2)$ dans la constante cinétique a . Les variations de concentration des espèces X et Y s'écrivent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = a(1-x-y) - a'x + b'y - bx \\ \frac{dy}{dt} = bx - b'y \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = a(1-x-y) - a'x + b'y - bx \\ \frac{dy}{dt} = bx - b'y \end{array} \right. \quad (2)$$

Pour calculer les concentrations x et y à chaque instant, nous devons résoudre ce système de deux équations différentielles du premier ordre. De l'équation (2), on peut tirer l'expression de x :

$$x = \frac{1}{b} \left(\frac{dy}{dt} + b'y \right) \quad (3)$$

qui par dérivation donne :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{b} \left(\frac{d^2y}{dt^2} + b' \frac{dy}{dt} \right) \quad (4)$$

On reporte ces valeurs de x et de $\frac{dx}{dt}$ dans l'équation (1) :

$$\frac{1}{b} \left(\frac{d^2y}{dt^2} + b' \frac{dy}{dt} \right) = - \frac{a + a' + b}{b} \left(\frac{dy}{dt} + b'y \right) + y (b' - a) + a$$

$$\boxed{\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dy}{dt} (a + a' + b + b') + y (ab + ab' + a'b') = ab} \quad (5)$$

De la même façon, on exprime y et $\frac{dy}{dt}$ à partir de l'équation (1) avant de les reporter dans l'équation (2), on obtient ainsi :

$$\boxed{\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dx}{dt} (a + a' + b + b') + x (ab + ab' + a'b') = ab'} \quad (6)$$

Cet artifice de calcul a pour conséquence de transformer le système différentiel initial du premier ordre en un système différentiel du second ordre mais

il présente l'avantage considérable de séparer les deux variables x et y . Les équations (5) et (6) conduisent à la même équation sans second membre dont l'équation du second degré associée est :

$$r^2 + r (a + a' + b + b') + (ab + ab' + a'b') = 0 \quad (7)$$

Le discriminant Δ vaut :

$$\Delta = (a + a' + b + b')^2 - 4(ab + ab' + a'b')$$

On peut également l'écrire sous la forme :

$$\Delta = (a + a' - b - b')^2 + 4 a'b$$

Cette dernière expression permet de vérifier immédiatement que Δ est positif. L'équation du second degré admet donc deux racines réelles r_1 et r_2 :

$$r_1 = \frac{-(a + a' + b + b') + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(a + a' + b + b') - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Toutes les constantes de vitesse a, a', b, b' sont positives ; par conséquent, $\sqrt{\Delta}$ est majorée par la somme $(a + a' + b + b')$ et les deux racines r_1 et r_2 sont négatives. Les solutions des équations différentielles (5) et (6) se mettent sous la forme :

$x = \lambda_1 \exp (r_1 t) + \mu_1 \exp (r_2 t) + C_1$	(8)
$y = \lambda_2 \exp (r_1 t) + \mu_2 \exp (r_2 t) + C_2$	(9)

où $\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2, C_1$ et C_2 sont des constantes que nous allons déterminer. En dérivant les expressions ci-dessus, on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = \lambda_1 r_1 \exp (r_1 t) + \mu_1 r_2 \exp (r_2 t)$$

$$\frac{dy}{dt} = \lambda_2 r_1 \exp (r_1 t) + \mu_2 r_2 \exp (r_2 t)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \lambda_1 r_1^2 \exp(r_1 t) + \mu_1 r_2^2 \exp(r_2 t)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \lambda_2 r_1^2 \exp(r_1 t) + \mu_2 r_2^2 \exp(r_2 t)$$

Les constantes C_1 et C_2 peuvent être calculées en reportant ces valeurs de x , $\frac{dx}{dt}$, $\frac{d^2x}{dt^2}$ et y , $\frac{dy}{dt}$, $\frac{d^2y}{dt^2}$ respectivement dans les équations (6) et (5). En posant :

$$e_1 = \exp(r_1 t) \qquad e_2 = \exp(r_2 t)$$

l'équation (6) devient :

$$\begin{aligned} & \lambda_1 r_1^2 e_1 + \mu_1 r_2^2 e_2 + (a + a' + b + b') (\lambda_1 r_1 e_1 + \mu_1 r_2 e_2) + \\ & (\lambda_1 e_1 + \mu_1 e_2 + C_1) (ab + ab' + a'b') = ab' \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} & \lambda_1 e_1 (r_1^2 + (a + a' + b + b') r_1 + (ab + ab' + a'b')) + \\ & \mu_1 e_2 (r_2^2 + (a + a' + b + b') r_2 + (ab + ab' + a'b')) + \\ & C_1 (ab + ab' + a'b') = ab' \end{aligned}$$

On se souvient que r_1 et r_2 sont les deux racines de l'équation du second degré (7), l'équation (6) se réduit donc à :

$$C_1 (ab + ab' + a'b') = ab'$$

$$C_1 = \frac{ab'}{ab + ab' + a'b'}$$

De la même façon, à partir de l'équation (5), on obtient :

$$C_2 = \frac{ab}{ab + ab' + a'b'}$$

1) Conditions aux limites quand $t \rightarrow \infty$

$$\exp(r_1 t) \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \exp(r_2 t) \rightarrow 0$$

d'où $(x)_{t \rightarrow \infty} = C_1$ et $(y)_{t \rightarrow \infty} = C_2$

Les constantes C_1 et C_2 représentent les concentrations à l'équilibre respectivement de l'espèce X et de l'espèce Y. On constatera d'ailleurs qu'en divisant le numérateur et le dénominateur par $a'b'$, on peut écrire ces concentrations limites sous une forme plus traditionnelle :

$$C_1 = \frac{a/a'}{1 + a/a' + ab/a'b'}$$

$$C_2 = \frac{ab/a'b'}{1 + a/a' + ab/a'b'}$$

En notant K_1 et K_2 , les constantes d'équilibre des deux réactions :

$$K_1 = a/a' \quad , \quad K_2 = b/b'$$

il vient :

$$C_1 = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_1 K_2}$$

$$C_2 = \frac{K_1 K_2}{1 + K_1 + K_1 K_2}$$

Ces concentrations à l'équilibre nous amènent à formuler deux remarques.

- 1) Si l'espèce X était la seule espèce formée à la surface de l'adsorbant, sa concentration à l'équilibre serait C_∞ :

$$C_\infty = \frac{K_1}{1 + K_1}$$

On constate donc que $C_1 < C_\infty$: l'apparition d'une seconde forme adsorbée, Y, induit une diminution de la concentration d'équilibre de l'espèce initiale, X.

- 2) D'autre part, on a le système d'inégalités suivant :

$$K_1 K_2 > 0$$

d'où $(K_1^2 + K_1^2 K_2 + K_1) + K_1 K_2 > (K_1^2 + K_1^2 K_2 + K_1)$

soit $(1 + K_1) (K_1 + K_1 K_2) > K_1 (1 + K_1 + K_1 K_2)$

$$\frac{K_1 + K_1 K_2}{1 + K_1 + K_1 K_2} > \frac{K_1}{1 + K_1}$$

$$C_1 + C_2 > C_\infty$$

L'apparition d'une seconde espèce permet donc d'augmenter la quantité totale de gaz adsorbé par le solide.

Si on pouvait pressentir intuitivement le premier résultat, le second était par contre beaucoup moins évident.

2) Conditions aux limites quand $t \rightarrow 0$

$$\exp(r_1 t) \rightarrow 1, \quad \exp(r_2 t) \rightarrow 1, \quad (x)_{t=0} = (y)_{t=0} = 0$$

il en résulte :

$$\left\{ \begin{array}{l} (x)_{t=0} = \lambda_1 + \mu_1 + C_1 = 0 \\ (y)_{t=0} = \lambda_2 + \mu_2 + C_2 = 0 \\ \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = \lambda_1 r_1 + \mu_1 r_2 = a \\ \left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = \lambda_2 r_1 + \mu_2 r_2 = 0 \end{array} \right.$$

On en déduit les valeurs de $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2$:

$\lambda_1 = \frac{a + C_1 r_2}{r_1 - r_2}$
$\lambda_2 = \frac{C_2 r_2}{r_1 - r_2}$

$\mu_1 = - \frac{a + C_1 r_1}{r_1 - r_2}$
$\mu_2 = - \frac{C_2 r_1}{r_1 - r_2}$

3) Tracé des courbes cinétiques

Nous avons exprimé toutes les constantes d'intégration en fonction des 4 paramètres a , a' , b , b' et il est maintenant possible de calculer, à chaque instant de l'adsorption, les concentrations des deux espèces, X et Y, à partir des équations (8) et (9). Nous avons programmé ce calcul sur HP 86 ; ce qui nous a permis de tester un grand nombre de combinaisons (a , a' , b , b') et de tracer directement les courbes cinétiques relatives aux deux espèces.

Nous avons pu vérifier ainsi que *ce modèle séquentiel conduit toujours à des courbes cinétiques monotones croissantes pour l'espèce Y et, à l'exception de quelques cas particuliers (*), à des courbes à maximum pour l'espèce X.*

Quelques exemples sont représentés sur les figures 44 à 48. Les unités de temps reportées en abscisse sont arbitraires ; en effet, si les 4 constantes de vitesse sont multipliées par un facteur 10, l'échelle des temps sera divisée par ce même facteur 10 mais l'allure générale des courbes cinétiques restera rigoureusement identique.

Un tel schéma réactionnel pourrait donc permettre de justifier l'apparition d'un maximum sur les courbes cinétiques relatives aux différentes espèces oxygénées qui, comme l'espèce X de notre modèle, jouent le rôle d'intermédiaires dans la séquence d'adsorption.

(*) Ces quelques cas particuliers correspondent soit à une adsorption endothermique de l'espèce X ($a < a'$), soit à une vitesse de formation de Y très grande devant celle de X ($b \gg a$, figure 48).

Simulation des Cinetiques d'Adsorption
Schema Sequentiel

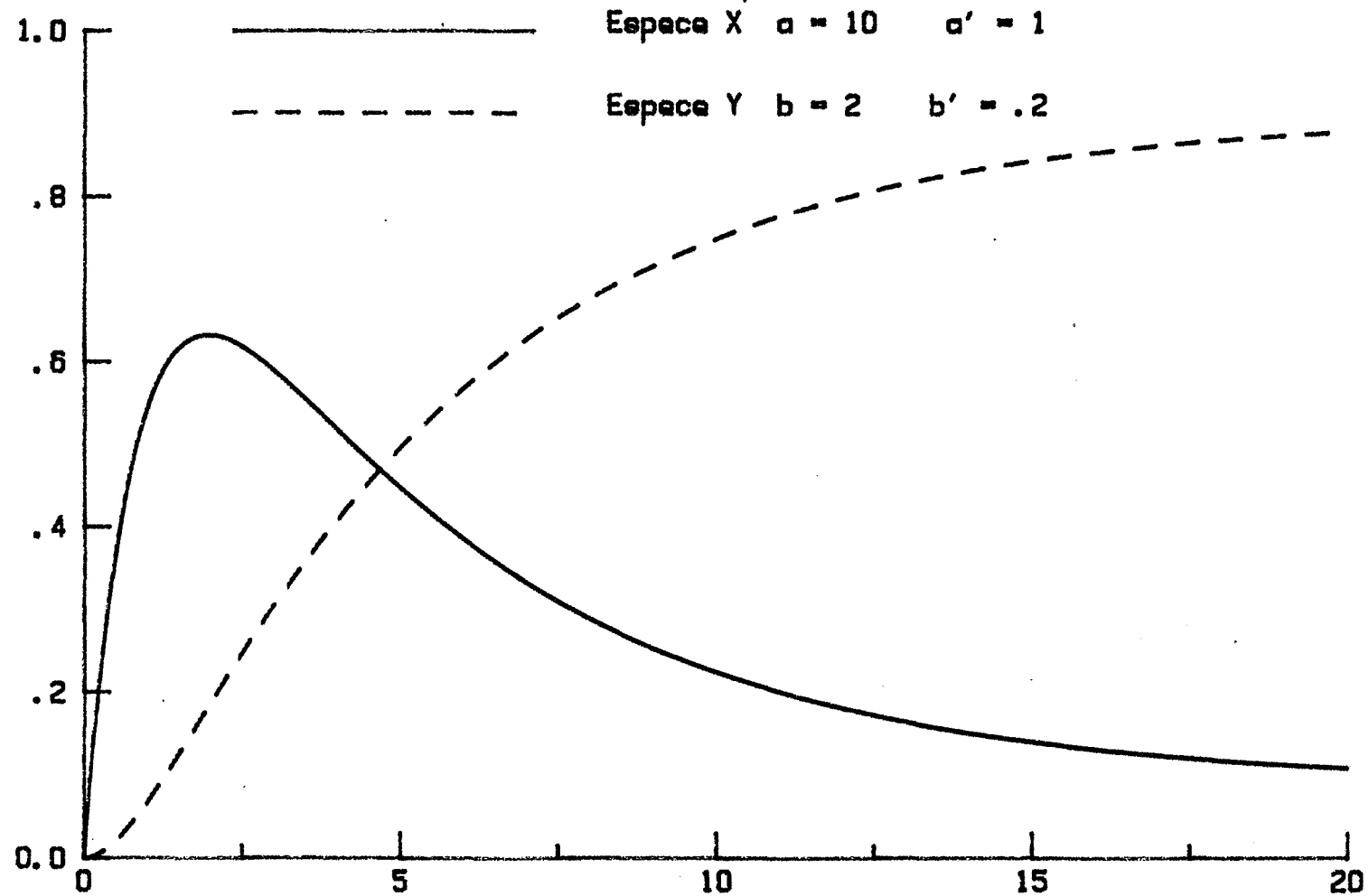


FIGURE 44

Simulation des Cinetiques d'Adsorption

Schema Sequentiel

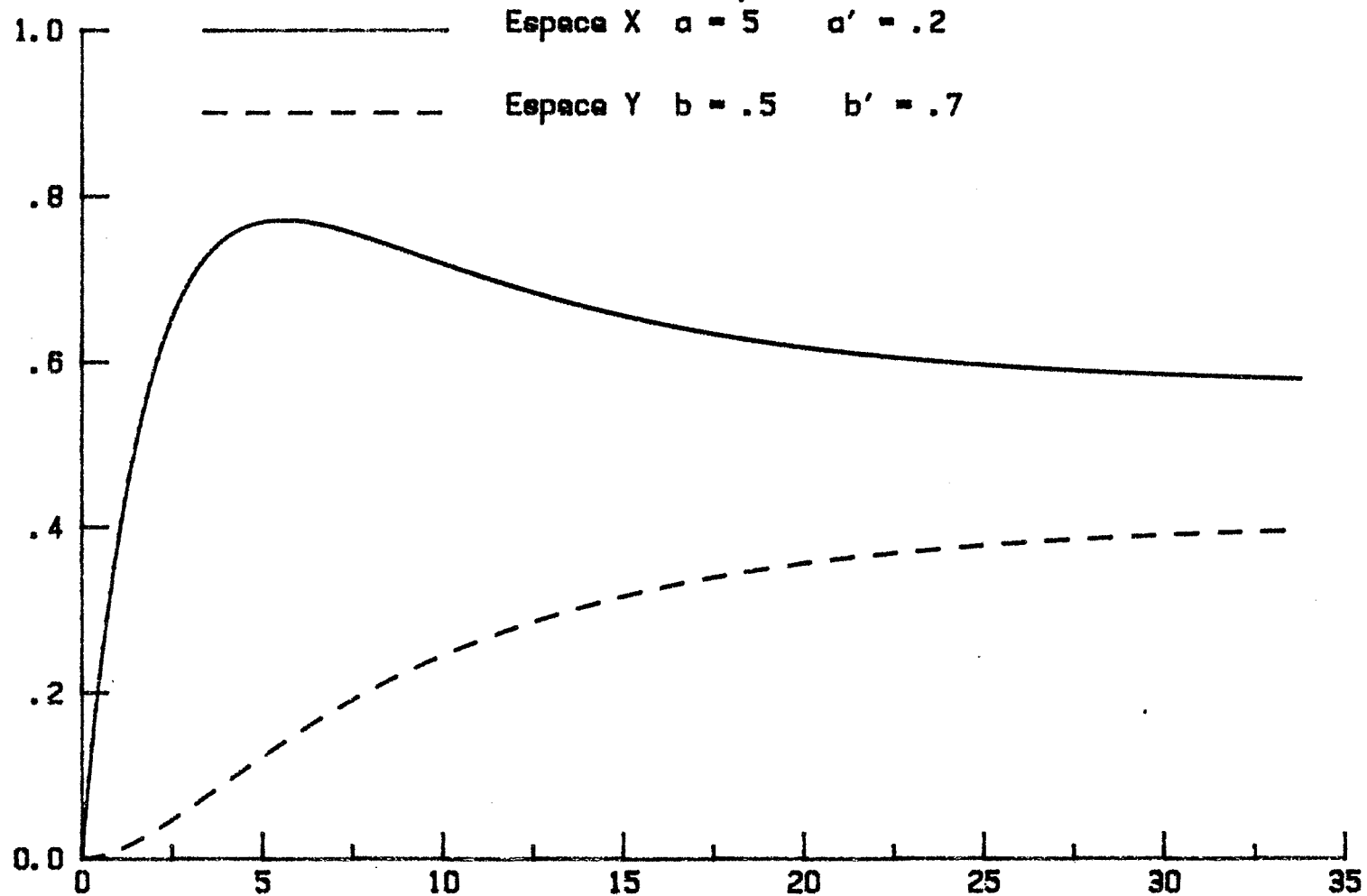


FIGURE 45

Simulation des Cinétiques d'Adsorption

Schema Sequential

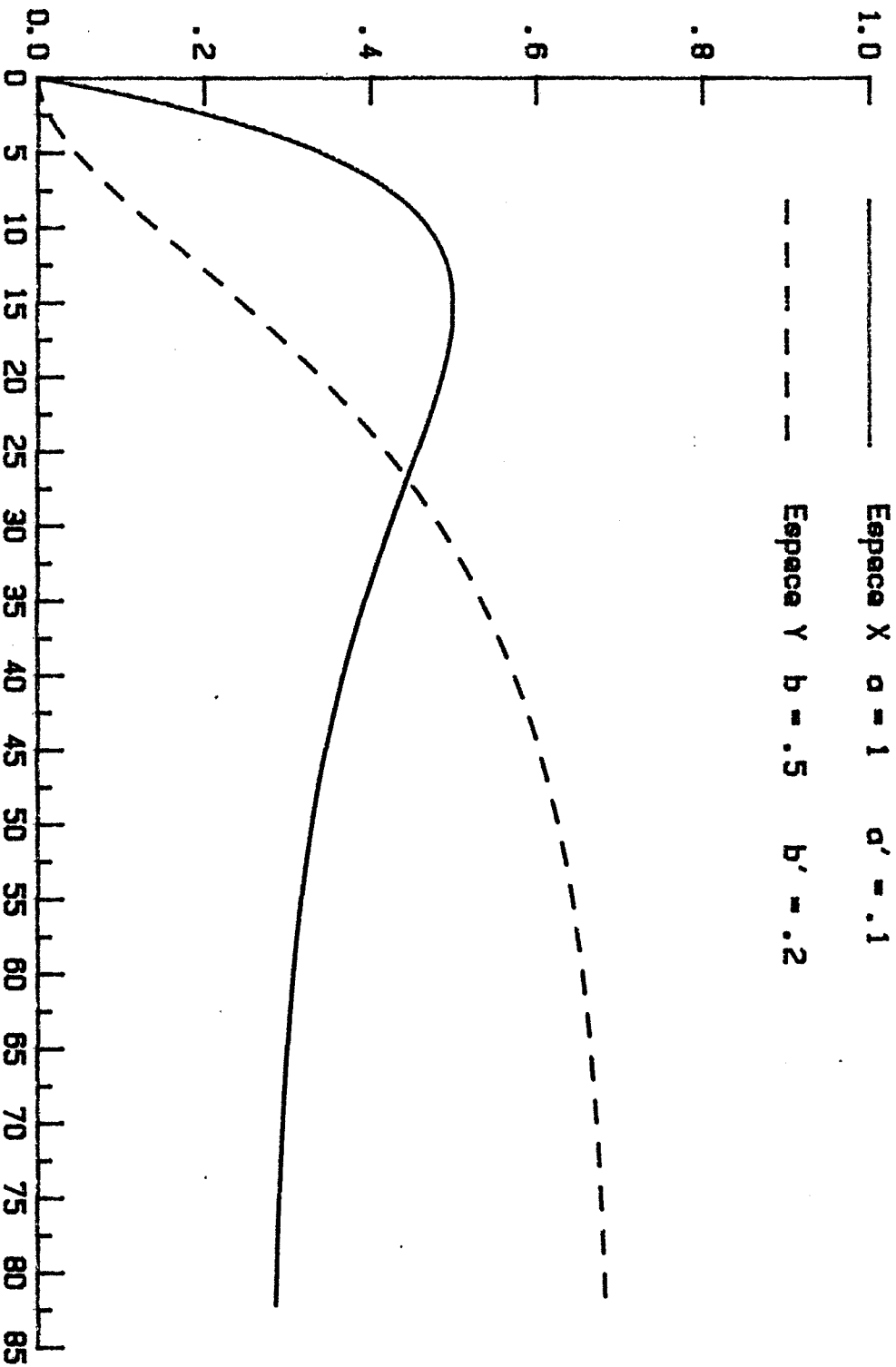


FIGURE 46

Simulation des Cinetiques d'Adsorption

Schema Sequentiel

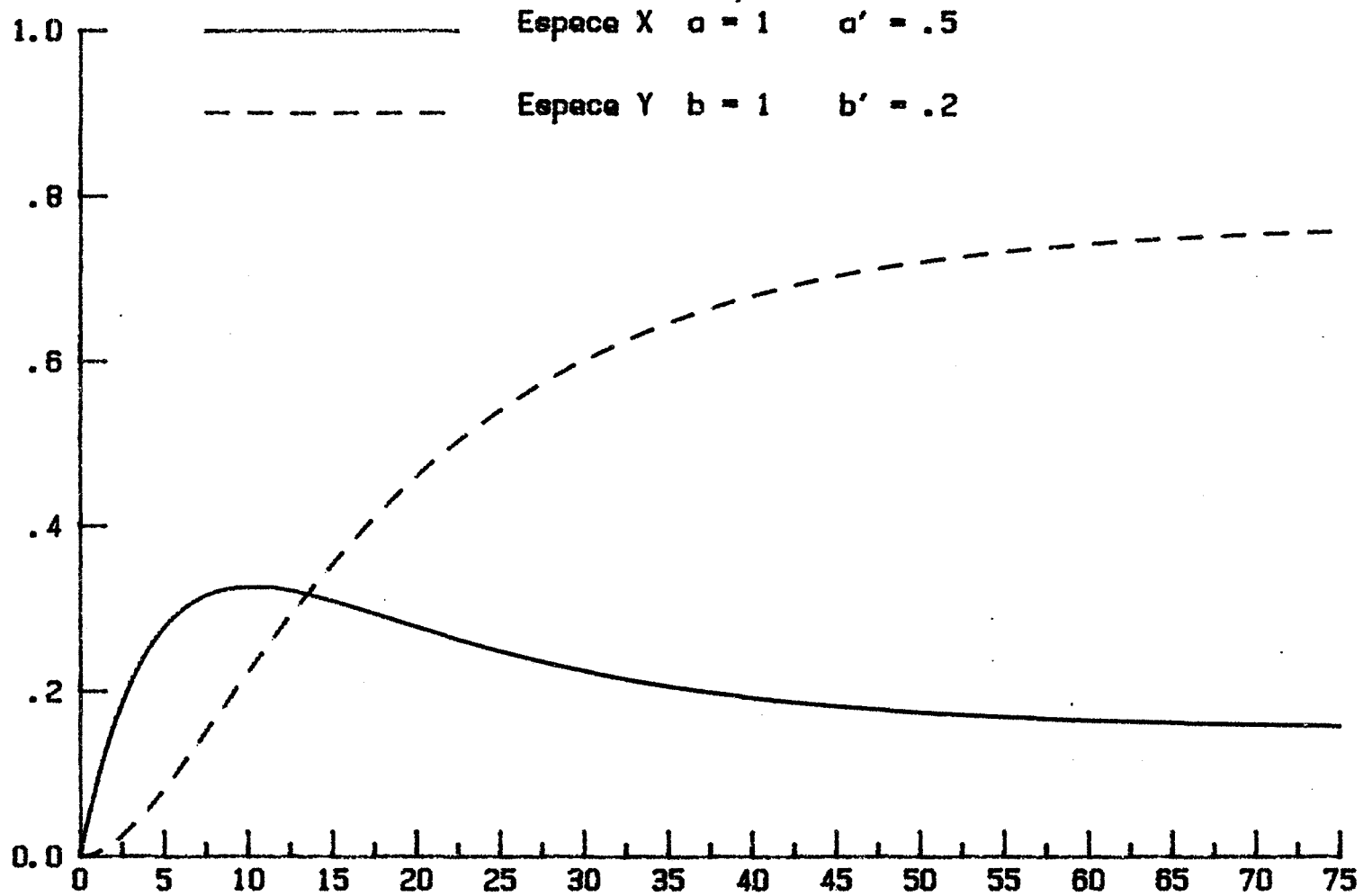


FIGURE 47

Simulation des Cinetiques d'Adsorption

Schema Sequential

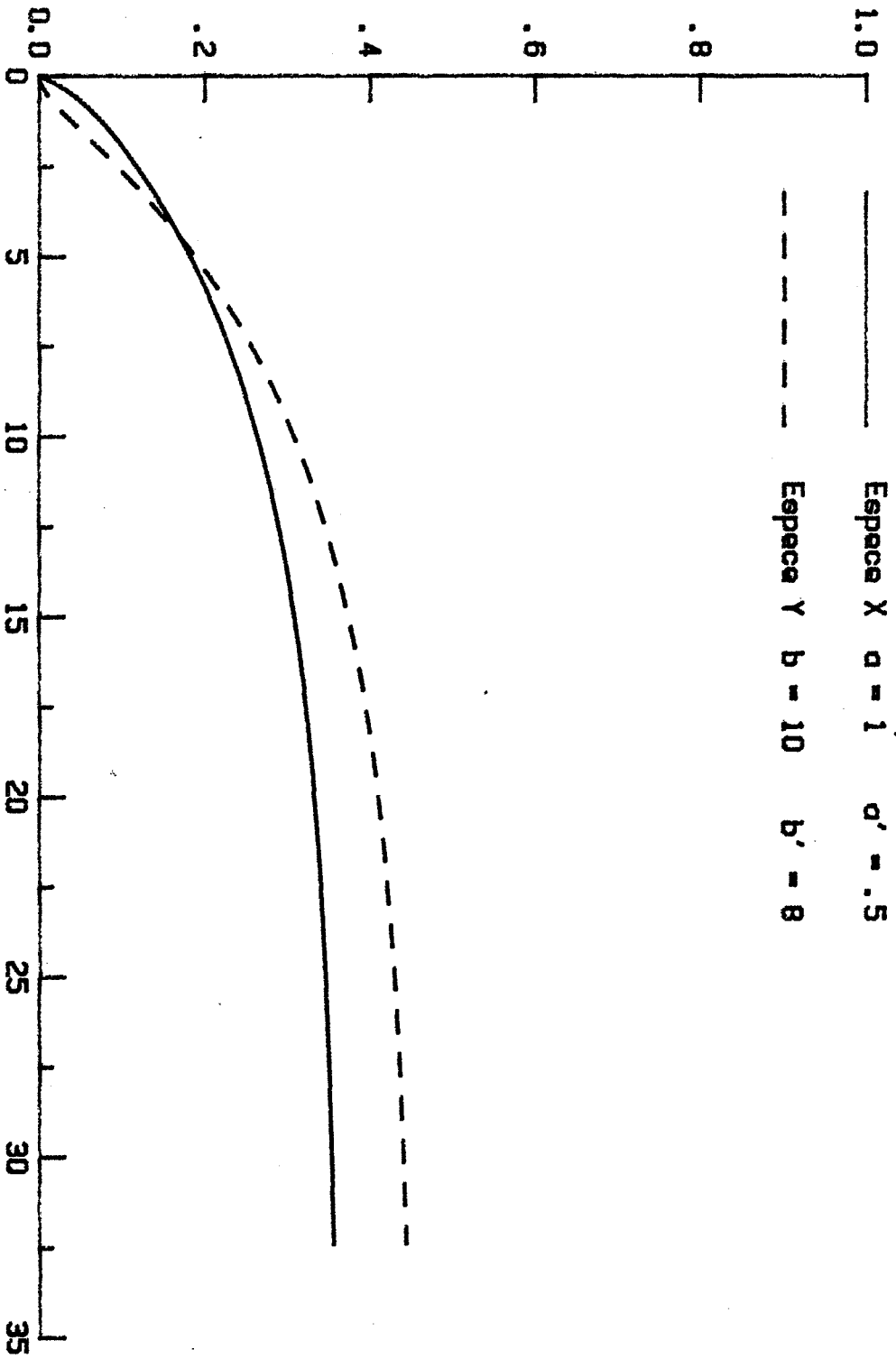
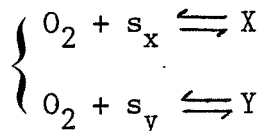


FIGURE 48

B) Schéma parallèle

Nous allons maintenant développer un calcul similaire pour le second cas où les deux espèces, X et Y, sont créées en parallèle sur deux types de sites différents, s_x et s_y :



Les concentrations des espèces X et Y obéissent au système d'équations (I) :

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = \vec{k}_x P(O_2) (1 - x) - \overleftarrow{k}_x x \\ \frac{dy}{dt} = \vec{k}_y P(O_2) (1 - y) - \overleftarrow{k}_y y \end{array} \right.$$

où x est la fraction de sites s_x occupés par les espèces X,

y est la fraction de sites s_y occupés par les espèces Y,

$\vec{k}_x, \vec{k}_y, \overleftarrow{k}_x, \overleftarrow{k}_y$ sont les constantes de vitesse.

Dans ce cas, on suppose que la nature du site d'adsorption conditionne la nature de l'espèce adsorbée. Si les sites générant l'espèce X sont parfaitement distincts des sites générant l'espèce Y, ces deux réactions pourraient être considérées comme totalement indépendantes (la pression d'oxygène gazeux étant supposée constante) et on obtiendrait obligatoirement des courbes cinétiques monotones croissantes pour les deux espèces, X et Y. Toutefois, ces deux réactions mettent en jeu le même solide et, en accord avec la théorie électronique globale de la chimisorption, on peut admettre que l'adsorption de l'espèce X modifie la barrière de potentiel à la surface de l'adsorbant, perturbant ainsi l'adsorption de l'espèce Y, et réciproquement. *Ici, les deux espèces sont compétitives dans la mesure où elles contribuent toutes les deux à augmenter le potentiel d'extraction des électrons du solide.*

Les énergies d'activation des deux espèces vont donc évoluer avec le degré de recouvrement de la surface et les constantes de vitesse d'adsorption peuvent s'écrire :

$$\vec{k}_x = \vec{k}_{ox} \exp \left(- \frac{E_x + q \Delta V_s}{kT} \right) = \vec{k}'_{ox} \exp \left(- \frac{q \Delta V_s}{kT} \right)$$

$$\vec{k}_y = \vec{k}_{oy} \exp \left(- \frac{E_y + q \Delta V_s}{kT} \right) = \vec{k}'_{oy} \exp \left(- \frac{q \Delta V_s}{kT} \right)$$

où E_x et E_y sont les valeurs initiales des énergies d'activation d'adsorption, q est la charge de l'électron, et ΔV_s est la variation de la barrière de potentiel induite par l'adsorption.

Par souci de simplification, nous ne développerons ici que les calculs correspondants au modèle de Mott où ΔV_s est directement proportionnelle à la concentration en particules adsorbées. Dans sa thèse (9), Couput a montré qu'une barrière de Mott correspond :

- * soit à une faible courbure de bandes, c'est-à-dire $q |V_s| \ll kT$,
- * soit à une forte courbure de bandes avec $|\sigma_B| \gg |\sigma_A|$ où σ_A est la charge superficielle due aux particules adsorbées et σ_B est la charge biographique due aux états de surface tels que les défauts de structure ou les impuretés qui n'ont pas l'adsorption pour origine.

Dans l'un ou l'autre cas, on vérifie que $q |\Delta V_s| \ll kT$ et on peut donc écrire les constantes de vitesse sous forme d'un développement limité dont on ne retient que le premier terme :

$$\vec{k}_x = \vec{k}'_{ox} \left(1 - \frac{q \Delta V_s}{kT} \right)$$

$$\vec{k}_y = \vec{k}'_{oy} \left(1 - \frac{q \Delta V_s}{kT} \right)$$

Les deux espèces, X et Y, pouvant se différencier par leur degré d'ionisation, elles n'apportent pas obligatoirement la même contribution à la variation de barrière de potentiel et on pose :

$$\frac{q \Delta V_s}{kT} = \alpha_1 x + \alpha_2 y$$

D'où, l'expression des constantes de vitesse d'adsorption :

$$\vec{k}_x = \vec{k}'_{ox} (1 - \alpha_1 x - \alpha_2 y)$$

$$\vec{k}_y = \vec{k}'_{oy} (1 - \alpha_1 x - \alpha_2 y)$$

De la même façon, du fait de la composante dipolaire de la barrière de potentiel (9), les énergies d'activation de désorption des deux espèces, X et Y, vont évoluer avec le degré de recouvrement de la surface. Les constantes de vitesse de désorption peuvent donc également s'écrire :

$$\vec{k}_x = \vec{k}'_{ox} (1 - \beta_1 x - \beta_2 y)$$

$$\vec{k}_y = \vec{k}'_{oy} (1 - \beta_1 x - \beta_2 y)$$

Le système (I) devient ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = \vec{k}'_{ox} P(O_2) (1 - \alpha_1 x - \alpha_2 y) (1 - x) - \vec{k}'_{ox} (1 - \beta_1 x - \beta_2 y) x \\ \frac{dy}{dt} = \vec{k}'_{oy} P(O_2) (1 - \alpha_1 x - \alpha_2 y) (1 - y) - \vec{k}'_{oy} (1 - \beta_1 x - \beta_2 y) y \end{array} \right.$$

Comme pour le modèle précédent, nous admettrons que la pression d'oxygène reste constante au cours de l'adsorption. Enfin, en raison des faibles degrés de recouvrement observés expérimentalement, nous négligerons les termes quadratiques en xy et les termes du second ordre en x^2 et en y^2 devant les termes du premier ordre en x et en y .

Nous sommes finalement amenés à résoudre un système d'équations du type :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = a (1 - (1 + \alpha_1) x - \alpha_2 y) - a'x \\ \frac{dy}{dt} = b (1 - \alpha_1 x - (1 + \alpha_2) y) - b'y \end{array} \right.$$

La résolution de ce système différentiel se conduit de façon analogue à celle du système relatif au schéma séquentiel précédemment étudié. On aboutit ainsi aux deux équations différentielles du second ordre à variables séparées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2x}{dt^2} + A \frac{dx}{dt} + B x = a (b + b') \\ \frac{d^2y}{dt^2} + A \frac{dy}{dt} + B y = b (a + a') \end{array} \right.$$

avec

$$A = (1 + \alpha_1) a + a' + (1 + \alpha_2) b + b'$$

$$B = (1 + \alpha_1 + \alpha_2) ab + (1 + \alpha_1) ab' + (1 + \alpha_2) a'b$$

L'équation du second degré associée admet pour racines r_1 et r_2 :

$$r_1 = \frac{-A + \sqrt{\Delta}}{2} \qquad r_2 = \frac{-A - \sqrt{\Delta}}{2}$$

avec $\Delta = A^2 - 4 B$

que l'on peut également écrire sous une forme développée qui permet de vérifier immédiatement que Δ est positif :

$$\Delta = ((1 + \alpha_1) a + a' - (1 + \alpha_2) b - b')^2 + 4 \alpha_1 \alpha_2 a b$$

Les deux racines, r_1 et r_2 , sont négatives et les équations différentielles ont pour solutions générales :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \lambda_1 \exp (r_1 t) + \mu_1 \exp (r_2 t) + C_1 \\ y = \lambda_2 \exp (r_1 t) + \mu_2 \exp (r_2 t) + C_2 \end{array} \right.$$

avec cette fois :

$$C_1 = \frac{a (b + b')}{B + a'b'} \qquad C_2 = \frac{b (a + a')}{B + a'b'}$$

qui en divisant numérateur et dénominateur par $a'b'$ et en développant l'expression de B, s'écrivent aussi :

$$C_1 = \frac{K_1 (1 + K_2)}{1 + (1 + \alpha_1) K_1 + (1 + \alpha_2) K_2 + (1 + \alpha_1 + \alpha_2) K_1 K_2}$$

$$C_2 = \frac{K_2 (1 + K_1)}{1 + (1 + \alpha_1) K_1 + (1 + \alpha_2) K_2 + (1 + \alpha_1 + \alpha_2) K_1 K_2}$$

avec $K_1 = a/a'$ $K_2 = b/b'$

Par rapport au modèle précédent, les conditions aux limites sont légèrement modifiées. En effet, si l'on a toujours :

$$(x)_{t=0} = \lambda_1 + \mu_1 + C_1 = 0$$

$$(y)_{t=0} = \lambda_2 + \mu_2 + C_2 = 0$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = \lambda_1 r_1 + \mu_1 r_2 = a$$

par contre, la vitesse initiale d'adsorption de l'espèce Y n'est plus nulle :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = \lambda_2 r_1 + \mu_2 r_2 = b$$

D'où la valeur des coefficients $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2$:

$$\lambda_1 = \frac{a + C_1 r_2}{r_1 - r_2}$$

$$\mu_1 = -\frac{a + C_1 r_1}{r_1 - r_2}$$

$$\lambda_2 = \frac{b + C_2 r_2}{r_1 - r_2}$$

$$\mu_2 = -\frac{b + C_2 r_1}{r_1 - r_2}$$

Comme précédemment, nous avons simulé ce modèle cinétique sur HP 86 et nous avons testé un grand nombre de combinaisons ($a, a', b, b', \alpha_1, \alpha_2$) ; quelques exemples de courbes ainsi calculées sont représentés sur les figures 49 à 52.

Nous avons pu vérifier qu'une très grande majorité de combinaisons conduit à l'obtention d'un système de courbes cinétiques dont l'une est monotone croissante et l'autre présente un maximum. En règle générale, c'est l'espèce ayant la plus grande constante de vitesse de formation qui possède une courbe cinétique à maximum.

Ce second modèle pourrait donc également permettre de justifier l'apparition d'un maximum sur les courbes cinétiques d'adsorption des différentes espèces oxygénées.

Simulation des Cinétiques d'Adsorption

Schema Parallele

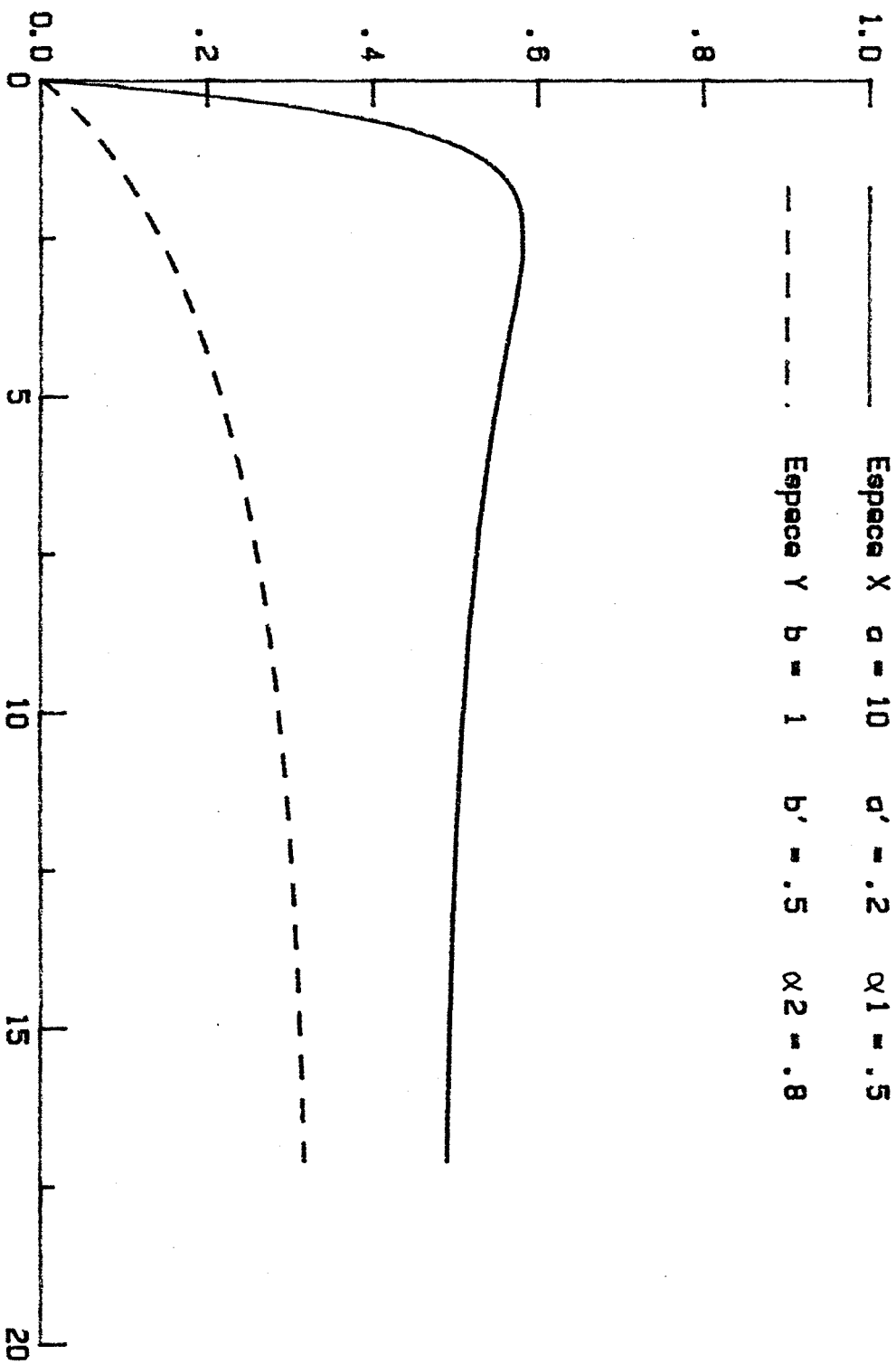


FIGURE 49

Simulation des Cinétiques d'Adsorption

Schema Parallele

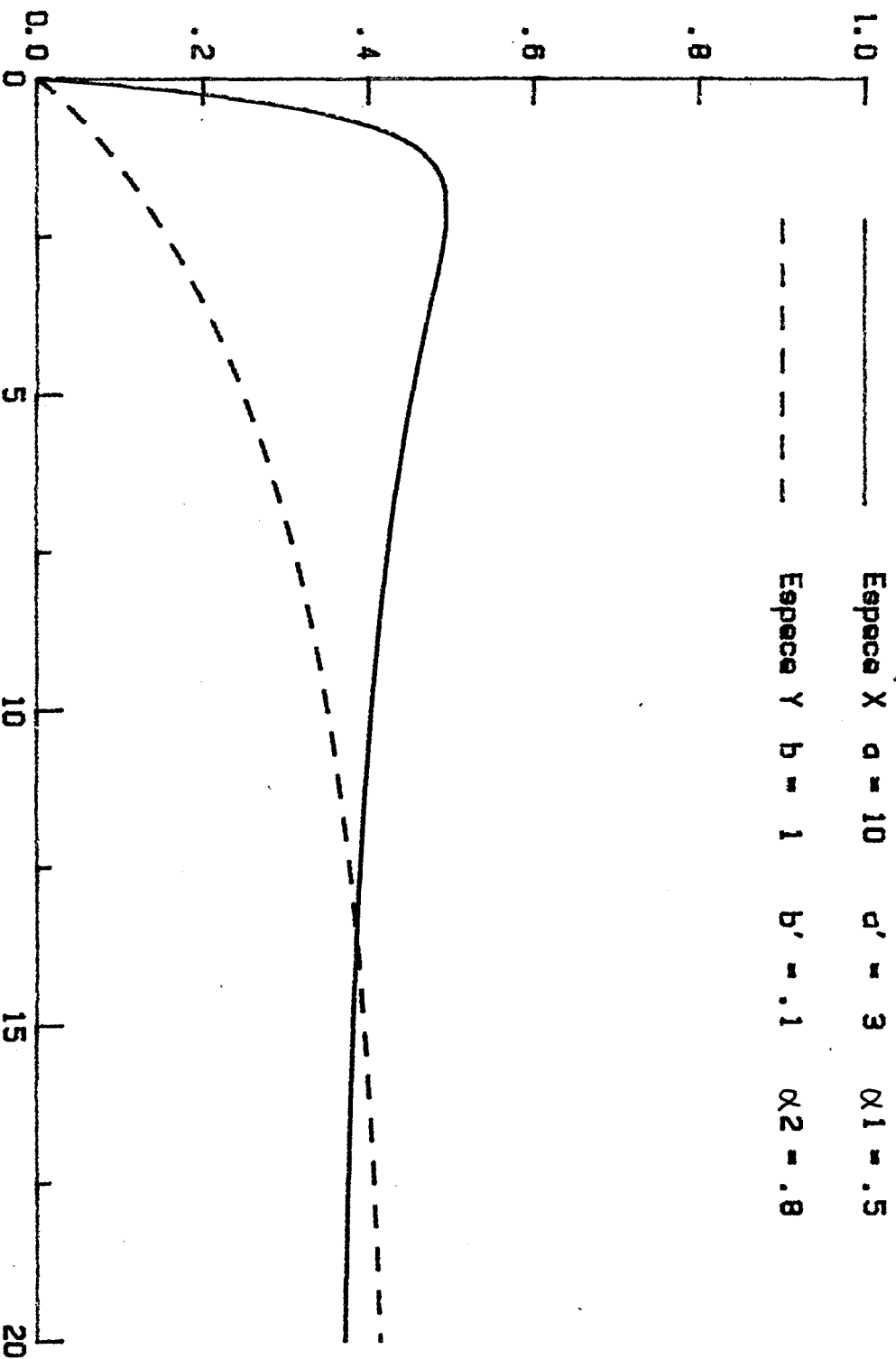


FIGURE 50

Simulation des Cinetiques d'Adsorption
Schema Parallele

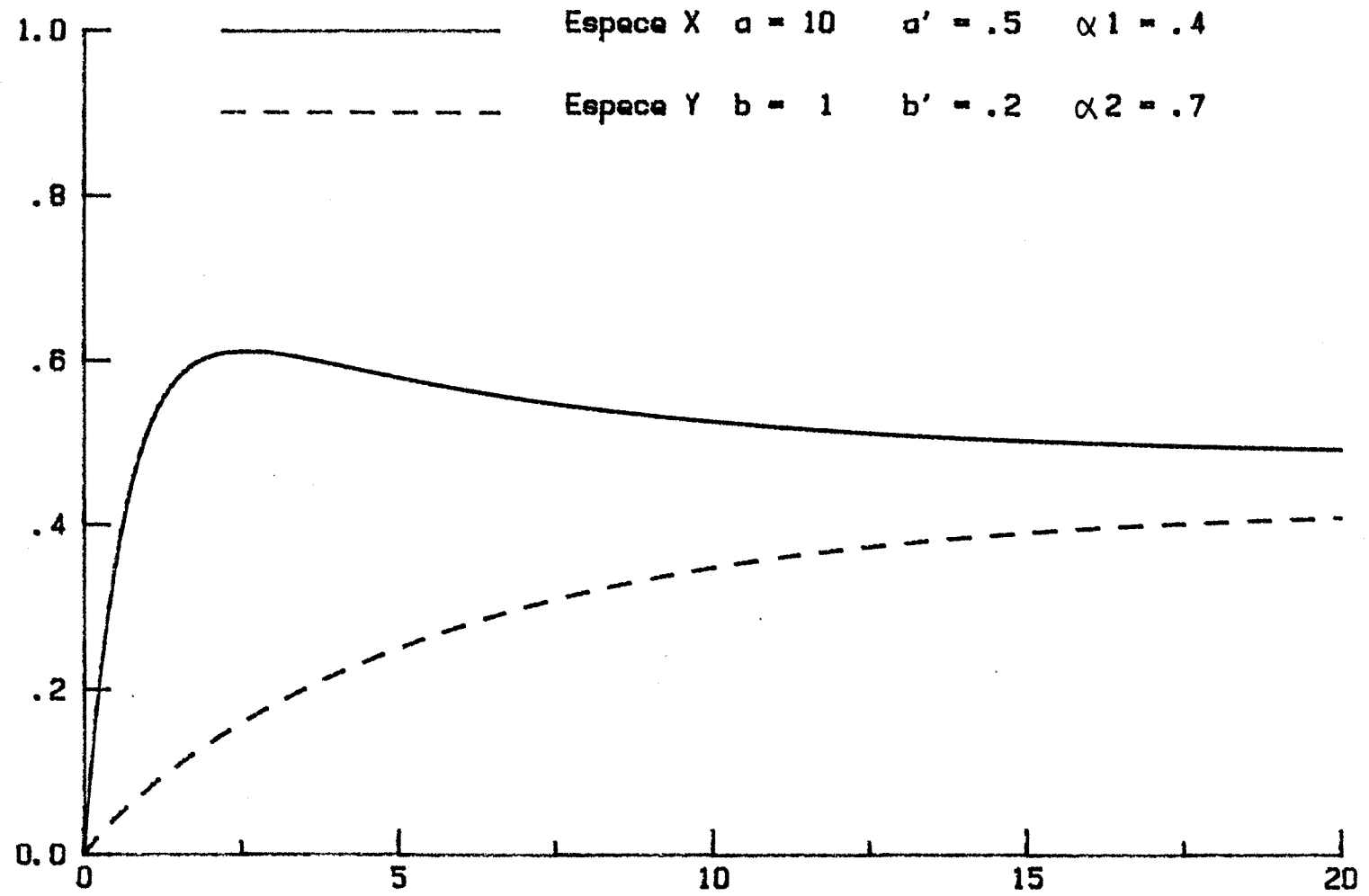


FIGURE 51

Simulation des Cinétiques d'Adsorption

Schema Parallele

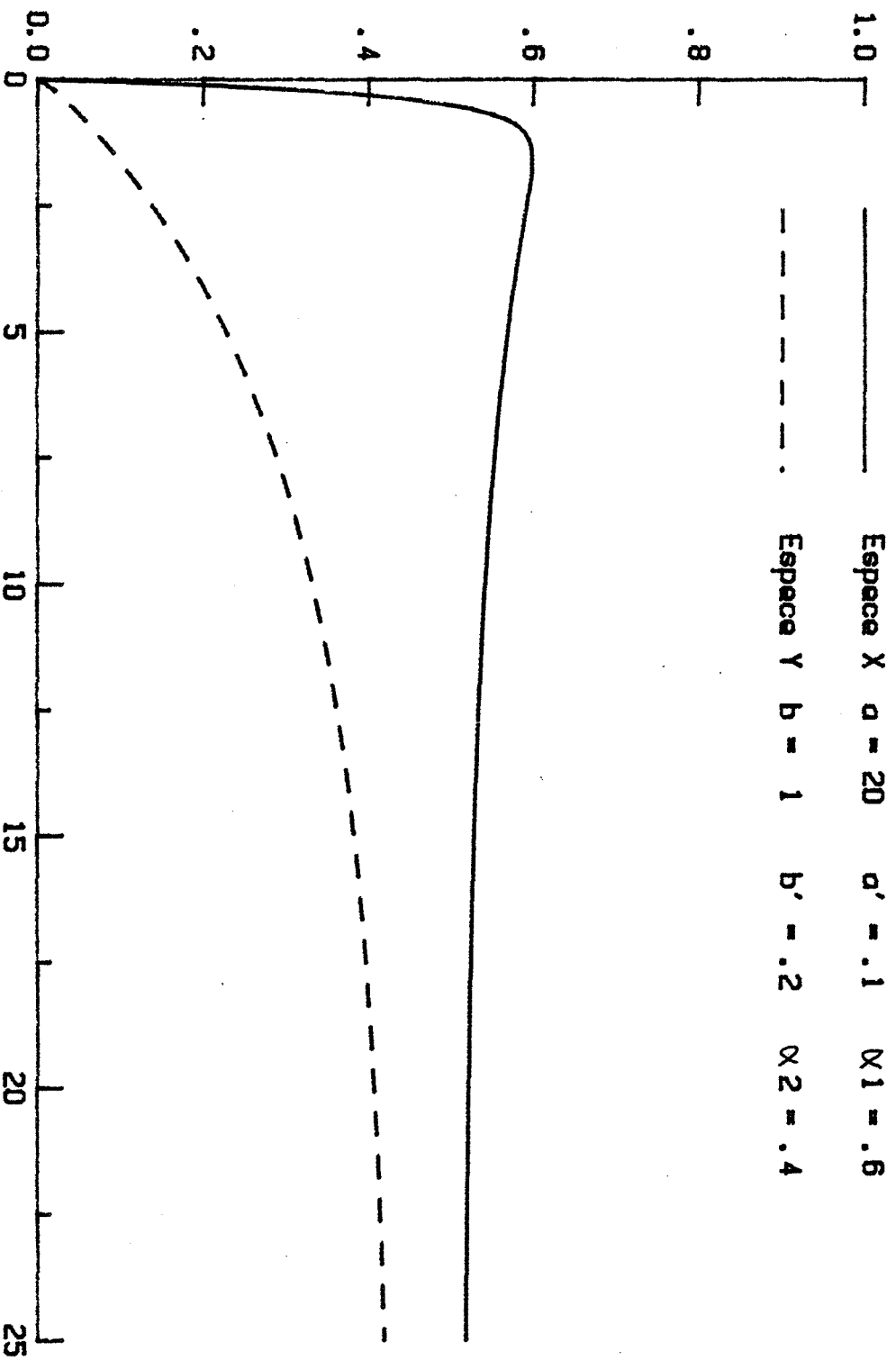


FIGURE 52

C) Discussion

Le développement de ces deux modèles nous a permis de montrer que, quel que soit le mécanisme d'adsorption, la coexistence de deux espèces compétitives se traduit presque toujours par l'apparition d'un maximum sur la courbe cinétique de l'une ou de l'autre espèce. Ce résultat apporte une bonne confirmation de la validité de nos courbes expérimentales : les maxima que nous avons mis en évidence correspondent très certainement à une réalité physique et non à un artifice mathématique résultant de la méthode de dessommation de nos spectres.

Avec 6 espèces distinctes susceptibles de s'adsorber simultanément, le système O_2/NiO est évidemment beaucoup plus complexe que les deux cas théoriques que nous venons de traiter et il paraît difficile de déterminer lequel de ces deux modèles est le plus apte à décrire les processus d'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde de nickel. Néanmoins, nous avons pu accumuler un certain nombre de renseignements concernant ces 6 espèces d'oxygène adsorbé.

A partir de nos spectres de thermodésorption, on peut établir un classement de ces espèces en fonction de leur constante de vitesse de désorption k_D qui intègre à la fois la contribution de l'énergie d'activation E_d et celle du facteur de fréquence K_d :

$$k_D(O^1) > k_D(O^2) > k_D(O^3) > k_D(O^4) > k_D(O^5) > k_D(O^6)$$

Compte tenu des réserves que nous avons formulées en annexe II, il semble exclu de pouvoir préciser davantage les valeurs des énergies d'activation de désorption des 6 espèces. Toutefois, on peut rapprocher notre classement de celui généralement admis dans la littérature pour les différents états d'ionisation de l'oxygène adsorbé :

$$E_d(O_2) < E_d(O_2^-) < E_d(O_2^{=}) < E_d(O^-) < E_d(O^{=})$$

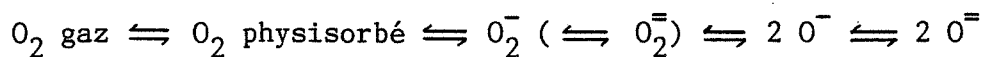
Sans prétendre identifier exactement les 6 espèces O^i à partir de cette simple comparaison, nous pouvons cependant penser qu'elles correspondent à des degrés d'ionisation croissants de l'oxygène adsorbé de O^1 à O^6 . Cette hypothèse est confortée par nos résultats calorimétriques qui tendent à prouver que les espèces O^5 et O^6 sont des ions $O^{=}$ adsorbés, et également, par les résultats publiés par Seiyama et coll. (28) qui ont assimilé l'espèce O^1 à des

ions O_2^- et les espèces O^2 et O^3 à des ions O^- adsorbés sur des sites différents.

Par ailleurs, l'étude cinétique que nous avons réalisée, permet de préciser l'ordre d'apparition des 6 espèces à la surface de l'oxyde de nickel et d'établir ainsi un nouveau classement en fonction cette fois des constantes de vitesse d'adsorption :

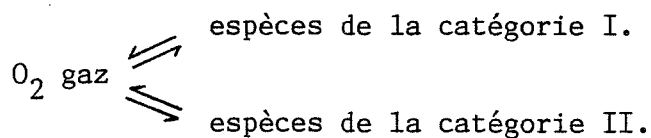
$$k_A(O^5) \approx k_A(O^6) > k_A(O^1) > k_A(O^2) > k_A(O^3) > k_A(O^4)$$

Il nous paraît essentiel de retenir que O^5 et O^6 sont toujours les premières espèces créées. De plus, lorsque l'adsorption est réalisée à 250°C, ces deux espèces sont présentes à la surface de NiO sans que O^2 , O^3 et O^4 n'apparaissent. Ces résultats sont donc en contradiction avec le schéma d'adsorption traditionnellement proposé dans la littérature:



En effet, selon ce schéma, les espèces O^1 , O^2 , O^3 et O^4 devraient nécessairement être créées avant les espèces O^5 et O^6 . En outre, ce schéma admet implicitement l'existence d'équilibres entre les différents ions ; or, nous n'avons jamais observé de réarrangement entre les espèces adsorbées en l'absence d'oxygène gazeux. Enfin, un tel mécanisme purement séquentiel ne permet pas de justifier l'obtention de courbes cinétiques à maximum pour les ions $O^=$ puisque ceux-ci sont supposés être créés " en bout de chaîne " et ne jouent donc pas le rôle d'intermédiaires dans la séquence d'adsorption.

L'ensemble de ces remarques nous amène à penser que les processus d'adsorption de l'oxygène seraient mieux décrits par des schémas où interviennent des mécanismes parallèles. Pour justifier l'apparition d'un maximum sur les courbes cinétiques relatives à O^5 et à O^6 , il apparaît déjà indispensable de différencier les deux catégories d'espèces que nous avons mises en évidence :



En ce qui concerne les mécanismes d'adsorption au sein de chacune de ces deux catégories, il est beaucoup plus difficile de trancher en faveur de

l'un ou de l'autre schéma réactionnel. Cependant, Seiyama (28) a conclu de son étude que les espèces O^1 , O^2 et O^3 possèdent des sites d'adsorption différents et, pour notre part, nous n'avons jamais observé de réarrangement entre ces espèces. Ces résultats semblent donc indiquer qu'au sein même de la catégorie I, les espèces O^1 , O^2 , O^3 et O^4 sont créées selon des mécanismes parallèles. De la même façon, si O^5 et O^6 sont effectivement des ions O^- adsorbés, elles se différencient nécessairement par la nature de leurs sites d'adsorption.

On s'orienterait finalement vers un schéma où toutes les espèces sont créées en parallèle sur des sites d'adsorption différents, soit par leur nature chimique, soit par leur coordinance, soit par leur environnement. Ce schéma rejoint l'hypothèse selon laquelle la nature de l'espèce adsorbée est conditionnée par la nature du site d'adsorption ; par exemple, l'adsorption dissociative de la molécule d'oxygène ne pourra avoir lieu que sur des sites présentant deux cations contigus (50).

A l'aide d'un tel schéma, et en extrapolant nos résultats obtenus avec les modèles à deux espèces, il devient possible de rendre compte de la majorité des phénomènes observés. Ainsi, à 250°C , les espèces O^2 , O^3 et O^4 ont des énergies d'activation trop importantes pour pouvoir être créées à la surface de NiO et l'adsorption compétitive de O^1 , O^5 et O^6 selon un mécanisme parallèle va induire l'apparition d'un maximum sur les courbes cinétiques relatives à O^5 et à O^6 qui ont des constantes de vitesse d'adsorption nettement supérieures à celle de O^1 . L'élévation de la température d'adsorption a pour conséquence d'autoriser la formation de O^2 puis O^3 puis O^4 . La création de chacune de ces espèces va perturber la cinétique d'adsorption de l'espèce immédiatement précédente : l'apparition de O^2 va induire un maximum sur la courbe relative à O^1 , O^3 sur la courbe relative à O^2 et enfin, O^4 sur la courbe relative à O^3 . Au-delà de 500°C , O^1 devient une espèce transitoire ; sa cinétique d'adsorption très rapide lui permet d'apparaître durant les premiers instants mais sa concentration à l'équilibre est quasiment nulle.

V - CONCLUSION

La dessomation de spectres de thermodesorption aussi complexes que ceux relatifs à l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde de nickel est très délicate. La superposition des pics élémentaires dus aux différentes espèces adsorbées interdit la détermination précise des paramètres cinétiques K_d , E_d ,

n et, de ce fait, rend impossible la mise en oeuvre d'une méthode rigoureuse de dessommation.

Nous avons donc été amenés à développer une méthode purement empirique dans laquelle nous avons assimilé les pics de thermodesorption à des courbes de Gauss. Cette technique nous a permis d'accéder à la concentration de chacune des espèces adsorbées en dépit de la complexité des spectres expérimentaux et nous avons pu entreprendre alors une étude systématique des cinétiques d'adsorption des différentes espèces en fonction de la température.

Cette étude nous a conduits à différencier les six espèces oxygénées adsorbées en deux grandes catégories. Les espèces O^1 , O^2 , O^3 et O^4 qui constituent la catégorie I, se caractérisent par une énergie d'activation d'adsorption relativement élevée et par une faible enthalpie de formation. Au contraire, l'adsorption des deux espèces O^5 et O^6 est fortement exothermique et leur énergie d'activation d'adsorption est faible. Ces résultats ont pu être confirmés par des mesures microcalorimétriques.

La modélisation des mécanismes d'adsorption dans le cas où plusieurs espèces apparaissent simultanément à la surface de l'adsorbant montre que ces *deux catégories d'espèces sont nécessairement créées selon un schéma parallèle*. Il semble également probable que les différentes espèces de la catégorie I sont elles-mêmes générées selon un tel processus.

Ce modèle indiquerait donc que les différentes espèces d'oxygène adsorbé ne concernent pas les mêmes sites d'adsorption. Ces espèces ne seraient compétitives que dans la mesure où l'apparition de chacune d'entre elles va modifier les propriétés électroniques de surface de l'oxyde de nickel et perturber ainsi les équilibres de chimisorption des autres espèces. Nous avons vu que cette interprétation est corroborée par les résultats publiés par Seiyama (28).

Quelle est la nature exacte de ces six espèces oxygénées ? Quel est leur degré d'ionisation ? Quelle est la nature de leur site d'adsorption ? Nos résultats ne permettent pas de répondre précisément à ces questions. Toutefois, en accord avec l'étude bibliographique faite dans le chapitre I, il est probable que le degré d'ionisation de l'oxygène adsorbé croît de O^1 à O^6 ; nos résultats calorimétriques tendent d'ailleurs à prouver que les espèces O^5 et O^6 sont des ions O^{\equiv} . Lorsque deux espèces ont le même degré d'ionisation,

elles se différencieraient alors par la nature du site d'adsorption (ce terme incluant la nature chimique du site, son degré d'oxydation, sa coordinance, le plan cristallin auquel il appartient, ...).

On pourrait envisager de poursuivre la caractérisation de ces espèces, notamment en étudiant l'influence de la pression d'oxygène et en traçant leurs isothermes d'adsorption pour différentes températures. Comme nous l'avons démontré tout au long de ce travail, la thermodésorption est une technique très performante pour dénombrer et suivre l'évolution de toutes les espèces adsorbées mais malheureusement, c'est une méthode discontinue. Aussi, lorsque l'on désire suivre la concentration de chaque espèce en fonction de tel ou tel paramètre, la détermination de chaque point expérimental nécessite une manipulation complète : prétraitement de l'échantillon, adsorption contrôlée, réalisation du spectre puis dessommation. Une telle étude nous a donc paru disproportionnée en regard du peu d'informations supplémentaires qu'elle serait susceptible de nous apporter et nous avons préféré conserver notre objectif qui, dans l'optique des capteurs solides à gaz, est d'essayer de comprendre comment ces différentes espèces oxygénées adsorbées peuvent modifier les propriétés de l'oxyde de nickel vis-à-vis des autres gaz.

De ce point de vue, l'étude des cinétiques d'adsorption en fonction de la température nous a permis de recueillir des renseignements extrêmement intéressants en ce qui concerne les conditions thermiques d'existence de chaque espèce. En jouant tout d'abord sur la température d'adsorption de l'oxygène puis sur la température de dégazage, nous pouvons à présent envisager de préparer des échantillons pour lesquels nous maîtriserons parfaitement les espèces oxygénées adsorbées. Comme nous l'avons déjà fait lors de l'étude calorimétrique réalisée dans ce chapitre, nous allons exploiter cette possibilité afin d'étudier sélectivement les propriétés de chaque espèce et nous nous attacherons plus particulièrement à définir leur rôle dans les interactions oxyde de nickel - dioxyde de soufre.

Chapitre V

ETUDE DES INTERACTIONS DIOXYDE DE SOUFRE-OXYDE DE NICKEL

ROLE DE L'OXYGENE ADSORBE

Dans le domaine de la pollution atmosphérique, le dioxyde de soufre est un des gaz qui possèdent les effets les plus nocifs sur la qualité de l'air ambiant. Il est notamment le principal responsable des pluies acides dont les conséquences néfastes sur le monde végétal deviennent chaque année de plus en plus évidentes. On estime à environ 50 millions de tonnes l'émission annuelle de SO_2 dans l'atmosphère et des réglementations sévères sont mises en place depuis 1970 afin de limiter ces rejets. De telles normes sous-entendent évidemment l'existence de systèmes de contrôle et de mesure adaptés. Or actuellement, le dosage du dioxyde de soufre, par exemple au sommet d'une cheminée, est encore très souvent effectué par des méthodes discontinues qui nécessitent de nombreuses opérations :

- prélèvement d'un échantillonnage,
- transport de l'échantillon de gaz,
- traitement : dépoussiérage, dilution, ...,
- analyse par des techniques chimiques ou spectroscopiques.

En effet, il n'existe pas sur le marché d'appareils de mesure in-situ qui soient parfaitement fiables. Des systèmes opto-électroniques tels que les diodes lasers, sont en voie de développement mais leur mise au point se heurte à de délicats problèmes technologiques liés aux conditions de travail très difficiles qui sont imposées : température élevée des fumées, atmosphère corrosive, poussières, humidité, turbidité de l'air, etc. Dans ce domaine aussi, la solution d'avenir est peut-être dans les capteurs solides à base de semi-conducteurs.

Mais la pollution atmosphérique n'est pas le seul domaine où le dioxyde de soufre possède une fort mauvaise réputation. En métallurgie, il donne lieu à des phénomènes de corrosion sèche des métaux et des alliages. En catalyse hétérogène, la présence de quelques ppm de SO_2 suffit pour provoquer une diminution de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs (117). L'adsorption du dioxyde de soufre crée en effet de nouveaux états de surface qui modifient

profondément les propriétés catalytiques des oxydes métalliques (118) et nous avons vérifié au Laboratoire que l'adsorption du SO_2 a également des répercussions au niveau des propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs (2, 9, 119). Nous avons donc cherché à exploiter ces phénomènes pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs solides à gaz. Dans de nombreux cas, les résultats obtenus (3, 120, 121, 122) sont très encourageants et ils ont motivé la poursuite de cette étude afin d'essayer de mieux comprendre le comportement des oxydes métalliques en présence de O_2 et de SO_2 .

Bien qu'ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux, le mécanisme des interactions entre le dioxyde de soufre et les oxydes métalliques est encore mal connu et la nature exacte des espèces soufrées qui sont créées à la surface des oxydes reste sujette à controverses (123). Cela est très certainement dû à la complexité des phénomènes mis en jeu et à la difficulté d'analyser les différents produits formés au cours de ces réactions de surface. La R.P.E. a bien permis d'identifier les ions SO_2^- (124, 125), SO_3^- (125) et même S_2O^- après adsorption simultanée de SO_2 et de H_2S (126) mais elle reste inopérante pour déceler la présence des nombreuses espèces diamagnétiques susceptibles d'être créées, notamment les groupements SO_4^- . De plus, il semble exister deux catégories d'ions SO_2^- qui se différencient par leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène gazeux (125) et par leur stabilité thermique (124) mais les spectres R.P.E. ne permettent pas de préciser l'origine de ces différences : nature des sites d'adsorption, orientation de l'ion SO_2^- par rapport à la surface, ... (123). L'infra-rouge est souvent confronté à des problèmes de sensibilité de détection et l'interprétation des spectres reste délicate du fait de la présence de nombreuses bandes d'absorption dont l'attribution aux différentes formes SO_x n'est pas toujours évidente (127, 128, 129).

En dépit de toutes ces difficultés d'analyse, la formation de sulfate résultant de l'oxydation du dioxyde de soufre a été très souvent mentionnée par les auteurs, quel que soit l'oxyde étudié : Al_2O_3 (118, 127, 128), CuO (123), CaO (129), NiO (130), MgO (131), Fe_2O_3 (132), Mn_2O_3 (132), V_2O_5 (132). Cette création de sulfate en surface est souvent tenue pour responsable de l'empoisonnement des catalyseurs de Claus (133, 134) et des catalyseurs métalliques (135). Néanmoins, il existe des exemples tels que l'oxyde mixte CuCr_2O_4 , où on enregistre une diminution de l'activité catalytique en présence de SO_2 sans que la formation de sulfate puisse être observée (136). Il convient également de souligner que cette sulfatation n'est pas toujours considérée comme néfaste : la présence de groupements SO_4^- augmente le caractère acide de Lewis de la

surface du catalyseur (137) et peut avoir ainsi des conséquences bénéfiques pour certaines réactions. De même, la production industrielle de l'acide sulfurique fait appel à des catalyseurs au pentoxyde de vanadium et il semble maintenant bien établi que le mécanisme de l'oxydation du SO_2 en SO_3 nécessite l'existence d'un film de sulfate fondu en surface de l'oxyde. La température de travail de ces catalyseurs a d'ailleurs pu être notablement abaissée grâce à l'adjonction de métaux alcalins qui permettent d'obtenir des "sulfates mixtes" liquides dès 400-450°C (42, 138, 139), mais l'amorce de la réaction et le mécanisme de formation de cette première couche de sulfate sont toujours mal connus.

Les phénomènes mis en jeu au cours de l'adsorption et de l'oxydation du dioxyde de soufre sur les oxydes métalliques sont donc extrêmement complexes. Ainsi, l'oxygène et le dioxyde de soufre mis en présence d'un oxyde métallique peuvent conduire à trois types de réactions :

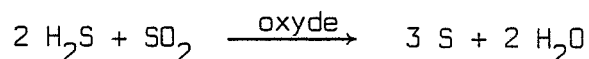
- chimisorption compétitive,
- réaction en phase gazeuse,
- réaction catalytique où intervient une phase adsorbée.

Selon la température, selon les pressions relatives de O_2 et de SO_2 , selon la nature du catalyseur, ces trois réactions auront des importances différentes. Le mécanisme de l'oxydation catalytique est lui-même souvent remis en cause (140) et on peut trouver dans la littérature les trois grands types de schémas réactionnels :

- SO_2 adsorbé réagit avec O_2 gazeux (125, 129, 132),
- SO_2 adsorbé réagit avec O_2 adsorbé (141),
- SO_2 gazeux réagit avec O_2 adsorbé (130).

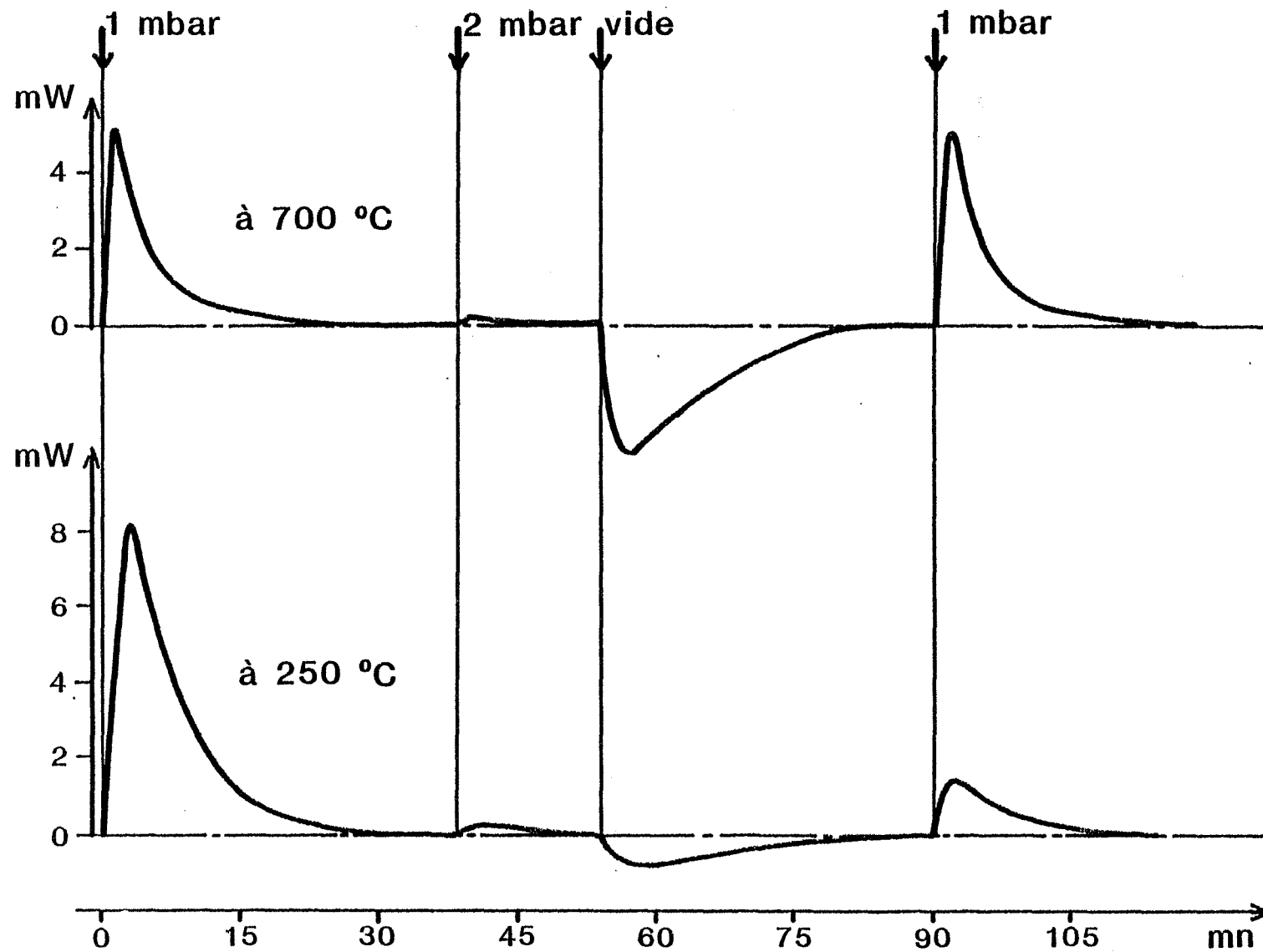
Remarque :

La même incertitude subsiste également pour le mécanisme de la réaction de Claus :



lequel des deux gaz réagit sous une forme adsorbée (134) ?

De nombreux paramètres sont susceptibles de modifier les interactions entre le dioxyde de soufre et les oxydes métalliques. Certains d'entre eux



Signaux calorimétriques obtenus par introductions de SO_2 sur NiO

Figure 53

étaient relativement prévisibles comme le degré d'hydroxylation de la surface (123, 127, 142, 143), et donc indirectement, la température de frittage de l'échantillon (144). D'autres sont plus inattendus comme le mode de chauffage de l'échantillon (145) ou la présence de platine sur l'oxyde (118). La réactivité d'une même espèce soufrée dépend également de la nature de l'oxyde sur lequel elle est adsorbée (146). Aussi, comme pour les phénomènes d'adsorption de l'oxygène, la diversité et la dispersion des résultats publiés dans la littérature sont probablement imputables à des conditions opératoires légèrement différentes ou à la biographie des échantillons.

En ce qui nous concerne, nous avons cherché à comprendre comment la présence d'oxygène adsorbé pouvait modifier le mécanisme des interactions entre le dioxyde de soufre et l'oxyde de nickel. Compte tenu de nos résultats relatifs à l'adsorption de l'oxygène, on peut s'attendre à ce que la réactivité de l'oxyde de nickel dépende de la nature des espèces oxygénées adsorbées et par conséquent, de la température de travail. Afin de faciliter la compréhension des phénomènes observés avec des mélanges $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, nous avons étudié dans un premier temps les interactions entre le dioxyde de soufre pur et l'oxyde de nickel en fonction de la nature des espèces oxygénées préadsorbées sur le solide.

I - ADSORPTION DE SO_2 PUR SUR NiO EXEMPT D'OXYGENE ADSORBE

L'adsorption du dioxyde de soufre sur l'oxyde de nickel a été suivie par microcalorimétrie et par thermogravimétrie. Nous avons ensuite caractérisé les espèces soufrées adsorbées par thermodésorption. Nos échantillons ont été préparés selon la procédure habituelle : NiO Merck cuit sous air à 750°C puis dégazé jusqu'à 1000°C avant d'être ramené sous vide dynamique à la température de travail désirée. Nous avons retenu comme températures d'adsorption du dioxyde de soufre : 250°C et 700°C .

A) Résultats calorimétriques et thermogravimétriques

Les expériences de microcalorimétrie ont été effectuées avec des prises d'essai de 3 g de NiO ; les résultats que nous avons obtenus sont reportés sur la figure 53. Différentes introductions de SO_2 à partir de 1 mbar montrent qu'à 250°C comme à 700°C , l'effet de saturation est instantané dans ce domaine de pression. Les signaux enregistrés correspondent à des phénomènes exothermiques avec :

$$Q = -1,8 \text{ J à } 700^{\circ}\text{C},$$

$$Q = -4,1 \text{ J à } 250^{\circ}\text{C}.$$

A 700°C , l'adsorption apparaît totalement réversible et, après remise sous vide de l'échantillon, une nouvelle introduction de 1 mbar de SO_2 redonne un signal absolument analogue à celui obtenu avec la toute première injection. Cette parfaite réversibilité de l'adsorption du dioxyde de soufre à 700°C a été confirmée par des mesures thermogravimétriques.

A 250°C , la réversibilité du phénomène n'apparaît plus totale. La quantité de chaleur mise en jeu lors du dégazage et lors de la seconde introduction de 1 mbar de SO_2 n'est plus que de $\pm 0,58 \text{ J}$. Une expérience de thermogravimétrie (figure 54) a permis de vérifier cette irréversibilité partielle de l'adsorption du dioxyde de soufre à 250°C . Cet essai a été réalisé avec 1 g de NiO et nous avons relevé les variations de masse suivantes :

- 1ère introduction de 1 mbar de SO_2 : $\Delta m = + 0,71 \text{ mg}$
- passage sous vide dynamique : $\Delta m = - 0,20 \text{ mg}$
- 2ème introduction de 1 mbar de SO_2 : $\Delta m = + 0,20 \text{ mg}$.

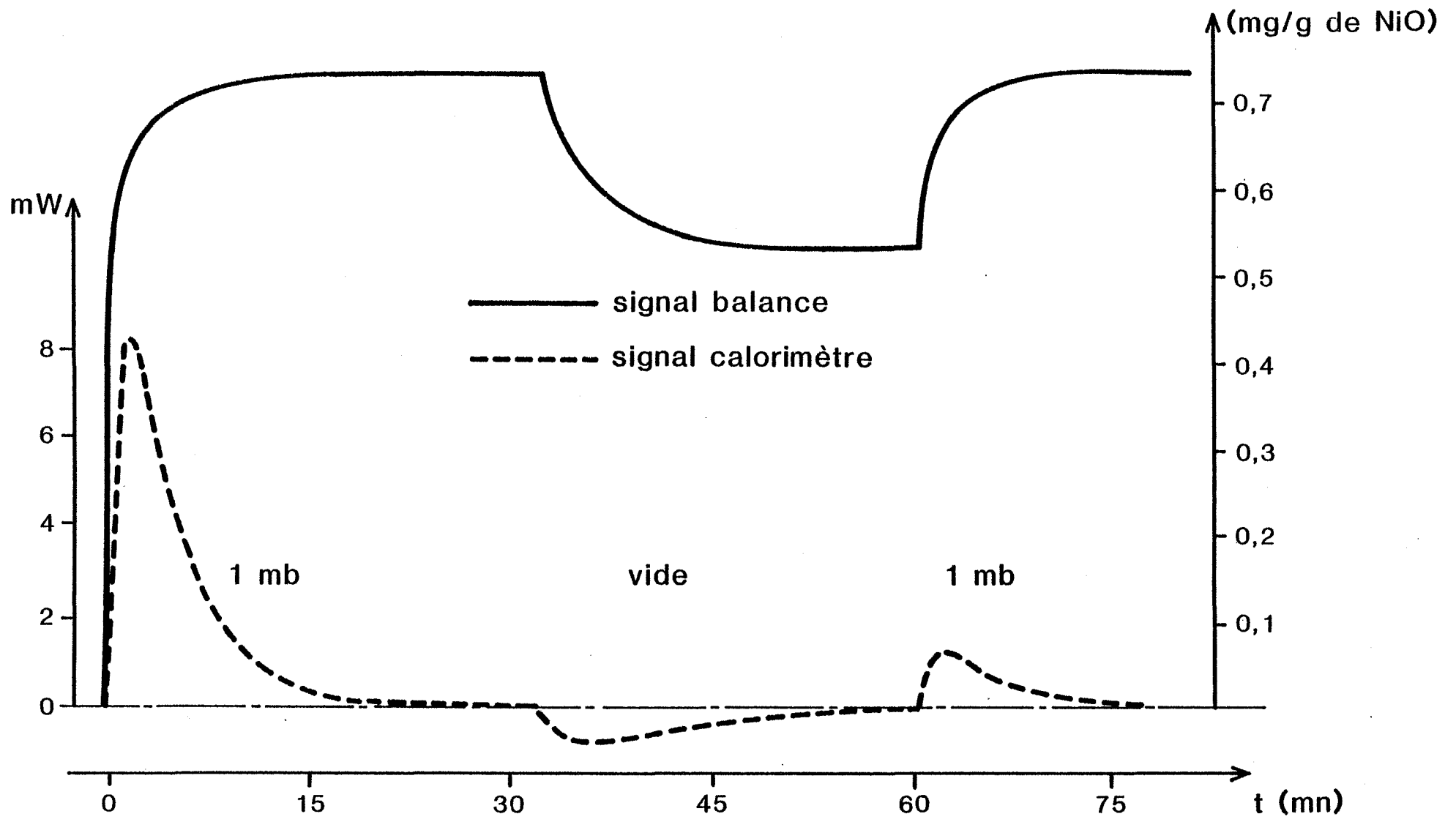
La quantité totale de dioxyde de soufre adsorbé à 250°C est donc de $11,10 \mu\text{moles}$ de SO_2 par gramme de NiO soit $2,13 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ dont $0,60 \mu\text{mole}/\text{m}^2$ réversiblement et $1,53 \mu\text{mole}/\text{m}^2$ de façon irréversible à cette température. Comme avec l'oxygène, on atteint ici des degrés de recouvrement de la surface qui restent relativement faibles :

- 11 % si on définit la monocouche par rapport au nombre d'ions Ni^{2+} théoriquement exposés en surface (cf. chapitre I),
- 29 % si on considère qu'une molécule de SO_2 occupe une surface de $22,9 \text{ \AA}^2$ (147).

Ces faibles concentrations permettent de comprendre les difficultés d'analyse des espèces adsorbées. En ce qui nous concerne, nous avons caractérisé les espèces générées, à 250°C ou à 700°C , par leur spectre de thermodésorption.

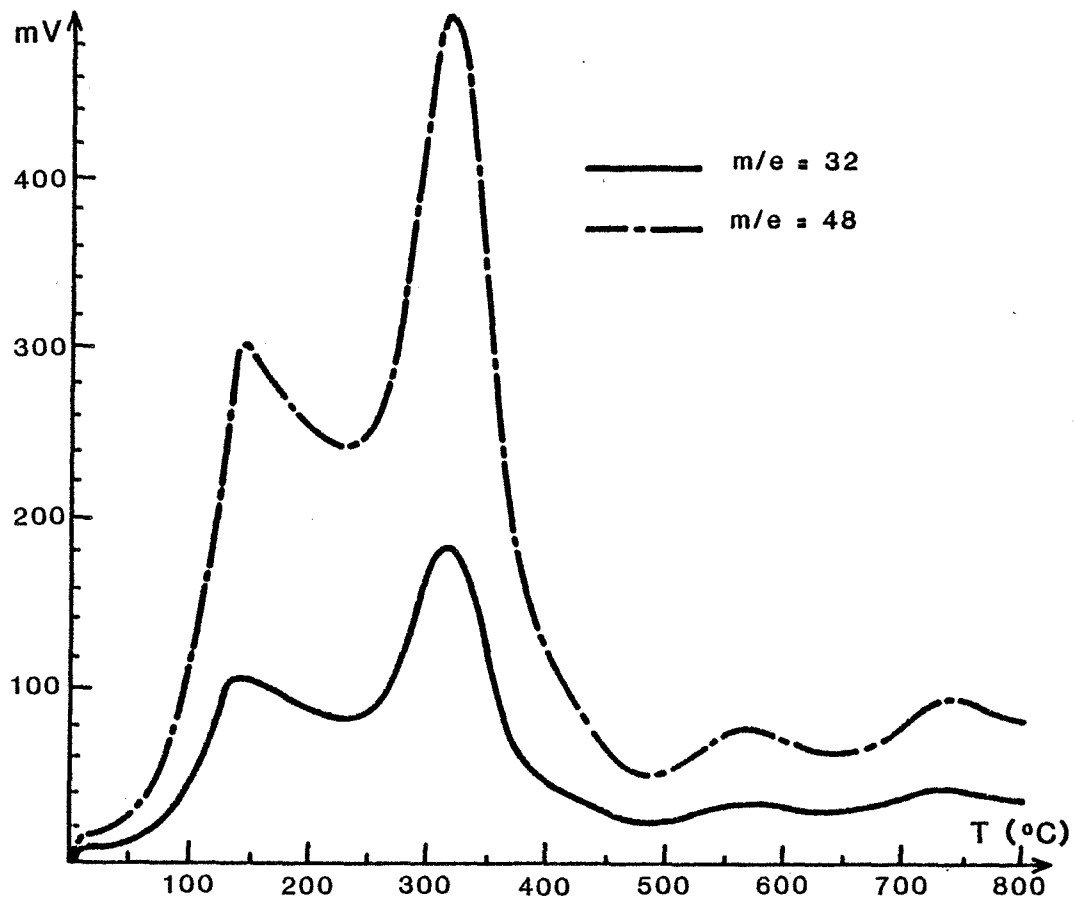
B) Analyse par thermodésorption des espèces sulfurées adsorbées

Pour réaliser ces expériences, nous avons repris le protocole opératoire mis au point pour l'étude des espèces oxygénées. L'échantillon de 1 g d'oxyde de nickel est laissé au contact du dioxyde de soufre pendant une heure



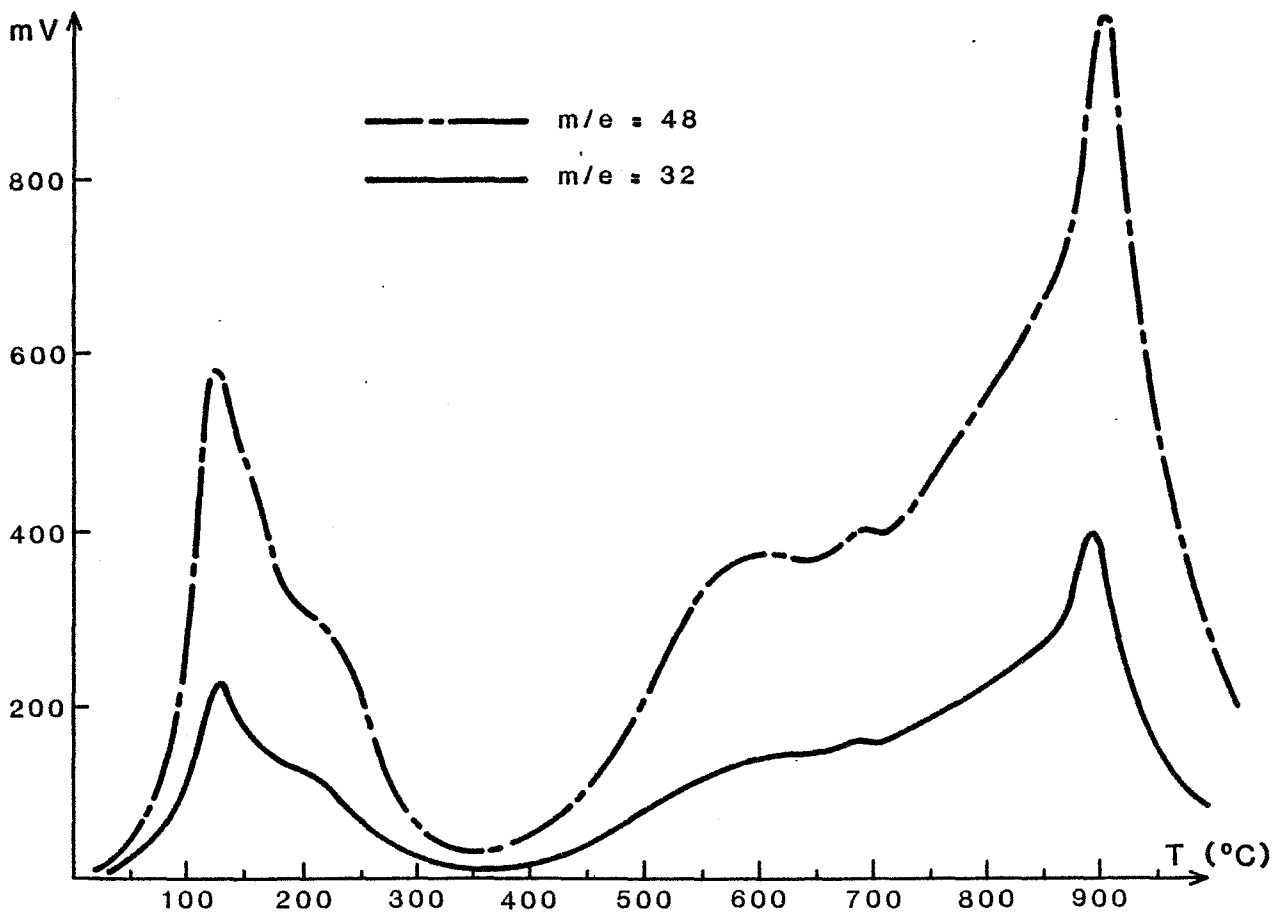
Adsorption de SO₂ sur NiO à 250 °C

Figure 54



TPD après adsorption de SO_2 à 250 °C

Figure 55



TPD après adsorption de SO_2 à 700 °C

Figure 56

à la température d'adsorption souhaitée et les spectres de thermodésorption sont enregistrés avec une vitesse de chauffage de 14°C/minute.

Après adsorption du dioxyde de soufre à 250°C, le spectre de thermodésorption présente deux pics intenses respectivement positionnés à 150°C et 320°C, plus deux autres pics beaucoup moins importants situés à 570°C et 750°C (figure 55).

Le spectre obtenu lorsque l'adsorption a été effectuée à 700°C est très différent (figure 56). Le pic à 320°C a totalement disparu au profit d'un simple épaulement qui apparaît vers 240°C sur le pic situé à 150°C et on observe maintenant une importante désorption dans tout le domaine 500-1000°C avec de nombreux " accidents " qui témoignent de l'existence de plusieurs espèces différentes.

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe consacré à l'étalonnage du spectromètre (chapitre II), le spectre de masse du dioxyde de soufre comporte de nombreux signaux mais, pour simplifier les figures, nous n'avons reporté que l'évolution des pics $m/e = 32$ et $m/e = 48$. On remarquera que les intensités relatives de ces 2 masses restent dans un rapport sensiblement constant ($\approx 0,40$) tout au long des 2 spectres de thermodésorption. Ce résultat indique donc que, quelle que soit leur nature exacte, toutes les espèces qui ont été créées à 250°C ou à 700°C, se désorbent sous forme de SO_2 gazeux.

Par ailleurs, nous avons vérifié qu'un échantillon exposé au dioxyde de soufre à 700°C puis dégazé à cette même température restitue un spectre de thermodésorption parfaitement " plat " ; ceci confirme bien la réversibilité totale de l'adsorption du SO_2 à cette température. Par contre, la même opération effectuée à 250°C montre que seule l'espèce caractérisée par un pic à 150°C a été désorbée alors que les espèces " 320°C ", " 570°C " et " 750°C " n'ont pas été affectées par ce dégazage. La persistance de ces trois espèces explique l'irréversibilité partielle de l'adsorption de SO_2 en isotherme à 250°C, comme nous l'avons observée précédemment par microcalorimétrie et par thermogravimétrie. De plus, on peut en conclure que le second cycle adsorption - désorption effectué lors de ces expériences, ne concerne que l'espèce "150°C " dont il devient ainsi possible de calculer l'enthalpie d'adsorption. Pour ce second cycle, nous avons enregistré un dégagement de chaleur de 0,58 joule pour une prise d'essai de 3 g de NiO et une variation de masse de 0,20 mg pour une prise d'essai de 1 g de NiO, d'où l'enthalpie d'adsorption de l'espèce " 150°C " :

$$\Delta H = - 14,8 \text{ Kcal/mole}$$

Par différence entre les résultats obtenus lors du premier et du second cycle adsorption - désorption, on pourrait également calculer le dégagement de chaleur et la variation de masse associés à l'adsorption des trois autres espèces. Cependant, ce calcul ne présente que peu d'intérêt car nous ne pourrions en déduire qu'une valeur moyenne de l'enthalpie d'adsorption pour ces trois espèces.

Comme dans le cas de l'oxygène, nos résultats de thermodésorption ne permettent pas de préciser la nature exacte des espèces soufrées adsorbées (degré d'ionisation, nature des sites d'adsorption, ...). On peut néanmoins remarquer qu'il existe une grande analogie entre le comportement thermique des espèces " 150°C " et " 320°C " et celui des ions SO_2^- mis en évidence par Schoonheydt et Lunsford (124). Ces auteurs ont en effet montré qu'il existe deux catégories d'ions SO_2^- qui se différencient par leur stabilité sous vide dynamique : les uns sont totalement désorbés dès 200°C, les autres nécessitent des températures voisines de 400°C.

II - ADSORPTION DE SO_2 PUR SUR DES ECHANTILLONS PORTEURS D'OXYGENE PREADSORBE

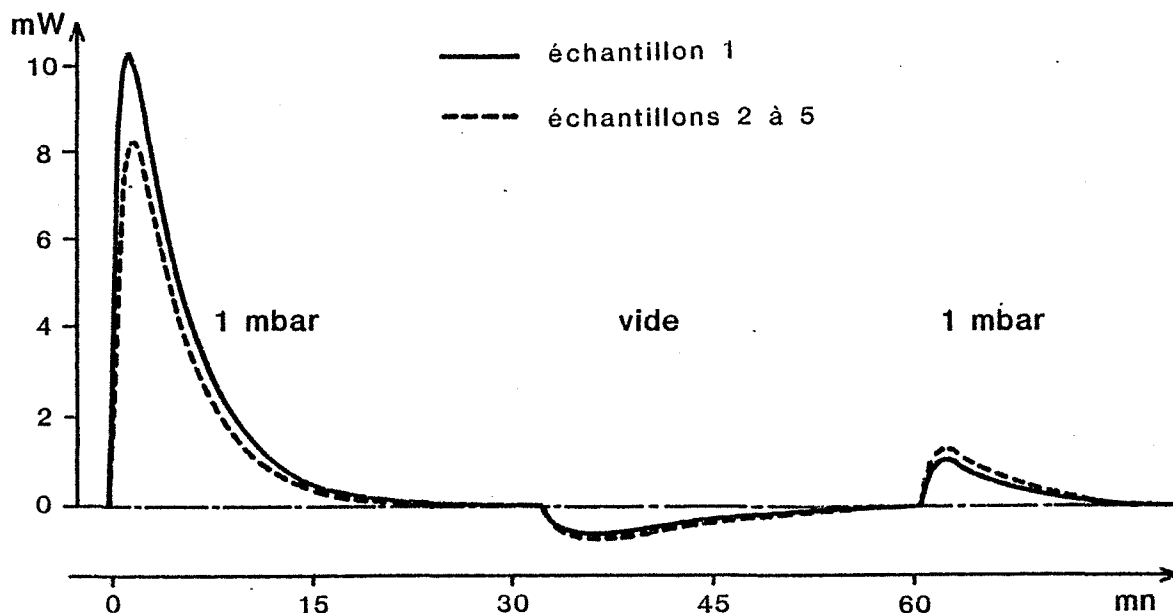
Pour évaluer la contribution de chacune des espèces oxygénées présentes à la surface de l'oxyde de nickel, nous avons préparé 5 types d'échantillons selon la procédure décrite dans le chapitre III, paragraphe II-D (page 84). L'oxyde de nickel est exposé à l'oxygène pendant une heure à 600°C puis les espèces adsorbées sont sélectivement désorbées en contrôlant la température de dégazage T_D . Ce prétraitement nous permet donc d'obtenir 5 types d'échantillons qui diffèrent par la nature des espèces oxygénées présentes à la surface :

Echantillon	T_D	Espèces présentes à la surface
1	250°C	$\text{O}^6 + \text{O}^5 + \text{O}^4 + \text{O}^3 + \text{O}^2$
2	400°C	$\text{O}^6 + \text{O}^5 + \text{O}^4$
3	500°C	$\text{O}^6 + \text{O}^5$
4	600°C	O^6
5	750°C	Aucune

Il est également important de rappeler qu'il n'y a pas de réarrangement entre les différentes espèces oxygénées adsorbées lorsqu'un échantillon est maintenu sous vide dynamique à une température $T \approx T_D$. Par conséquent, la réactivité de tous ces échantillons vis-à-vis du dioxyde de soufre a pu être étudiée dans les mêmes conditions de température soit 250°C, température maximale imposée par l'échantillon 1.

A) Etude microcalorimétrique en isotherme à 250°C

Ces 5 types d'échantillons ont été soumis à l'action du dioxyde de soufre pur à 250°C et nous avons enregistré le signal exothermique accompagnant l'introduction de 1 mbar de SO_2 sur une prise d'essai de 3 g de NiO (figure 57).

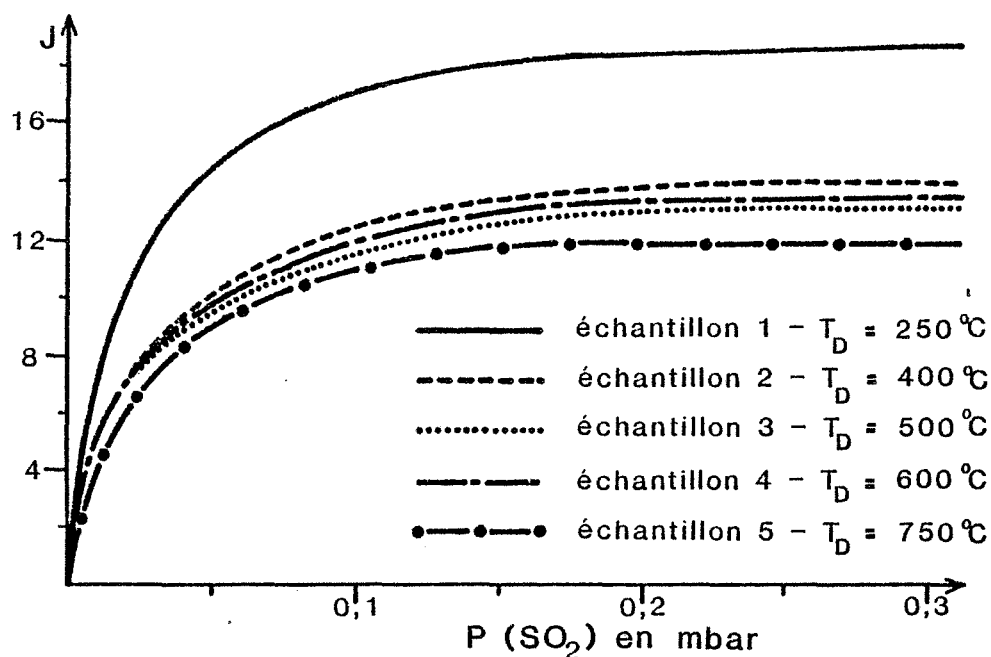


Signaux calorimétriques obtenus par introductions de SO_2 sur NiO à 250 °C

Figure 57

Les échantillons 2 à 5 conduisent à des résultats comparables : les quantités de chaleur dégagée au cours de l'adsorption du dioxyde de soufre sont comprises en 4,1 et 4,3 joules. Seul l'échantillon 1 se différencie nettement de tous les autres ; dans ce cas, l'adsorption du SO_2 libère 5,3 joules soit une valeur environ 30 % supérieure à celle obtenue avec les 4 autres échantillons.

Par contre, lors des cycles suivants désorption - adsorption, les résultats sont inversés : ce sont à présent les échantillons 2 à 5 qui libèrent plus de chaleur que l'échantillon 1. Il semble donc que la quantité de dioxyde de soufre adsorbé réversiblement soit plus faible sur l'échantillon 1 que sur les échantillons 2 à 5.

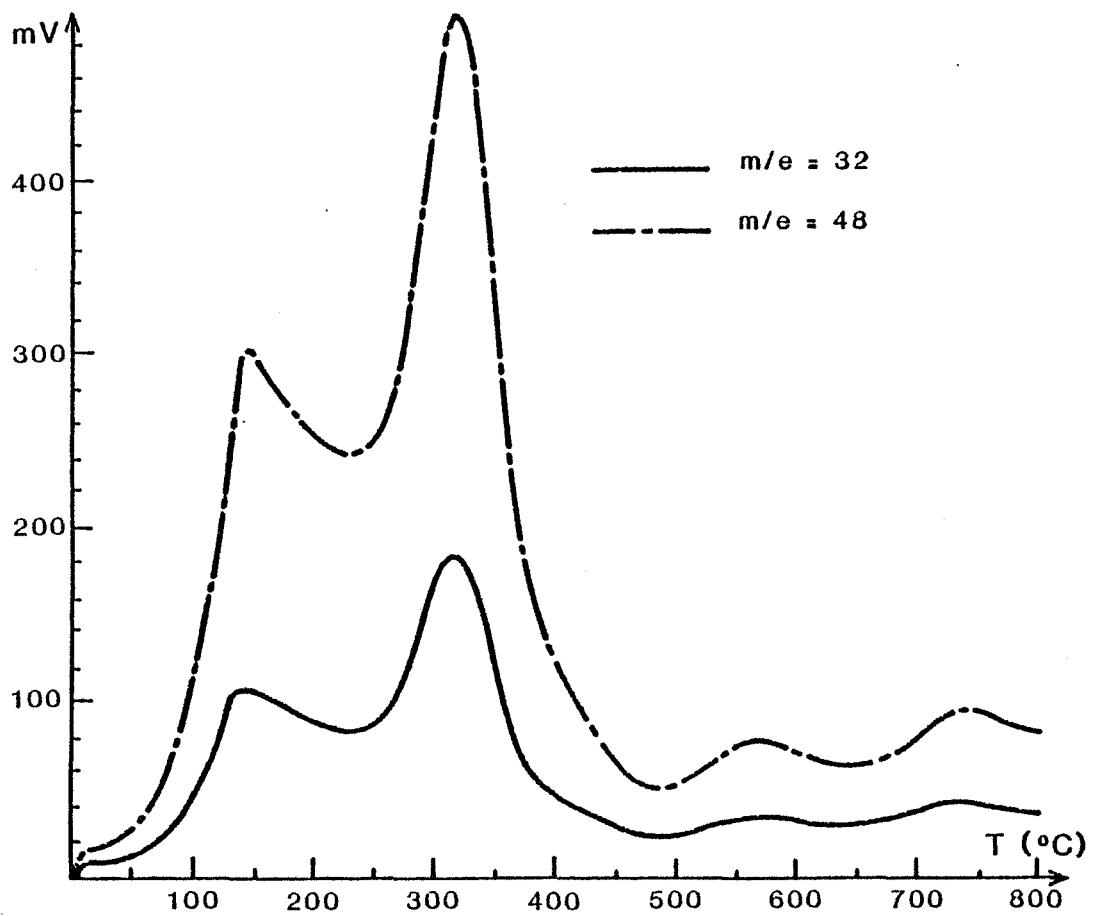


Chaleur dégagée au cours de l'adsorption de SO₂ à 250 °C en fonction du prétraitement de NiO

Figure 58

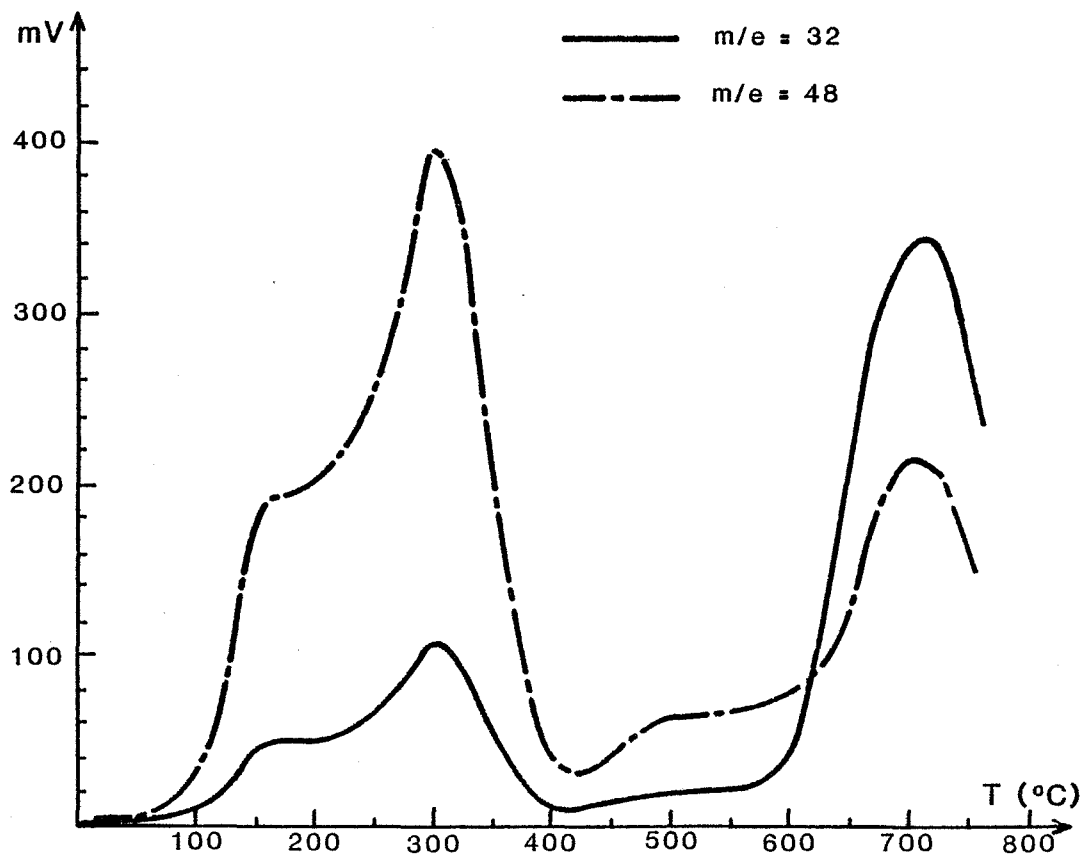
Dans une seconde série d'expériences, nous avons préparé cinq nouveaux échantillons d'oxyde de nickel et nous avons tracé les isothermes d'adsorption du dioxyde de soufre à 250°C. Les courbes reportées sur la figure 58 ont été obtenues avec des prises d'essai de 9 g de NiO. Ces résultats confirment la plus grande réactivité de l'échantillon 1 dans tout le domaine de pression et permettent de vérifier que la saturation est quasiment atteinte dès 0,2 mbar pour tous les échantillons.

Afin d'essayer de mieux comprendre cette différence de réactivité entre l'échantillon 1 et les échantillons 2 à 5, nous avons analysé par thermo-désorption les espèces de surface qui y sont créées par adsorption du SO₂ à 250°C.



TPD après adsorption de SO_2 à $250\text{ }^\circ\text{C}$ (échantillons 2 à 5)

Figure 59



TPD après adsorption de SO_2 à $250\text{ }^\circ\text{C}$ (échantillon 1)

Figure 60

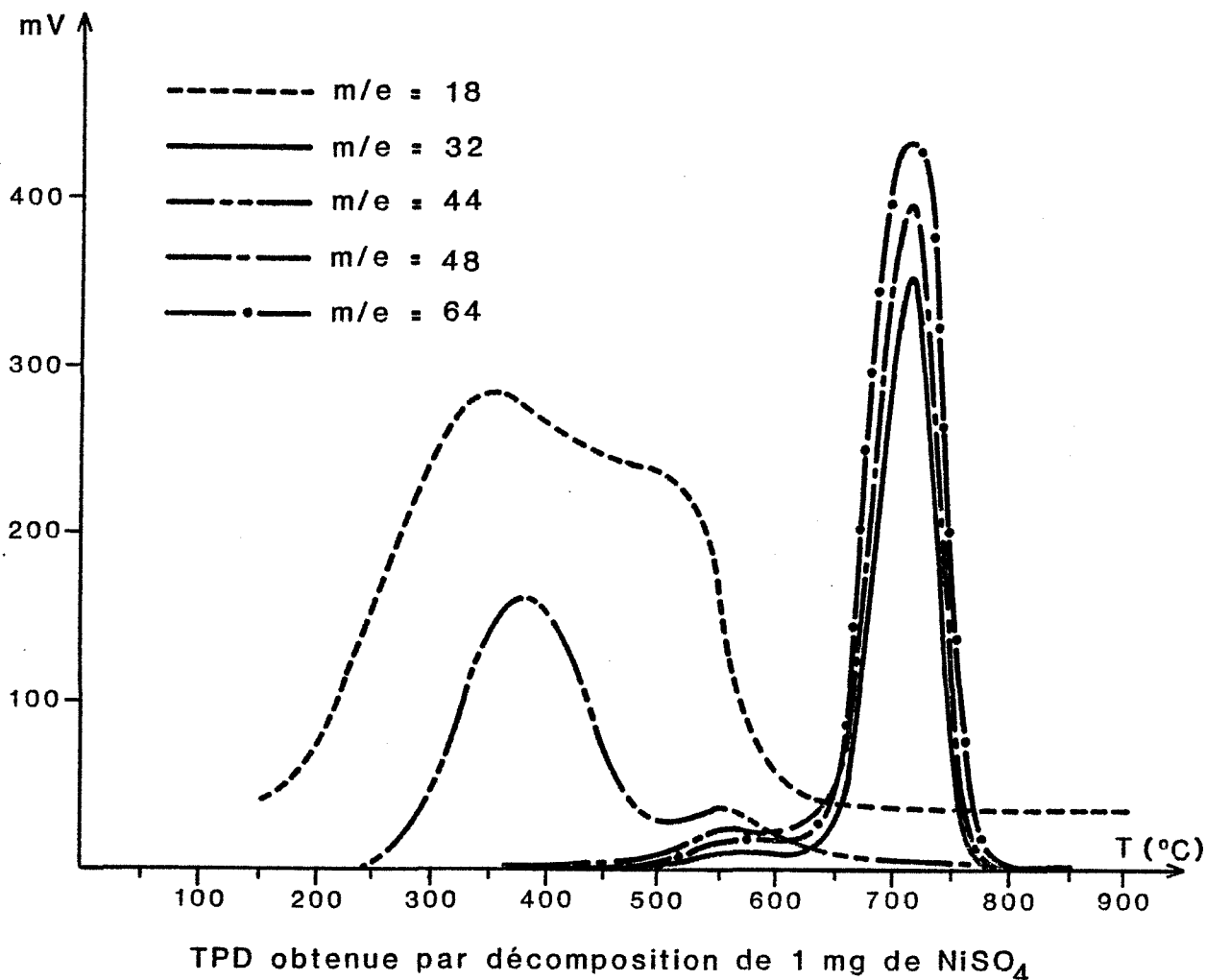
B) Analyse par thermodésorption des espèces adsorbées

Après traitement à SO_2 à 250°C , les échantillons 2, 3, 4 et 5 conduisent tous à des spectres identiques qui sont représentatifs d'une désorption de SO_2 pur, les signaux $m/e = 32$ et $m/e = 48$ restant dans un rapport constant voisin de 0,40 (figure 59). Nous retrouvons ici les 4 espèces mises en évidence précédemment et caractérisées par un pic de thermodésorption respectivement positionné à 150, 320, 570 et 750°C .

Par contre, le spectre obtenu à partir de l'échantillon 1 diffère des 4 autres par l'apparition d'un nouveau pic intense centré à 710°C (figure 60). Ce pic est décrit par tous les signaux habituellement rencontrés avec le dioxyde de soufre ($m/e = 64, 48, 32, 16, \dots$) mais le rapport des signaux $m/e = 32$ et $m/e = 48$ n'est plus constant : *ce pic ne peut donc pas s'interpréter comme une simple désorption de SO_2 pur*. On remarquera également que cette nouvelle espèce semble avoir été créée au détriment des précédentes et notamment de l'espèce " 150°C ", la seule qui puisse être désorbée lorsque l'on travaille en isotherme à 250°C . Ceci permet d'expliquer l'inversion des signaux calorimétriques que l'on a observée avec la seconde introduction de dioxyde de soufre (figure 57).

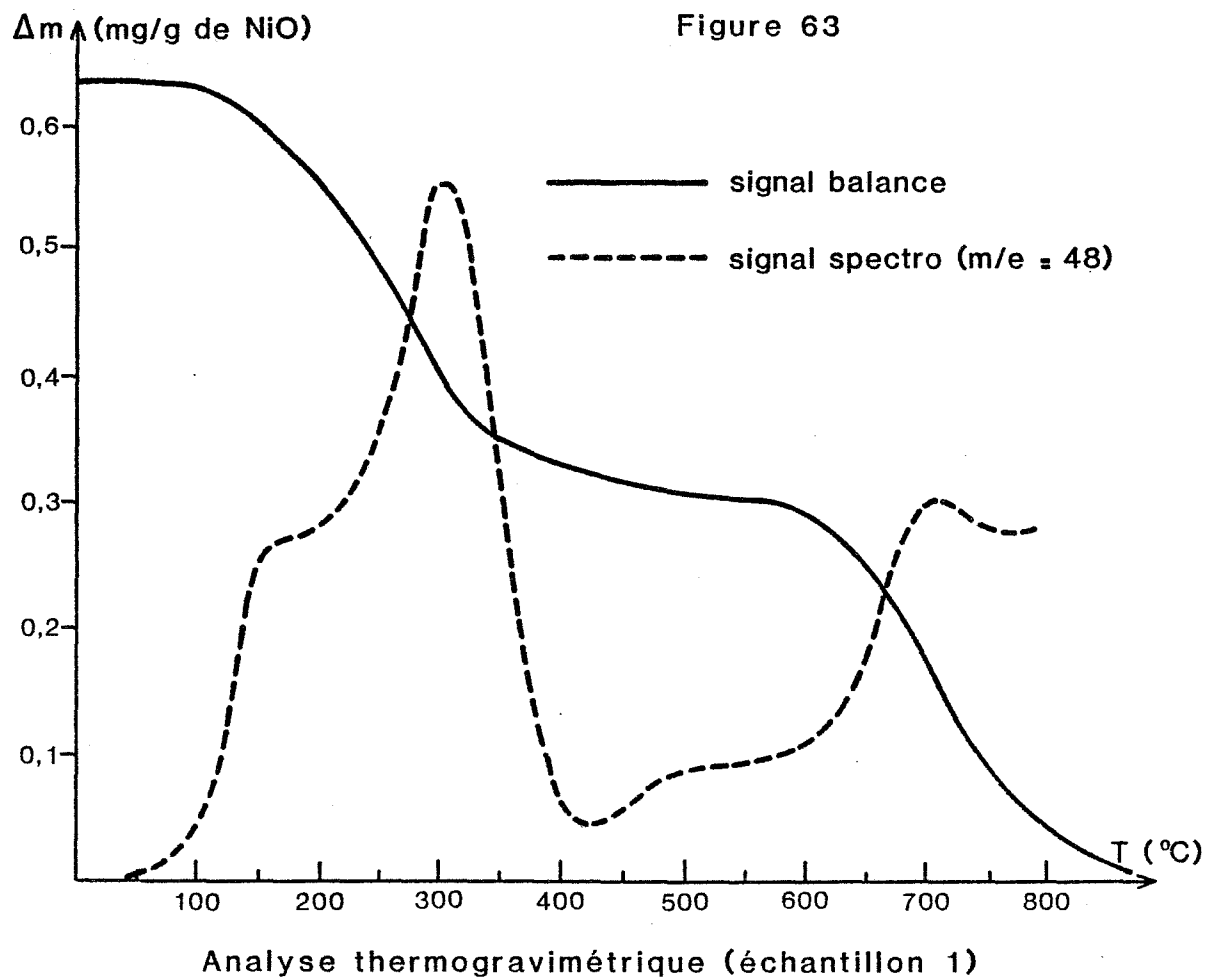
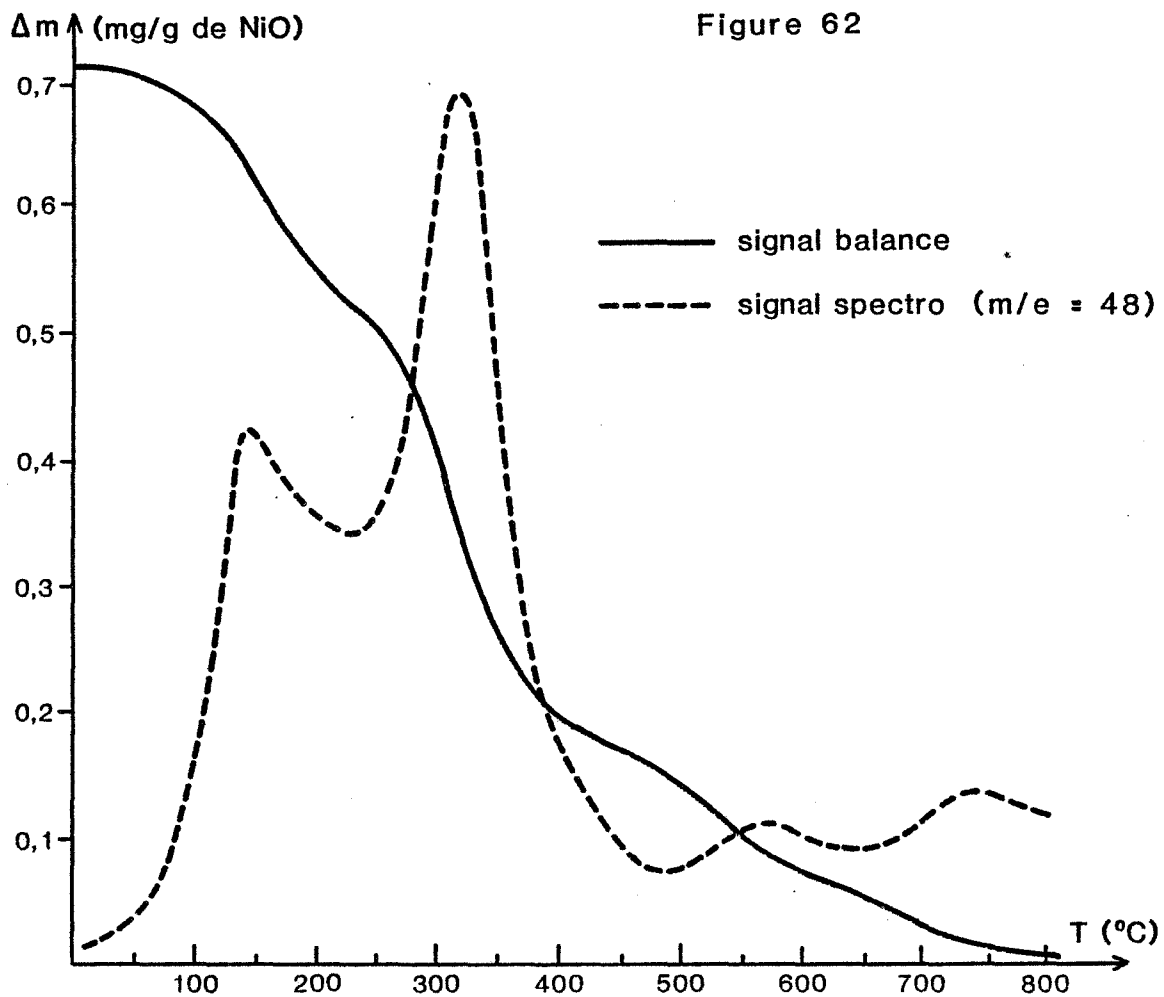
Quelle est cette nouvelle espèce créée à la surface de l'échantillon 1 ? Compte tenu des résultats publiés dans la littérature où la formation de sulfate après adsorption de dioxyde de soufre sur les oxydes métalliques a été souvent mentionnée, nous avons orienté nos recherches dans ce sens. Le sulfate de nickel se décompose à 848°C sous pression atmosphérique mais la température de décomposition peut décroître de plusieurs dizaines de degrés lorsque l'on opère sous pression réduite ; aussi avons-nous repris un essai dans nos conditions opératoires. Si on procède à un simple dégazage à température ambiante du sulfate de nickel avant de réaliser la montée en température, le départ d'eau vers 350°C est tel qu'il sature le spectromètre de masse. Cette expérience a donc été réalisée avec un échantillon de 1 mg de NiSO_4 préalablement dégazé à 150°C pendant toute une nuit. Le spectre de thermodésorption ainsi obtenu est représenté sur la figure 61. On note toujours une désorption d'eau (et de dioxyde de carbone) dans la plage $300\text{--}600^\circ\text{C}$ puis la décomposition du sulfate de nickel se traduit par un pic intense exactement centré à 710°C . Cette parfaite concordance de température semble donc indiquer que le nouveau pic apparu sur le spectre relatif à l'échantillon 1 résulte bien de la décomposition d'une très faible quantité de sulfate créé en surface de l'oxyde de nickel.

Figure 61



Etant donné la très faible teneur en sulfate de notre échantillon, il est exclu de prétendre confirmer cette interprétation par diffraction X et nous n'avons pas réussi non plus à déceler les bandes d'absorption des groupements SO_4^{2-} en I.R. . Des analyses ESCA révèlent clairement l'existence de groupements SO_x à la surface de l'échantillon 1 mais il n'est pas possible de préciser le degré d'oxydation du soufre. L'hypothèse de la sulfatation de l'oxyde de nickel ne repose donc pour l'instant que sur le rapprochement que nous pouvons faire entre le spectre de décomposition de NiSO_4 pur et le spectre de thermodésorption relatif à notre échantillon 1.

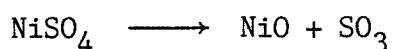
Cet échantillon se différencie des 4 autres par l'existence des espèces O^2 et O^3 qui y sont préadsorbées. Pour essayer de déterminer laquelle de ces deux espèces confère à l'oxyde de nickel cette réactivité particulière vis-à-vis du dioxyde de soufre, nous avons complété cette étude par des expériences thermogravimétriques.



C) Thermogravimétrie

Les résultats relatifs aux échantillons 2 à 5 sont reportés sur la figure 62, on enregistre une perte totale de masse de 0,71 mg par gramme d'oxyde de nickel et on distingue nettement 4 " vagues " qui correspondent aux 4 espèces identifiées précédemment.

Avec l'échantillon 1, la variation de masse n'est que de 0,63 mg par gramme de NiO dont 0,31 mg sont dus à la nouvelle espèce à 710°C (figure 63). Dans l'hypothèse d'une décomposition de sulfate de nickel, cette perte de masse provient du départ de SO₃ :



soit sous forme de SO₃ gazeux qui se décompose ensuite sur le filament du spectromètre de masse, soit directement sous forme de SO₂ + $\frac{1}{2}$ O₂. Compte tenu de la surface spécifique de notre échantillon, une désorption de 0,31 mg de SO₃ pour 1 gramme d'oxyde de nickel équivaut à un degré de recouvrement de 0,76 μmole de sulfate par mètre carré, soit 4 % de la monocouche définie par rapport au nombre d'ions Ni²⁺ théoriquement exposés en surface. Cette très faible concentration justifie les difficultés que nous avons rencontrées pour détecter cette nouvelle espèce par infra-rouge.

L'oxygène a été préadsorbé sur nos échantillons à 600°C. Pour cette température d'adsorption, les espèces O² et O³ atteignent des concentrations à l'équilibre respectivement de 0,28 μmole/m² et de 0,46 μmole/m² (cf. chapitre IV, figures 39 et 40). Par conséquent, la quantité de sulfate créé à la surface de l'échantillon 1 est égale à la somme des concentrations des espèces O² et O³ qui y étaient initialement adsorbées. Ce résultat prouve donc que ces espèces contribuent toutes les deux à la création du sulfate sur l'oxyde de nickel.

Ainsi, cette première partie de notre étude des interactions entre le dioxyde de soufre et l'oxyde de nickel nous a permis de mettre en évidence le rôle de l'oxygène adsorbé. La présence des espèces O⁴, O⁵ ou O⁶ ne semble pas modifier le comportement de NiO ; par contre, en présence des espèces O² et O³, l'oxyde possède une réactivité particulière qui a été décelée par micro-calorimétrie et l'analyse par thermodésorption montre qu'une nouvelle espèce est alors créée en surface. Bien que cela n'ait pas pu être confirmé par d'autres techniques, la parfaite concordance des températures de décomposition nous

incite à penser que cette nouvelle espèce est du sulfate de nickel résultant de l'oxydation du dioxyde de soufre par les espèces O^2 et O^3 . Si cette hypothèse se confirme, il s'agit là d'un résultat essentiel pour la compréhension du mécanisme de la sulfatation de l'oxyde de nickel en présence d'un mélange $SO_2 + O_2$ ou $SO_2 + \text{air}$.

III - REACTIVITE DE SO_2 SUR NiO EN PRESENCE DE O_2 GAZEUX

Les réactions d'adsorption ont été suivies par microcalorimétrie. Comme précédemment, les échantillons de 3 g de NiO pulvérulent sont initialement frittés sous air à $750^\circ C$ puis dégazés jusqu'à $1000^\circ C$: ils ne possèdent donc à priori aucune espèce d'oxygène préadsorbé. L'ensemble des résultats obtenus a été schématisé sur la figure 64 où nous avons distingué les expériences réalisées à $250^\circ C$ et les expériences réalisées à des températures supérieures ou égales à $400^\circ C$.

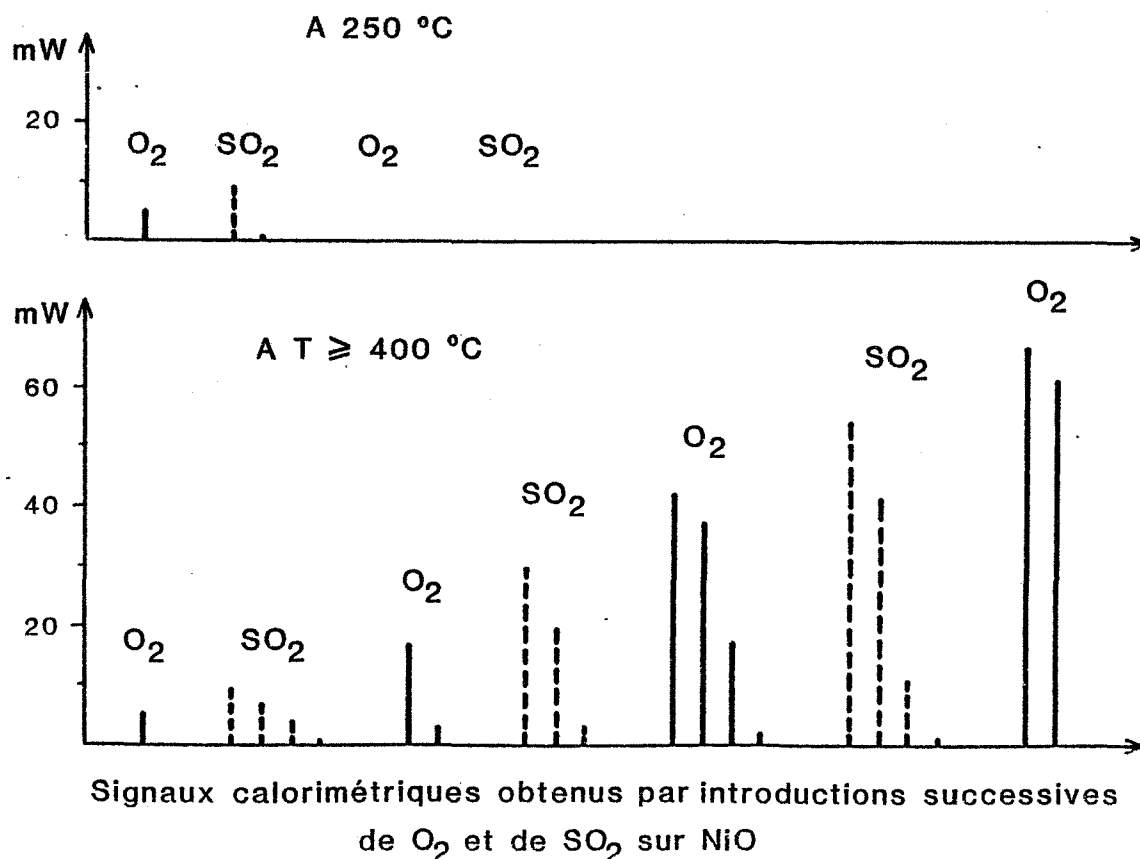


Figure 64

* T \geq 400°C

L'oxygène est initialement introduit dans le réacteur sous une pression de 0,6 mbar puis, après stabilisation du signal calorimétrique, on réalise plusieurs introductions successives de SO₂ (1 mbar). Les signaux ainsi obtenus sont plus importants que ceux observés précédemment avec le dioxyde de soufre pur et l'effet de saturation n'est atteint qu'après plusieurs injections de SO₂.

Une introduction d'oxygène donne lieu alors à un signal calorimétrique intense (11,6 joules) et initie une nouvelle et très importante réactivité du dioxyde de soufre. En alternant ainsi les introductions de SO₂ et de O₂, nous avons pu obtenir une série de signaux exothermiques de plus en plus intenses. On remarquera que l'effet de saturation déjà mentionné avec SO₂ est également obtenu avec O₂.

* T = 250°C

Dans ce cas, l'action de SO₂ en présence de O₂ gazeux se limite à des signaux calorimétriques comparables à ceux observés avec le dioxyde de soufre pur sur un échantillon exempt d'oxygène préadsorbé. Un nouvel apport d'oxygène ne modifie en rien l'effet de saturation rapide et le système n'évolue plus.

Les différents échantillons d'oxyde de nickel ainsi traités ont été ramenés à température ambiante puis dégazés afin de pouvoir analyser les espèces de surface par thermodésorption. L'échantillon qui a été exposé au mélange O₂ + SO₂ à 250°C, présente un spectre de thermodésorption " classique " où apparaissent les deux pics à 150 et 320°C mais où la nouvelle espèce " 710°C " est totalement absente. Quant aux échantillons qui ont été traités à des températures supérieures ou égales à 400°C, leur analyse par thermodésorption s'avère délicate car le dégagement gazeux au delà de 650°C est très important et il sature le spectromètre de masse. Toutefois, en réduisant la prise d'essai à quelques milligrammes de NiO traité, nous avons pu confirmer que le maximum de désorption est atteint à 710°C. Par ailleurs, l'analyse par infra-rouge révèle à présent l'existence de sulfate dans ces échantillons, sulfate notamment mis en évidence grâce à 2 larges bandes d'absorption à 1100 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹ plus une bande fine et intense à 985 cm⁻¹. La quantité de sulfate créé est même suffisante pour que les raies caractéristiques de la phase NiSO₄ soient détectées par diffraction X. Ces analyses apportent donc la preuve irréfutable de

la sulfatation de l'oxyde de nickel en présence d'un mélange $O_2 + SO_2$ pour des températures supérieures ou égales à $400^\circ C$ et elles confortent notre interprétation selon laquelle le pic de thermodésorption positionné à $710^\circ C$ correspond à la décomposition de sulfate de nickel.

L'ensemble des résultats que nous avons rapportés dans ce mémoire permet de comprendre cette différence de réactivité de l'oxyde de nickel en fonction de la température. En effet, à $250^\circ C$, les espèces O^2 et O^3 dont nous avons souligné le rôle prépondérant dans le paragraphe précédent, ne peuvent pas être créées à la surface du solide à partir de l'oxygène gazeux (cf. Chapitre IV). Par conséquent, les interactions $O_2/SO_2/NiO$ se limitent alors à de simples phénomènes de chimisorption sans formation de sulfate. Au contraire, pour des températures supérieures ou égales à $400^\circ C$, les espèces actives O^2 et O^3 peuvent être régénérées à partir de l'oxygène gazeux au fur et à mesure de leur consommation dans la réaction d'oxydation de SO_2 . Cette consommation du dioxyde de soufre et de l'oxygène nécessaires à la formation du sulfate explique alors les effets de saturation observés lorsqu'un seul des deux gaz reste en excès dans le réacteur. Rappelons également que si les espèces O^2 et O^3 sont préadsorbées sur le solide, alors il y a bien création de sulfate, même à $250^\circ C$. La différence de réactivité de NiO en présence d'un mélange gazeux $O_2 + SO_2$ en fonction de la température semble donc uniquement liée à la capacité de régénération des espèces O^2 et O^3 , et la sulfatation de l'oxyde ne pourra avoir lieu que dans des conditions expérimentales permettant à ces espèces d'être créées.

Pour apporter une ultime confirmation de ces résultats et pour revenir aux applications qui ont motivé cette étude : les capteurs solides à gaz, nous avons suivi l'évolution de la conductivité électrique de l'oxyde de nickel en présence d'un mélange $SO_2 + air$. Deux pastilles de NiO ont été préparées par compression à froid (8 tonnes/cm^2) du produit pulvérulent préalablement fritté sous air à $750^\circ C$. L'une de ces pastilles a été recuite à $750^\circ C$: produit A ; l'autre a été progressivement montée en température jusqu'à $1400^\circ C$: produit B. Les contacts électriques sont assurés par des fils de platine collés sur les pastilles à l'aide d'une pâte d'or DEMETRON M8009. Les deux pastilles (avec leurs contacts électriques) sont ensuite dégazées sous vide secondaire jusqu'à $1000^\circ C$ puis refroidies avant remise à l'air. Ces pastilles sont introduites dans un réacteur en quartz maintenu sous circulation de gaz ($300 \text{ cm}^3/\text{mn}$) et leur conductance électrique est mesurée par l'intermédiaire d'un pont WAYNE KERR dont la fréquence de travail est de 1592 Hz . Nous avons relevé les valeurs suivantes :

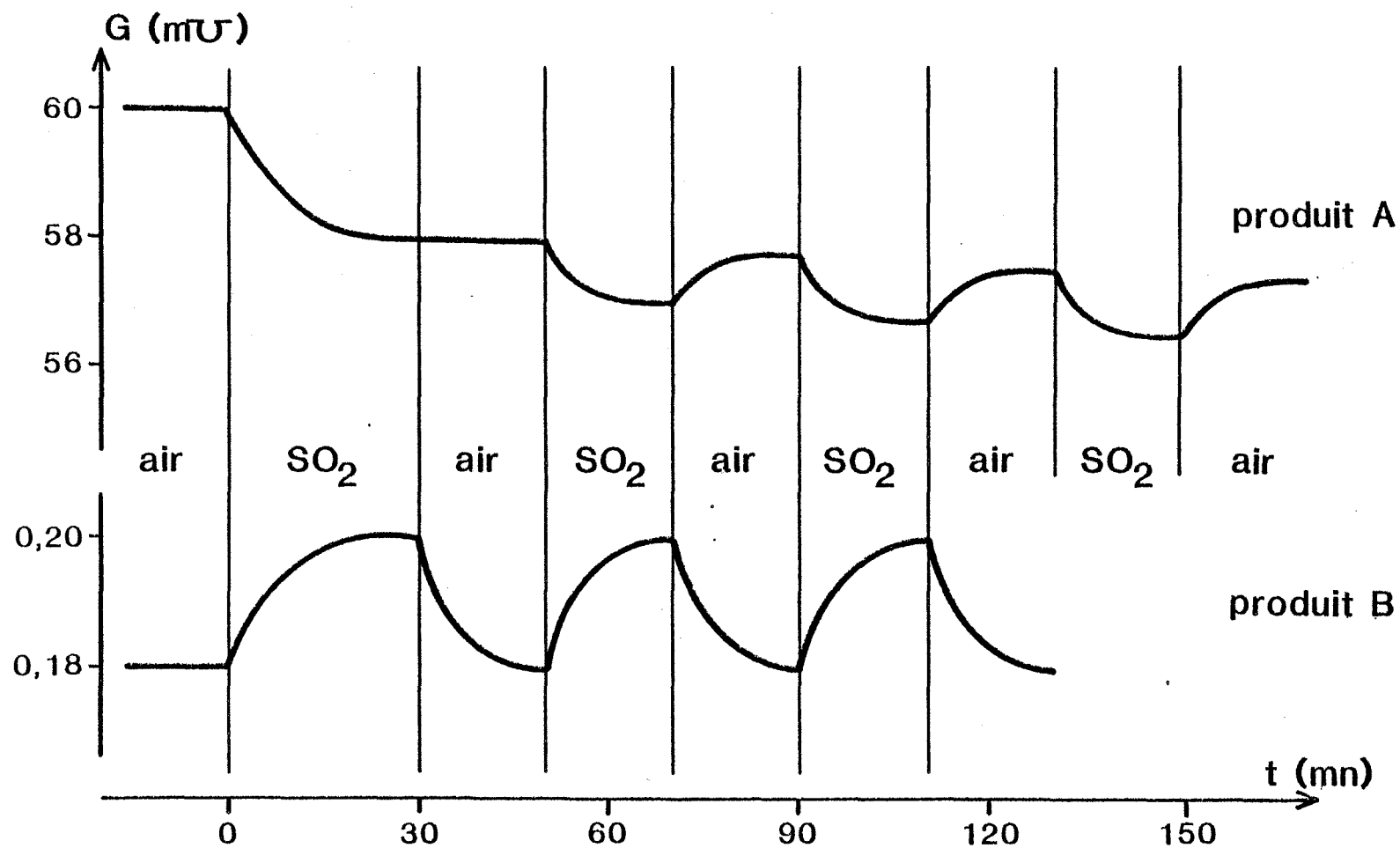
produit A :	$G = 6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$	sous air à	20°C
	$G = 6 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$	sous air à	600°C
produit B :	$G = 2,6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$	sous air à	20°C
	$G = 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$	sous air à	600°C

Les échantillons, maintenus en isotherme à 600°C, sont alors exposés alternativement à des atmosphères d'air pur et d'air pollué par 1000 ppm de SO₂. Les variations de conductance électrique que l'on observe dans ces conditions sont reportées sur la figure 65.

En ce qui concerne le produit A, la première introduction de SO₂ provoque une variation de conductance $\Delta G < 0$ qui s'avère totalement irréversible lors de la remise sous air pur. La deuxième introduction de SO₂ induit une nouvelle diminution de la conductance électrique mais elle est cette fois partiellement réversible. Lors des cycles suivants, on enregistre une variation $\Delta G < 0$ pour chaque introduction de SO₂ et $\Delta G > 0$ à la remise sous air pur de l'échantillon. On remarquera cependant que la valeur d'équilibre atteinte sous air pur décroît légèrement à chaque cycle.

Avec le produit B, les résultats obtenus sont très différents. Chacune des introductions de dioxyde de soufre provoque une augmentation de la conductance électrique de la pastille d'oxyde de nickel qui reprend ensuite sa valeur initiale lors de la remise sous air pur. Les phénomènes mis en jeu apparaissent donc totalement réversibles et parfaitement reproductibles d'un cycle à l'autre.

Les résultats déjà connus permettent d'interpréter cette différence de comportement entre le produit A et le produit B. En effet, à l'exception de son conditionnement sous forme de pastille, le produit A a subi le prétraitement classique appliqué à nos échantillons pulvérulents. Ce produit va donc adsorber l'oxygène gazeux, notamment sous les formes O² et O³ quand la température est supérieure ou égale à 400°C. Par conséquent, en présence d'un mélange SO₂ + air, ce produit est susceptible d'être sulfaté. Au contraire, le produit B qui a été cuit à 1400°C, ne peut pas donner lieu aux phénomènes d'adsorption de l'oxygène (cf. chapitre III, page 90) et sa sulfatation reste impossible. Les variations des propriétés électriques de ces deux produits peuvent donc s'interpréter de la manière suivante.



Evolution de la conductance électrique de NiO
 en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse à 600 °C

Figure 65

Avec le produit A, la première introduction de SO_2 engendre une importante création de sulfate (d'où $\Delta G < 0$) qui recouvre irréversiblement la surface de l'échantillon (la température de décomposition du sulfate de nickel est voisine de 850°C sous pression atmosphérique). Lors des introductions ultérieures de SO_2 , deux phénomènes contribuent aux variations de conductance électrique de la pastille : adsorption de SO_2 sur le sulfate déjà formé ($\Delta G < 0$) + croissance de la couche de sulfate. L'adsorption est réversible à la mise sous air pur de l'échantillon tandis que l'accumulation du sulfate explique le retour à une valeur d'équilibre chaque fois plus faible.

Dans le cas du produit B, il y a seulement adsorption réversible de SO_2 sur NiO ($\Delta G > 0$) sans sulfatation de l'oxyde.

L'analyse de nos 2 échantillons à leur sortie du réacteur a permis de confirmer la sulfatation du produit A et l'absence de sulfate sur le produit B.

IV - CONCLUSIONS

Cette étude des interactions entre le dioxyde de soufre et l'oxyde de nickel nous a permis de souligner le rôle primordial de l'oxygène adsorbé. L'ensemble de nos résultats permet de conclure que l'oxygène intervient dans le mécanisme de sulfatation de l'oxyde de nickel sous forme adsorbée et nous avons montré que parmi toutes les espèces susceptibles d'être générées à la surface, seules les espèces O^2 et O^3 sont actives.

Ainsi, sur un échantillon où ces espèces ont été préadsorbées, la création de sulfate peut avoir lieu dès 250°C ; par contre, la sulfatation d'un échantillon qui n'adsorbe pas l'oxygène reste impossible même à 600°C . La température de travail modifie donc la réactivité de l'oxyde de nickel vis-à-vis du dioxyde de soufre uniquement dans la mesure où elle conditionne la régénération des espèces O^2 et O^3 .

Dans l'optique des capteurs solides à gaz, cette étude met en relief l'importance de parfaitement maîtriser les phénomènes d'adsorption et les réactions de surface. Dans notre cas, les états de surface résultant de l'adsorption du dioxyde de soufre seront totalement différents selon que les conditions expérimentales (présence d'oxygène gazeux, température de travail, biographie de

l'échantillon et essentiellement la température de frittage) favoriseront ou non la création des espèces O^2 et O^3 . Les variations enregistrées au niveau des propriétés électriques du semi-conducteur étant fonction de la nature de ces nouveaux états de surface, l'adsorption d'un même gaz (ici le dioxyde de soufre) peut donc engendrer des signaux opposés : $\Delta G < 0$ avec le produit A et $\Delta G > 0$ avec le produit B.

On retiendra également que la présence simultanée d'oxygène gazeux et de dioxyde de soufre n'est pas indispensable pour générer du sulfate en surface de l'oxyde : les espèces O^2 et O^3 peuvent avoir été créées lors de traitements antérieurs. La quantité de sulfate formé à chaque cycle est alors très faible car limitée par la concentration initiale des espèces $O^2 + O^3$. Cependant, l'accumulation de ce produit au cours des cycles finira par modifier totalement la chimie de surface et les propriétés catalytiques de l'oxyde.

Dans certains cas, la présence de quelques ppm de SO_2 peut donc suffir pour créer de façon irréversible de nouveaux états de surface qui risquent de fortement perturber les phénomènes d'adsorption des autres gaz et par conséquent, les réponses du capteur. Ce phénomène ne doit pas être obligatoirement considéré comme néfaste et on peut envisager de l'exploiter pour améliorer la sensibilité ou la sélectivité de certains capteurs. En effet, un tel dopage par voie gazeuse permet de conférer de nouvelles propriétés de surface à l'oxyde métallique tout en conservant ses propriétés semi-conductrices. Cette solution a déjà été retenue au Laboratoire et a permis d'obtenir des résultats encourageants (3, 120, 121, 122).

CONCLUSION GENERALE

La mise au point de capteurs à gaz à base de solides semi-conducteurs nécessite, entre autres choses, une parfaite connaissance des phénomènes mis en jeu à l'interface gaz - solide, des mécanismes d'adsorption, des réactions de surface. Le travail présenté dans ce mémoire, a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des interactions entre l'oxygène et l'oxyde de nickel qui est l'un des matériaux utilisés pour la confection de ces capteurs.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi comme principale méthode d'investigation, la désorption en programmation de température ou thermodésorption. Cette technique assure non seulement une analyse qualitative de la nature chimique des gaz adsorbés sur le solide, mais elle permet également de discerner les différents états énergétiques sous lesquels un seul et même gaz peut s'adsorber.

De cette façon, nous avons mis en évidence 6 espèces d'oxygène adsorbé sur l'oxyde de nickel ; ces espèces étant caractérisées par un pic de thermodésorption respectivement positionné à 320°C, 410°C, 520°C, 640°C, 740°C et 860°C, pour une programmation linéaire de température de 14°C par minute. En réalisant une étude systématique, nous avons pu suivre ainsi l'évolution de la concentration de chacune de ces 6 espèces en fonction de la température d'adsorption, de la température de dégazage, du prétraitement de l'échantillon, etc Cette étude nous a donc permis de préciser les conditions d'existence de chaque espèce oxygénée. Ce résultat est essentiel car il permet maintenant de connaître, pour des conditions opératoires bien définies, quelles sont les espèces déjà présentes à la surface du solide, quelles sont leurs concentrations, quelles seront les nouvelles espèces créées par l'adsorption d'oxygène. Par conséquent, il devient possible de retrouver quelle est la contribution de chacune des espèces aux signaux enregistrés par calorimétrie, volumétrie, conductance électrique, Nous avons pu expliquer ainsi comment le prétraitement de l'échantillon conditionne fortement les phénomènes observés

ultérieurement, et notamment, comment la procédure dite de standardisation peut conduire à l'obtention de résultats très différents. Nous avons pu également comprendre pourquoi, avec des échantillons parfaitement dégazés, les phénomènes ne deviennent apparemment réversibles qu'après plusieurs cycles adsorption - désorption lorsque l'on travaille en isotherme à des températures voisines de 400 - 500°C.

Par ailleurs, l'étude des cinétiques d'adsorption à différentes températures nous a conduit à classer ces 6 espèces en deux grandes catégories. Les espèces de la catégorie I se caractérisent par une énergie d'activation d'adsorption relativement élevée et une enthalpie d'adsorption faible (en valeur absolue). Inversement, l'adsorption des espèces de la catégorie II est fortement exothermique et leur énergie d'activation d'adsorption est faible. Nos expériences de microcalorimétrie nous incitent à identifier les espèces de la catégorie II à des ions O^{\ominus} adsorbés alors que la confrontation de nos résultats à ceux publiés dans la littérature semble indiquer que les espèces de la catégorie I correspondent probablement à des degrés d'ionisation différents de l'oxygène tels que les ions O_2^{\ominus} , O^{\ominus} , voire O_2^{\ominus} ; mais il est également possible d'envisager que certaines espèces se différencient par la nature de leurs sites d'adsorption. Dans ces conditions, nos résultats cinétiques ne peuvent pas s'interpréter à l'aide d'un mécanisme d'adsorption basé sur un schéma purement séquentiel et ils nous ont amenés à proposer un mécanisme dans lequel les 6 espèces sont créées compétitivement sur des sites différents.

L'existence de 6 états énergétiques distincts pour l'oxygène adsorbé sur l'oxyde de nickel montre la complexité des interactions oxygène - oxydes métalliques. De plus, chacune de ces espèces possède très certainement une réactivité spécifique et, dans la seconde partie de ce travail, nous avons essayé de comprendre comment ces différentes espèces oxygénées adsorbées peuvent modifier le comportement de l'oxyde de nickel vis-à-vis des autres gaz et, en particulier, vis-à-vis du dioxyde de soufre. Nous avons donc exploité nos résultats relatifs à l'adsorption de l'oxygène pour préparer divers échantillons de NiO en maîtrisant parfaitement la nature des espèces oxygénées adsorbées. Ceci nous a permis d'étudier sélectivement les propriétés de chaque espèce et de mettre en évidence le rôle primordial de deux d'entre elles : en leur présence, l'adsorption du dioxyde de soufre s'accompagne d'une réaction de surface qui conduit à la formation de sulfate de nickel. Connaissant les conditions d'existence de ces 2 espèces oxygénées, nous avons pu alors interpréter les différences de réactivité de l'oxyde de nickel en présence de mélanges

$\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ou $\text{SO}_2 + \text{air}$. Ainsi, la température de travail modifie le comportement de NiO vis-à-vis de SO_2 uniquement dans la mesure où c'est elle qui conditionne la régénération des 2 espèces oxygénées réactives.

Ces résultats sont très importants pour comprendre les mécanismes de la sulfatation des oxydes métalliques en présence de SO_2 et donc, les phénomènes d'empoisonnement de certains catalyseurs, mais ils montrent également l'intérêt de la maîtrise des espèces présentes à la surface. On conçoit en effet que les états de surface résultant de l'adsorption d'un gaz seront très différents selon que cette adsorption sera accompagnée ou non de réactions de surface, par exemple avec l'oxygène adsorbé. Inversement, on peut espérer améliorer la sélectivité des éléments sensibles en maîtrisant leur chimie de surface et en les rendant plus réactifs envers certains gaz.

Nous retiendrons enfin que nos résultats, présentés ici dans l'optique de la mise au point de capteurs solides à gaz, peuvent également trouver des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène, notamment en ce qui concerne les réactions d'oxydation. L'identification des espèces actives pour la réaction désirée et des espèces impliquées dans des réactions parasites doit permettre, connaissant les conditions d'existence de chacune de ces espèces, de définir les conditions optimales de travail d'un catalyseur.

Annexe I

CALCUL DE LA CONCENTRATION (X)_M

L'équation de la vitesse de désorption est donnée par la relation (IV - 21) :

$$V_d = - \frac{d(X)}{dt} = K_d e^{-E_d/RT} (X)^n$$

Pour connaître la concentration en espèces adsorbées (X) à chaque instant t, il faut intégrer la relation :

$$\int_0^t - \frac{d(X)}{(X)^n} = \int_0^t K_d e^{-E_d/RT} dt$$

Pour une programmation linéaire de la température, cette relation s'écrit :

$$I = \int_{T_0}^T \frac{d(X)}{(X)^n} = \int_{T_0}^T - \frac{K_d}{a} e^{-E_d/RT} dT$$

Dans le cas où K_d et E_d sont supposés constants, il est possible d'obtenir un développement limité de l'intégrale I par intégration par parties itérative.

$$\text{On pose } \varepsilon = \frac{E_d}{RT} \quad \text{d'où } d\varepsilon = - \frac{E_d}{RT^2} dT$$

L'intégrale I devient donc

$$I = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \frac{K_d}{a} \frac{R}{E_d} T^2 e^{-\varepsilon} d\varepsilon$$

On pose $u = T^2 \Rightarrow du = 2T dT$
 $dv = e^{-\epsilon} d\epsilon \Rightarrow v = -e^{-\epsilon}$

D'où $I = \frac{Kd}{a} \frac{R}{Ed} \left(-T^2 e^{-\epsilon} \right)_{\epsilon_0, T_0}^{\epsilon, T} + \frac{Kd R}{a Ea} \int_{\epsilon_0, T_0}^{\epsilon, T} 2T e^{-\epsilon} dT$

Comme $\epsilon = \frac{Ed}{RT}$ l'intégrale I prend la forme :

$$I = \left(-\frac{Kd}{a} \frac{Ed}{R} \frac{e^{-\epsilon}}{\epsilon^2} \right)_{\epsilon_0}^{\epsilon} + \frac{Kd R}{a Ed} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon} \frac{2RT^3}{Ed} e^{-\epsilon} d\epsilon$$

On intègre de nouveau par parties en posant :

$u = T^3$ et $dv = e^{-\epsilon} d\epsilon$

En itérant le procédé, on obtient le développement limité :

$$I = -\frac{Kd}{a} \frac{Ed}{R} \left(\frac{e^{-\epsilon}}{\epsilon^2} \left(1 - \frac{2}{\epsilon} + \frac{6}{\epsilon^2} + \dots \right) \right)_{\epsilon_0}^{\epsilon}$$

En général, $\epsilon \gg 1$ et on ne retient donc que le premier terme du développement :

$$I = \frac{Kd R}{a Ed} \left(T_0^2 e^{-Ed/RT_0} - T^2 e^{-Ed/RT} \right)$$

Redhead fait l'approximation supplémentaire :

$$T_0^2 e^{-Ed/RT_0} \ll T_M^2 e^{-Ed/RT_M}$$

Alors : $I_M = -\frac{Kd}{a} \frac{R T_M^2}{Ed} e^{-Ed/RT_M}$

Pour une désorption du premier ordre

D'après la relation (IV - 24) :

$$\frac{Ed}{RT_M^2} = \frac{Kd}{a} e^{-Ed/RT_M}$$

D'où $I_M = - 1$

Mais l'intégrale I_M s'écrit également :

$$I_M = \int_{T_0}^{T_M} \frac{d(X)}{(X)} = \text{Ln} \frac{(X)_M}{(X)_0}$$

D'où $(X)_M = \frac{(X)_0}{e}$

Pour une désorption du second ordre

D'après la relation (IV - 25) :

$$\frac{Ed}{RT_M^2} = 2 (X)_M \frac{Kd}{a} e^{-Ed/RT_M}$$

D'où $I_M = - \frac{1}{2(X)_M}$

L'autre expression de l'intégrale I_M est cette fois :

$$I_M = \int_{T_0}^{T_M} \frac{d(X)}{(X)^2} = \frac{1}{(X)_0} - \frac{1}{(X)_M}$$

D'où $(X)_M = \frac{(X)_0}{2}$

Annexe II

SIMULATIONS DE SPECTRES DE THERMODESORPTION

INFLUENCE DES PARAMETRES K_d , E_d , n , $(X)_0$

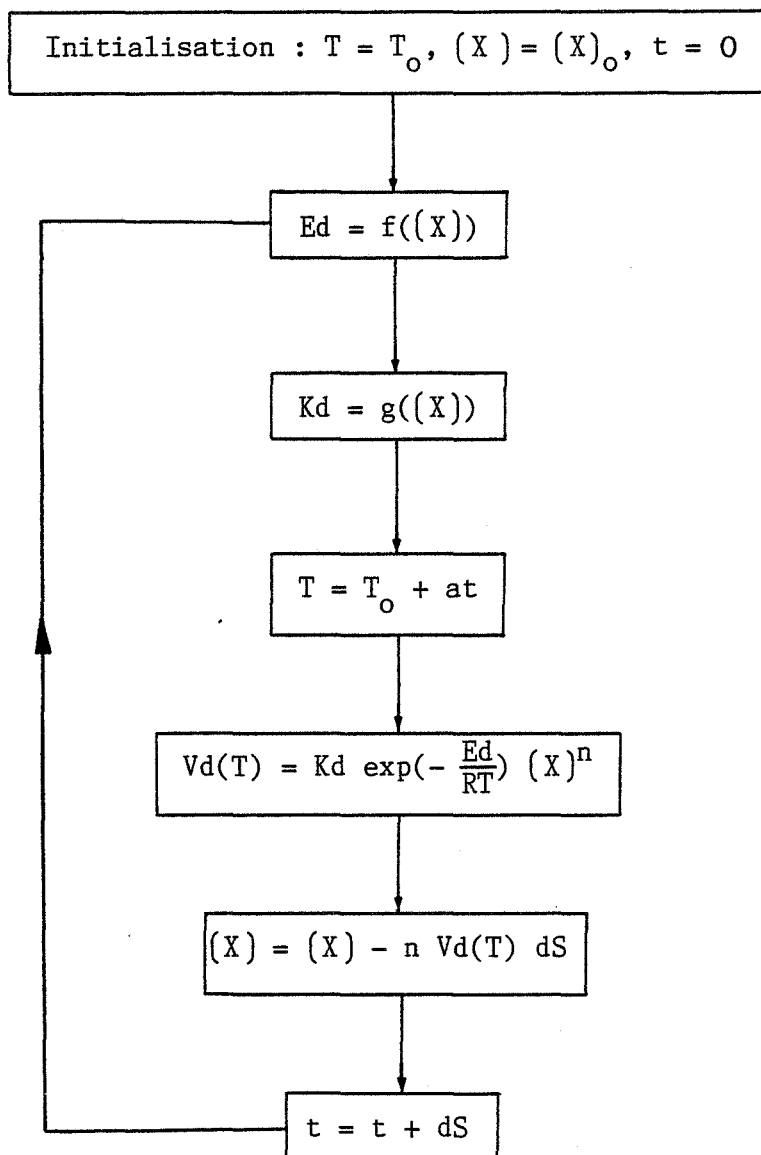
Les calculs théoriques développés dans la littérature révèlent que la forme et la position en température d'un pic de thermodésorption sont fonctions des paramètres K_d , E_d , n et $(X)_0$ caractéristiques de l'espèce adsorbée. Ces calculs débouchent en général sur des formules mathématiques qui restent très abstraites et ne permettent pas de " visualiser " quelle est la contribution exacte de chacun de ces paramètres. D'autre part, il est reconnu que l'énergie d'activation et le facteur de fréquence sont susceptibles d'évoluer avec le degré de recouvrement de la surface mais, à notre connaissance, les répercussions d'un tel phénomène sur le profil d'un pic de thermodésorption n'ont jamais pu être précisées.

Afin de déterminer dans quelle mesure l'étude d'une courbe expérimentale pouvait permettre de calculer tous ces paramètres, nous avons cherché à montrer ici comment un pic de thermodésorption évoluait avec la valeur de K_d , E_d , n ou $(X)_0$. Pour cela, nous avons simulé sur miniordinateur HP 86 la désorption en programmation de température d'une espèce dont toutes les caractéristiques sont supposées connues : ordre de la réaction, concentration initiale, loi de variation de E_d et de K_d avec le degré de recouvrement de la surface. Cette technique consiste à reconstruire la courbe $V_d = f(T)$ par un calcul pas à pas où, pour chaque incrément de temps, les valeurs instantanées de (X) , K_d et E_d sont recalculées.

L'organigramme d'un tel programme de calcul peut être schématisé ainsi avec :

- T_0 = température de début d'expérience,
- $(X)_0$ = concentration initiale,
- a = vitesse de chauffage,

dS = pas de calcul = incrément de temps,
 t = le temps écoulé depuis le début de l'expérience.

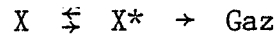


Tous les résultats présentés dans cette annexe ont été obtenus avec une vitesse de chauffage de $14^\circ\text{C}/\text{minute}$.

I - LES PARAMETRES Ed ET Kd SONT SUPPOSES RESTER CONSTANTS (Hypothèses de Redhead)

A) Désorption du premier ordre

La réaction de désorption s'écrit donc :



et la vitesse de désorption s'exprime selon la relation :

$$V_d = K_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) (X)$$

1) Influence du pas de calcul dS

Avant de commencer une telle étude, il convient de s'assurer que les résultats obtenus ne dépendent pas du pas de calcul qui a été choisi. Plus le pas de calcul sera petit, plus la définition graphique du pic de thermodésorption sera proche de sa formulation théorique mais plus le temps de calcul sera long. Il nous faut donc trouver le meilleur compromis possible entre la définition du pic et la durée du calcul.

La figure 66 montre que pour des incréments de temps inférieurs à une seconde, l'allure du pic calculé n'est plus influencée par ce paramètre ; c'est donc cette valeur qui a été retenue pour la suite de nos calculs.

2) Influence de la valeur de l'énergie d'activation

Le facteur préexponentiel étant supposé constant et connu, nous avons tracé les pics de thermodésorption correspondant à différentes valeurs de l'énergie d'activation (figures 67, 68, 69).

Comme on pouvait le prévoir, l'augmentation de l'énergie d'activation se traduit par un déplacement du pic vers les hautes températures. Ce déplacement est d'autant plus important que K_d est faible :

$$\begin{array}{l} K_d = 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad ; \quad \Delta E_d = 5 \text{ kcal/mole} \quad \Rightarrow \quad \Delta T_M = 70^\circ\text{C} \\ K_d = 5000 \text{ s}^{-1} \quad , \quad \Delta E_d = 5 \text{ kcal/mole} \quad \Rightarrow \quad \Delta T_M = 180^\circ\text{C} \end{array}$$

Pour des concentrations initiales en espèce adsorbée identiques, ce glissement vers les hautes températures s'accompagne d'un léger élargissement du pic et d'une diminution de sa hauteur (la surface inscrite sous le pic reste constante puisqu'elle est proportionnelle à la quantité totale désorbée).

3) Influence de la valeur du facteur de fréquence

Nous avons choisi une valeur moyenne de l'énergie d'activation, $E_d = 30$ kcal/mole, et nous avons suivi l'évolution du pic de thermodésorption avec le facteur de fréquence (figure 70). Lorsque K_d prend des valeurs de plus en plus faibles, on obtient des déplacements en température absolument analogues à ceux observés avec une augmentation de E_d dans le cas précédent. Le pic s'élargit au fur et à mesure qu'il glisse vers les hautes températures.

Ces résultats montrent déjà que les paramètres K_d et E_d jouent des rôles sensiblement symétriques. *Il existe donc une infinité de couples (K_d , E_d) qui permettent d'obtenir un pic de thermodésorption positionné à une température T_M choisie.* En conséquence, la seule connaissance de la température T_M n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer les paramètres K_d et E_d à partir d'une courbe expérimentale. Une étude plus approfondie de la forme du pic s'avère absolument indispensable. En effet, chacun des couples (K_d , E_d) confère au pic un profil spécifique : plus le facteur de fréquence est faible, plus le pic de thermodésorption est large (figure 71). Nous voyons ici tout l'intérêt que présentent les méthodes proposées par Chan (91) ou Edwards (90), méthodes cherchant à exploiter la largeur à mi-hauteur $W_{\frac{1}{2}}$ ou aux trois quarts de la hauteur $W_{\frac{3}{4}}$ (cf. Chapitre IV). On notera cependant l'extrême précision que requièrent ces calculs étant donné les très faibles variations de $W_{\frac{1}{2}}$ et de $W_{\frac{3}{4}}$.

4) Influence de la concentration initiale en espèces adsorbées

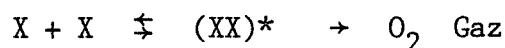
La figure 72 montre comment évolue le pic de thermodésorption quand la concentration initiale en espèces adsorbées augmente. On retrouve

ici les résultats prévus par Chan et Edwards dans le cadre des hypothèses de Redhead ($E_d = \text{constante}$, $K_d = \text{constante}$) et pour une désorption d'ordre 1 : les températures T_M , T' , T'' et la largeur $W_{\frac{1}{2}}$ sont indépendantes de $(X)_0$.

Notre programme permet également de calculer le rapport $(X)_0 / (X)_M$ pour ces différents pics. Ce rapport garde une valeur constante égale à 2,46 ; rappelons que par le calcul mathématique et avec les approximations qu'il impose, Redhead avait obtenu une valeur de 2,718 (voir Annexe 1).

B) Désorption du second ordre

Pour une réaction de désorption du second ordre :



l'équation de vitesse s'écrit maintenant :

$$V_d = K_d e^{-E_d/RT} (X)^2$$

où K_d et E_d sont toujours supposés constants.

Pour une même quantité d'oxygène gazeux O_2 désorbé, la concentration initiale en espèces X est donc deux fois plus importante pour une désorption du second ordre que pour une désorption du premier ordre.

Les figures 73 et 74 montrent que le facteur préexponentiel K_d et l'énergie d'activation E_d conservent sensiblement le même rôle que lors d'une désorption du premier ordre. Par contre, la concentration initiale en espèces adsorbées $(X)_0$ est maintenant un paramètre prépondérant. En effet, dans l'hypothèse d'une désorption du second ordre, la position et le profil du pic sont fonctions de $(X)_0$ comme le montre la figure 75. Ainsi, pour $(X)_0$ croissant, on note :

- une diminution des températures T_M , T' et T'' ,
- une diminution de la largeur à mi-hauteur de $W_{\frac{1}{2}}$.

D'autre part, nous avons remarqué que le rapport $(X)_0 / (X)_M$ qui était supposé conserver une valeur constante égale à 2 (voir Annexe 1) varie

lui aussi avec $(X)_0$. C'est ainsi que, pour les quatre pics présentés figure 75, nous avons obtenu :

$$1,77 \leq (X)_0 / (X)_M \leq 1,88$$

Ces variations de la position et du profil du pic avec $(X)_0$ constituent certainement le meilleur critère pour discerner une désorption d'ordre 2 d'une désorption d'ordre 1. Cependant, l'amplitude de ces variations est elle-même fonction du facteur préexponentiel K_d . Lorsque ce dernier paramètre est grand (figure 76), les variations restent faibles et notamment, le déplacement du pic en température n'excède pas une vingtaine de degré, ce qui est parfois difficile à mettre en évidence expérimentalement.

Sur les figures 77 et 78, nous avons représenté les pics de thermodésorption d'une espèce dans l'hypothèse d'une réaction du premier ordre ou d'une réaction du second ordre. Il est extrêmement intéressant de remarquer que, pour un même couple de valeurs (K_d, E_d) , le pic du second ordre est très nettement déplacé vers les basses températures. Il est généralement admis dans la littérature (90,91,104) qu'une désorption du second ordre se traduit par un élargissement du pic de thermodésorption. En fait, ce résultat est obtenu dans des coordonnées réduites, c'est-à-dire que l'on s'intéresse aux variations de $W_{1/2}/T_M$. Nos calculs montrent que cet élargissement apparent est essentiellement dû à une diminution de T_M plutôt qu'à une véritable augmentation de $W_{1/2}$ (sur la figure 78, correspondant à une faible valeur de K_d , on obtient même un pic du premier ordre plus large que le pic du second ordre).

Outre ce déplacement en température, nous noterons le changement de profil du pic de thermodésorption avec l'ordre de la réaction :

- pour une désorption du premier ordre, le pic est " étiré " vers les basses températures, ce qui se retrouve dans le fait que $(X)_0 / (X)_M = 2,46 > 2$.
- au contraire, pour une désorption du second ordre, la dissymétrie est moins prononcée et le pic est " étiré " vers les hautes températures : $(X)_0 / (X)_M \approx 1,8 < 2$.

Il ressort de ces calculs que la détermination de l'ordre de la désorption repose sur la forme générale du pic et sur ses déplacements en température quand $(X)_0$ varie. Toutefois, nous avons vu que ces variations sont relativement faibles et elles seront souvent difficiles à observer expérimentalement. De plus, de telles observations risquent d'être rendues délicates par l'existence d'autres phénomènes également susceptibles d'apporter des modifications au pic de thermodésorption. Comme nous allons le voir à présent, le premier de ces phénomènes est une variation des paramètres K_d ou E_d avec le degré de recouvrement de la surface.

II - K_d ET E_d SONT FONCTIONS DE (X)

Il est maintenant reconnu par la quasi-totalité des auteurs que les paramètres cinétiques, et notamment l'énergie d'activation, sont susceptibles d'évoluer avec le degré de recouvrement de la surface. Il existe diverses interprétations de l'origine de ce phénomène : variation continue de la barrière de potentiel de surface, interactions latérales entre molécules adsorbées (105). Quoiqu'il en soit, il semble donc que les paramètres K_d et E_d ne restent pas constants tout au long de la désorption et nous avons essayé de déterminer l'influence d'un tel phénomène sur le spectre de thermodésorption.

A) $E_d = f((X))$

L'adsorption (ou la désorption) d'une molécule gazeuse va perturber la distribution d'énergie potentielle sur la surface de l'adsorbant et de ce fait, modifier l'énergie d'activation d'adsorption (ou de désorption) des autres molécules. Ce phénomène est appelé hétérogénéité induite ; ces " interactions " entre molécules adsorbées peuvent être attractives ou répulsives.

Les lois $E_d = f((X))$ les plus classiques sont naturellement des lois du type (97,106,111) :

$$E_d = E_{d_0} + \lambda(X) \quad \text{et}$$

$$E_d = E_{d_0} + \mu \ln (X)$$

qui correspondent respectivement aux modèles de Temkin et de Freundlich.

Ed_0 est l'énergie d'activation de désorption de la dernière particule restant à la surface ; λ et μ sont des constantes, positives pour des interactions attractives, négatives pour des interactions répulsives.

De façon plus générale, on peut écrire l'énergie d'activation de désorption sous la forme :

$$Ed = Ed_0 + f((X)) e$$

où Ed_0 est le terme constant dont la valeur ne dépend que de la nature du site d'adsorption, e est l'énergie d'interaction entre la particule considérée et une particule adsorbée sur un site voisin, $f((X))$ une " fonction de distribution " de l'adsorbat où interviennent le degré de recouvrement de la surface, le nombre total de sites d'adsorption, le nombre de proches voisins de chaque site, etc ... (107).

Nous avons tout d'abord appliqué un modèle de Temkin (variation linéaire de Ed avec (X)) en supposant que l'énergie d'activation de désorption varie d'environ 10 % entre la première et la dernière particule désorbée, d'où la loi :

$$Ed = Ed_0 \left(1 \pm 0,1 \frac{(X)}{(X)_S} \right)$$

$(X)_S$ étant la concentration maximale en espèces adsorbées.

Les courbes obtenues sont représentées sur les figures 79 et 80, dans le cas d'une désorption du premier ordre, et sur les figures 81 et 82 pour une désorption du second ordre (Kd est toujours supposé constant). Les interactions attractives stabilisent les espèces adsorbées et retardent donc leur désorption mais, lorsque le processus est amorcé, les particules restantes à la surface voient leur énergie d'activation de désorption décroître au fur et à mesure que le degré de recouvrement de la surface diminue, ce qui favorise leur désorption : il y a donc un phénomène de synergie. On obtient ainsi un pic de thermodésorption extrêmement effilé et décalé vers les hautes températures. Au contraire, dans le cas d'interactions répulsives, la désorption va commencer pour des températures plus faibles mais la stabilité des particules restantes sur la surface augmente progressivement au cours de la désorption. On observe alors un élargissement du pic de thermodésorption qui est " étiré " vers les hautes températures.

On constate donc qu'une variation relativement faible (10 %) de l'énergie d'activation avec le degré de recouvrement de la surface induit des modifications extrêmement importantes de la forme et de la position du pic de thermodésorption. Comment déterminer dans ces conditions le couple (K_d, E_{d_0}) à partir de la forme d'un pic expérimental ?

De plus, comme le prouvent les figures 83 et 84, la température du maximum T_M évolue à présent avec la concentration initiale en espèces adsorbées même pour une désorption du premier ordre. Ces courbes montrent donc que des phénomènes souvent considérés comme caractéristiques d'une désorption du second ordre sont peut-être en fait la conséquence d'une légère variation de E_d avec (X) .

Compte tenu des résultats précédents, il nous a paru intéressant de tester une loi $E_d = f((X))$ élaborée à partir de considérations statistiques (95). Ce calcul est basé sur les hypothèses suivantes :

- 1) tous les sites d'adsorption sont équiprobables,
- 2) un site est soit occupé, soit inoccupé (l'adsorption en multicouche ou l'incorporation d'adsorbat dans le réseau sont exclus),
- 3) à chaque instant, la répartition de l'adsorbat sur les sites correspond à la distribution à l'équilibre thermodynamique,
- 4) une particule adsorbée est soumise à une répulsion d'énergie e de la part de toute particule adsorbée sur un site contigu (les interactions à plus longue distance sont négligées),
- 5) l'énergie de répulsion e est constante ($e < 0$).

Pour une adsorption non dissociative (ordre 1), ce modèle conduit à l'expression suivante pour l'énergie différentielle d'adsorption :

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{1}{2} z e \left[1 - \frac{1 - 2\theta}{(1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(e/RT))^{1/2}} \right]$$

où θ est la fraction de sites occupés = $(X)/(X)_S$,

z est le nombre de voisins contigus à un site d'adsorption,

ΔH_0 est l'énergie différentielle d'adsorption quand $\theta = 0$.

En admettant que l'énergie potentielle du complexe activé est indépendante de θ , on peut identifier les variations de Ed à celles de ΔH ; soit :

$$Ed = Ed_0 + \frac{1}{2} z e \left(1 - \frac{1 - 2\theta}{(1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(e/RT)))^{\frac{1}{2}}} \right)$$

Nous avons introduit cette loi de variation de Ed dans notre programme de calcul en supposant que chaque site est entouré de 4 voisins immédiats ($z = 4$) et que tous les sites sont initialement occupés ($(X)_0 = (X)_S$ soit $\theta_0 = 1$). Nous avons alors obtenu les courbes présentées sur les figures 85 et 86.

Pour de très faibles valeurs de e ($e/Ed_0 \approx 4\%$), on assiste à un dédoublement du pic de thermodésorption et, pour des valeurs de e légèrement supérieures, on obtient deux pics nettement séparés : l'écart atteint plusieurs centaines de degrés pour $e/Ed_0 = 10\%$, ce qui reste une valeur "raisonnable" de l'énergie de répulsion.

En fait, tout se passe comme s'il existait deux populations d'espèces correspondant respectivement à :

$$\begin{aligned} Ed &= Ed_0 + z e && \text{lorsque } \theta > 0,5 \\ Ed &= Ed_0 && \text{lorsque } \theta < 0,5 \end{aligned}$$

Il y a donc une brusque discontinuité de l'énergie d'activation de désorption pour $\theta = 0,5$. Lorsque la concentration initiale est faible ($\theta_0 < 0,5$), on ne trouvera que le pic "haute température" ; le pic "basse température" n'apparaissant que si $\theta_0 > 0,5$ (figure 87).

Un calcul similaire peut être développé dans le cas d'une adsorption dissociative ($n = 2$). Pour un réseau symétrique où chaque site possède 4 voisins, l'énergie d'activation de désorption se met sous la forme :

$$Ed = Ed_0 + e \left(1 - \frac{1 - 2\theta}{(1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(e/RT)))^{\frac{1}{2}}} \right)$$

On doit faire l'hypothèse supplémentaire que la formation du complexe activé précurseur de la désorption, ne peut avoir lieu que si deux particules sont adsorbées sur des sites voisins. La vitesse de désorption s'écrit alors :

$$V_d = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_{**}} e^{-E_d/RT} (X-X)$$

où Z_{**} est la fonction de partition d'une paire de sites occupés et $(X-X)$ est la concentration en particules adsorbées, prises 2 à 2.

En conservant les mêmes hypothèses, le calcul statistique permet d'obtenir :

$$(X-X) = (X)_S \left[\theta - \frac{2\theta(1-\theta)}{(1-4\theta(1-\theta)(1-\exp(-\epsilon/RT)))^{\frac{1}{2}} + 1} \right]$$

Pour les faibles taux de recouvrement ($\theta_0 \ll 0,5$), $(X-X)$ varie comme $(X)^2$ et on obtiendra effectivement des cinétiques du second ordre. Pour les forts taux de recouvrement, la probabilité pour qu'une particule ait un proche voisin est quasiment égale à 1 et $(X-X)$ varie comme (X) , ce qui conduit à une *cinétique apparente du premier ordre bien que l'adsorption soit dissociative*.

On pourrait considérer que ce modèle élaboré à partir de considérations statistiques ne constitue qu'une curiosité mathématique et qu'il ne traduit pas de véritables phénomènes physiques. Il a cependant été utilisé pour interpréter des résultats obtenus avec des monocristaux métalliques qui, en dépit d'une surface réputée parfaitement " propre " et homogène, laissent parfois apparaître deux pics de thermodésorption (95).

Bien qu'il ne puisse s'appliquer qu'à quelques cas très particuliers (et certainement pas aux résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire), il nous a paru intéressant de développer ce modèle car il illustre parfaitement la complexité d'interprétation des spectres de thermodésorption mais il montre également toute la puissance de cette technique. En effet, nous sommes ici dans un cas extrême où, *par hétérogénéité " auto - induite "*,

une seule espèce adsorbée restitue deux pics de thermodésorption. L'existence même de ces 2 pics révèle que, par le jeu des interactions latérales, on a en fait deux populations de particules adsorbées sur la surface. Dans l'état initial ($\theta_0 = 1$), toutes les particules adsorbées sont rigoureusement identiques et indiscernables (quelle que soit la technique utilisée) mais la désorption (ou la consommation par réaction catalytique) d'une partie de ces particules confère aux particules restantes une stabilité plus grande et donc très probablement des propriétés et une réactivité différentes.

B) $K_d = f(\theta)$

Dans tout ce qui précède, le facteur de fréquence a toujours été supposé conserver une valeur constante pendant tout le processus de désorption. Si l'on reprend l'expression théorique de K_d :

$$K_d = \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^*/R)$$

on s'aperçoit tout d'abord que K_d est fonction de la température par le terme kT/h . Pour un spectre réalisé entre 273 et 1273°K, le facteur K_d sera donc multiplié environ par 4. Comme nous l'avons vu au début de cette annexe avec les courbes 70 ou 74, une telle variation de K_d n'est pas suffisante pour apporter de profondes modifications au spectre de thermodésorption et elle peut raisonnablement être négligée.

Par contre, la mobilité des particules adsorbées est fonction de la température et du degré de recouvrement de la surface. Ainsi, les déplacements de site en site seront favorisés par une élévation de la température (104) et par une diminution du taux d'occupation des sites (108). Tous ces phénomènes vont se traduire par une augmentation du terme entropique et on peut imaginer des lois de variation de ΔS^* avec θ calquées sur les modèles développés pour $E_d(\theta)$. Ces deux termes apparaissant sous forme exponentielle dans l'expression de la vitesse de désorption, les variations de ΔS^* avec θ vont induire sur le pic de thermodésorption, des modifications tout à fait analogues à celles observées précédemment avec E_d et nous n'avons pas jugé utile de poursuivre plus avant cette étude.

III - CONCLUSIONS

La modélisation et la simulation sur miniordinateur des courbes de thermodésorption s'avèrent une approche théorique très intéressante. Elles permettent de visualiser immédiatement l'influence de tel ou tel paramètre sur la forme et la position du pic de thermodésorption. Ainsi on ne perd jamais de vue la " réalité expérimentale " et on peut tout de suite juger si les modifications prévues par la théorie seront suffisamment importantes pour que l'on puisse espérer les mettre en évidence.

Toutefois, l'avantage essentiel d'un tel programme d'intégration pas à pas est d'offrir la possibilité d'introduire à volonté des lois de variation de l'énergie d'activation (ou du facteur de fréquence) avec le degré de recouvrement de la surface. Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'un tel phénomène modifie considérablement le profil d'un pic de thermodésorption et ils nous incitent à observer la plus grande prudence en ce qui concerne la détermination des paramètres cinétiques (K_d , E_d , n) à partir d'un spectre expérimental. En effet, compte tenu des courbes que nous avons représentées ici, il devient extrêmement difficile d'établir une corrélation simple entre la forme du pic et les paramètres cinétiques. Dans tous les cas, il nous semble absolument exclu de prétendre à un tel calcul à partir d'un seul et unique spectre expérimental (109).

Signalons enfin qu'il existe d'autres phénomènes " parasites " susceptibles d'apporter des déformations du pic de thermodésorption tels que :

- d'éventuels phénomènes de réadsorption (110,112),
- l'évacuation des molécules désorbées liée aux problèmes de diffusion en phase gazeuse et de vitesse de pompage (113,114),
- la texture et porosité des échantillons (115,116).

En conséquence, si la thermodésorption nous apparaît comme une technique extrêmement précieuse pour dénombrer les différentes espèces adsorbées, suivre leur cinétique d'adsorption, déterminer leurs conditions d'existence, ... , par contre nous resterons très prudents quant à l'exploitation des spectres pour en déduire les paramètres cinétiques gouvernant la désorption.

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

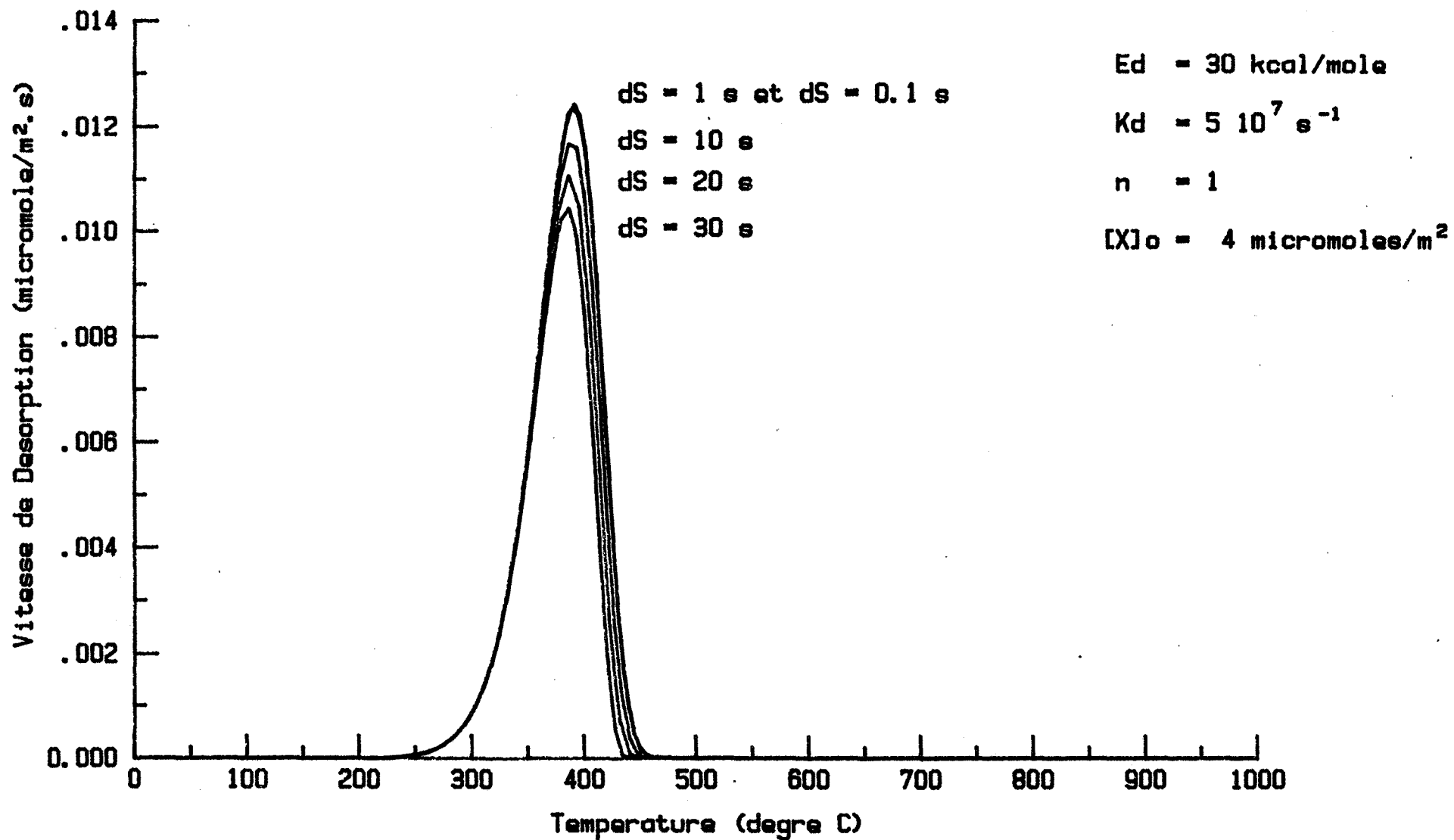


FIGURE 66

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

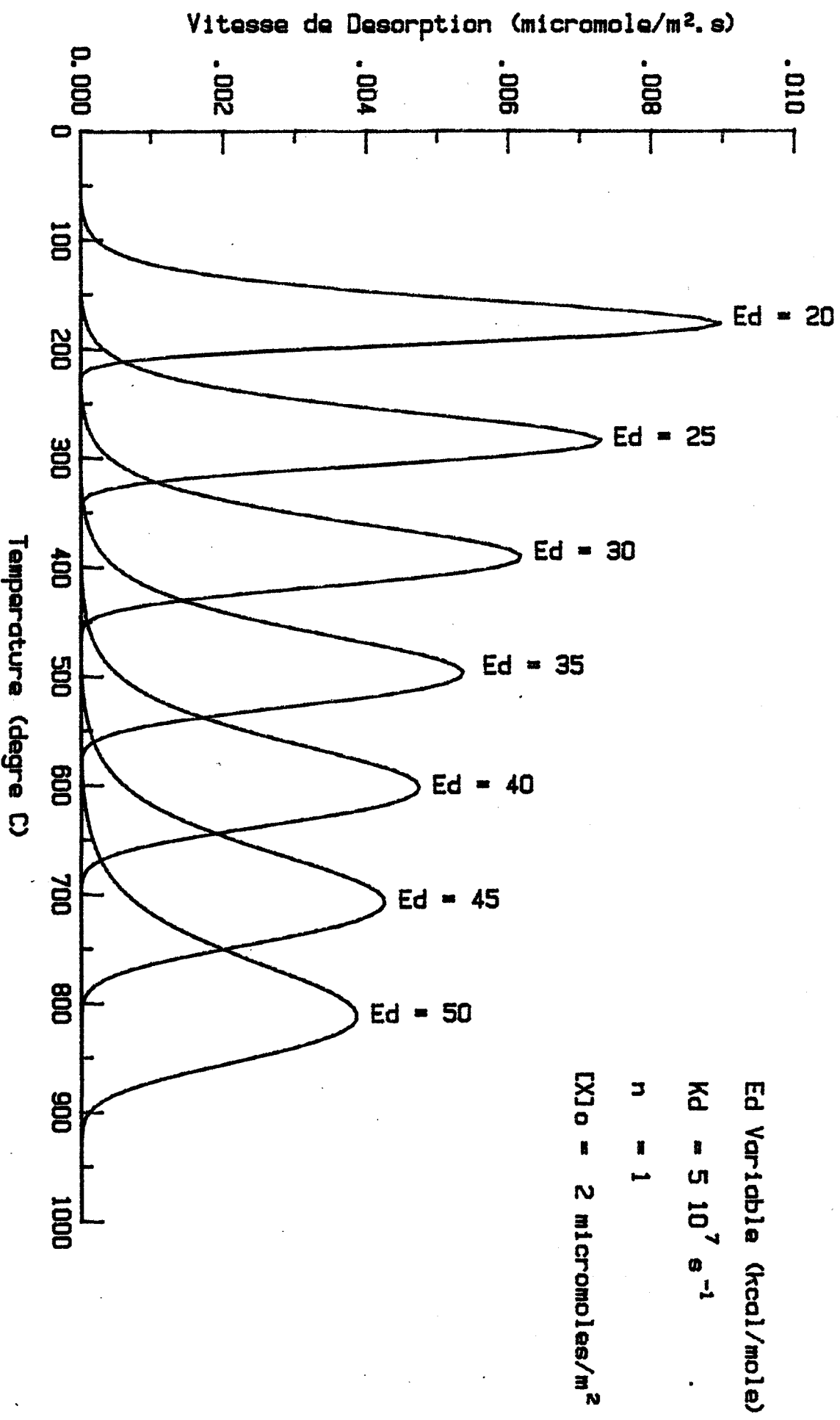


FIGURE 67

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

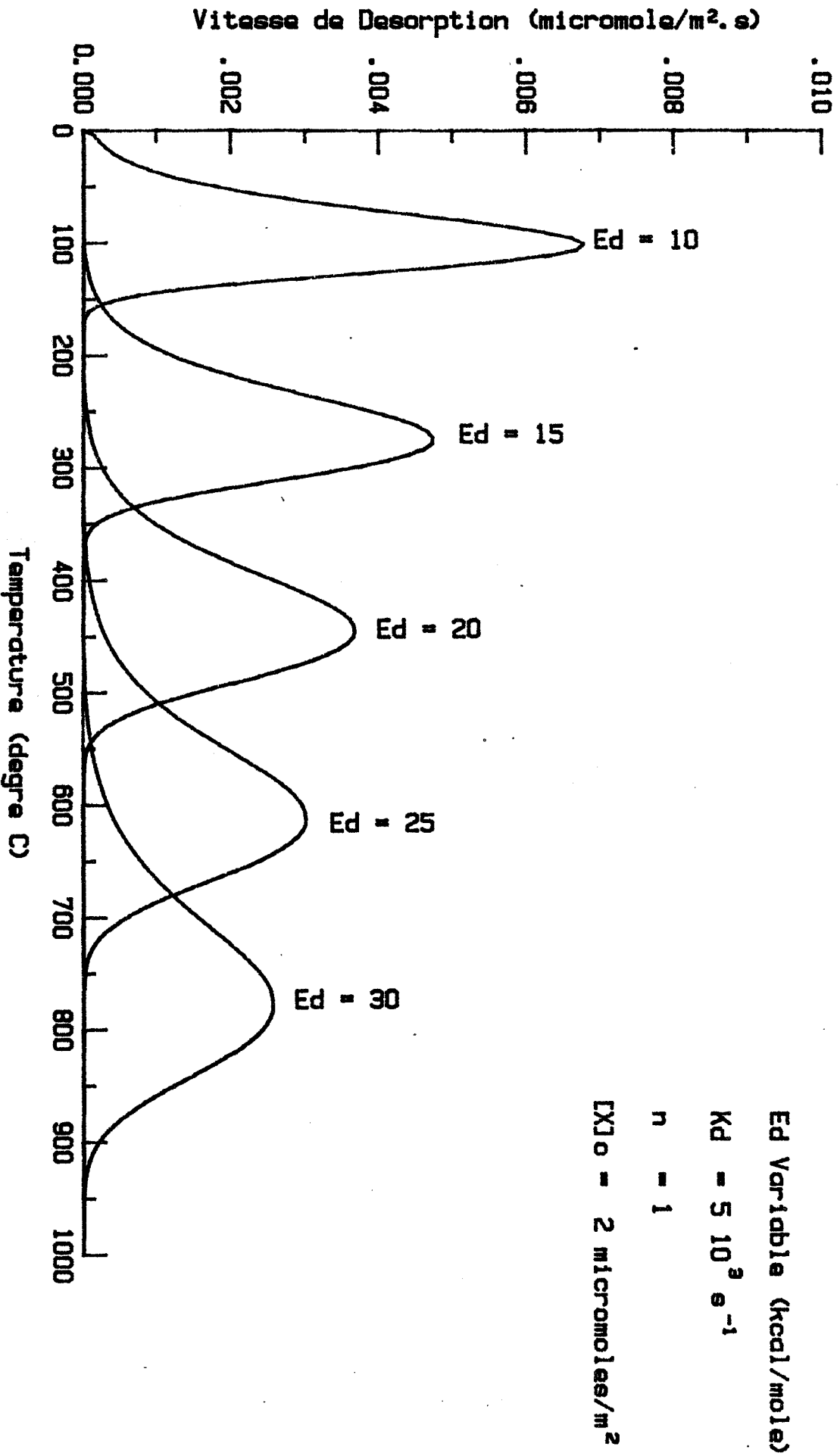


FIGURE 68

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

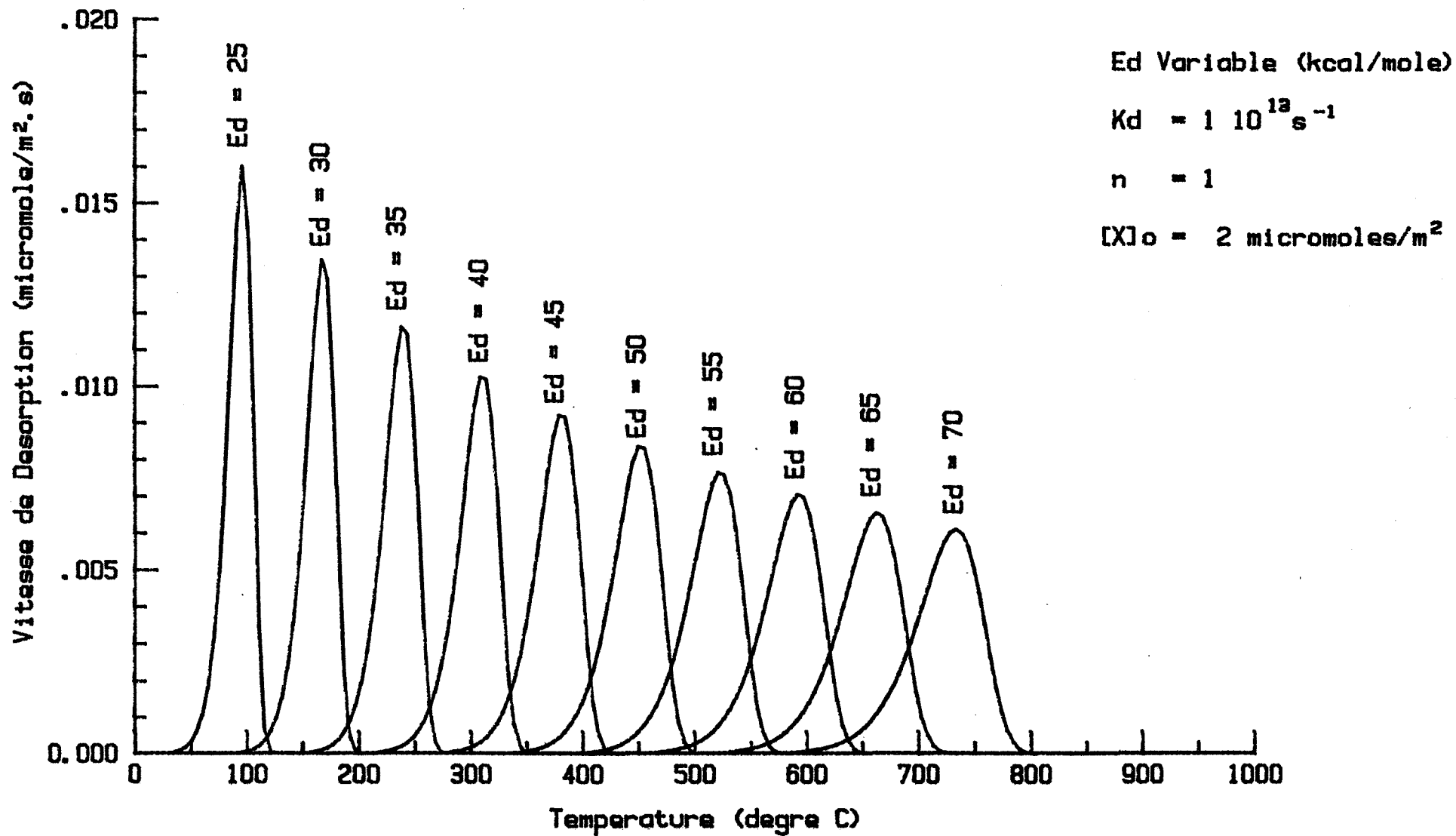


FIGURE 69

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

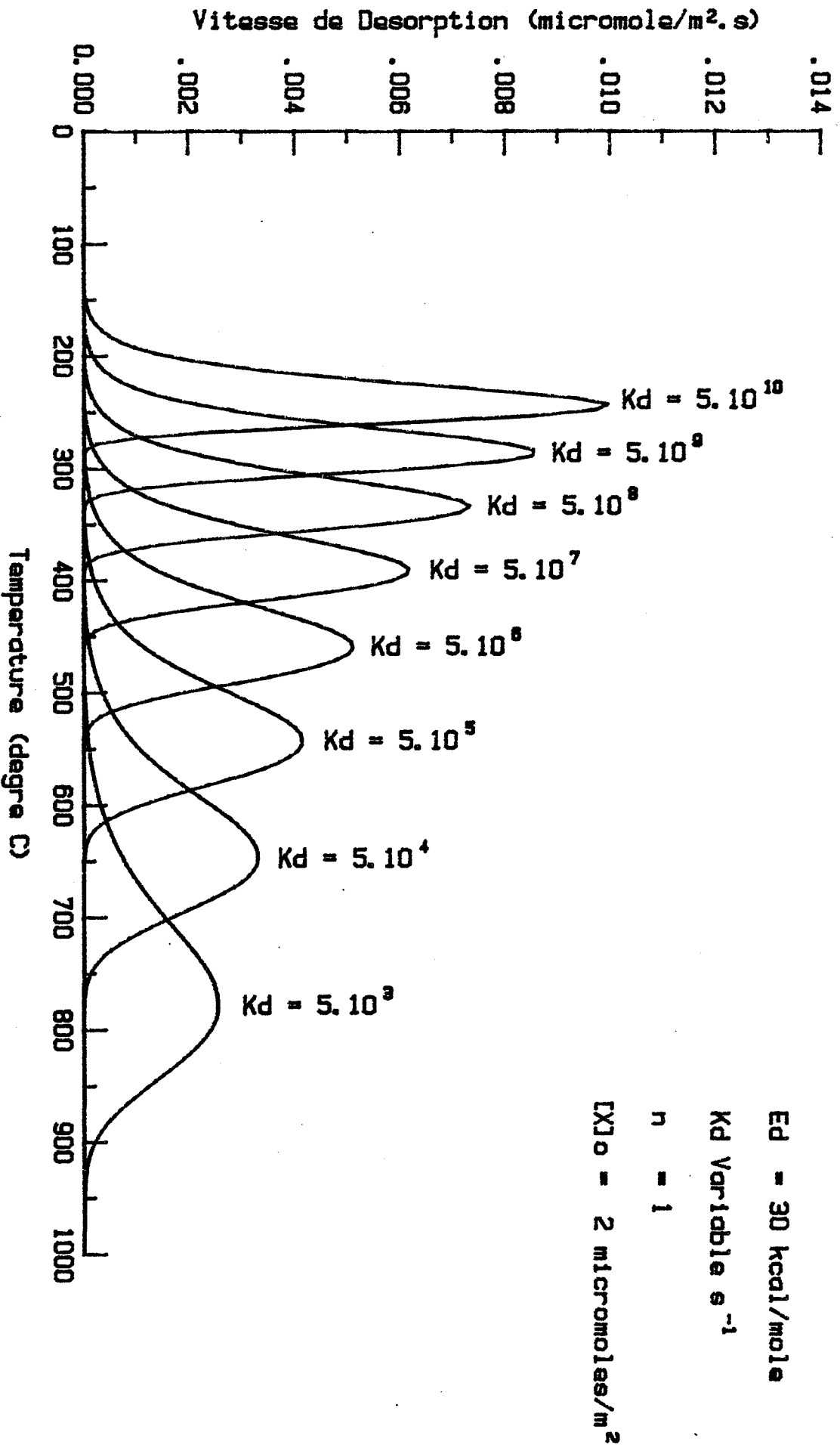


FIGURE 70

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

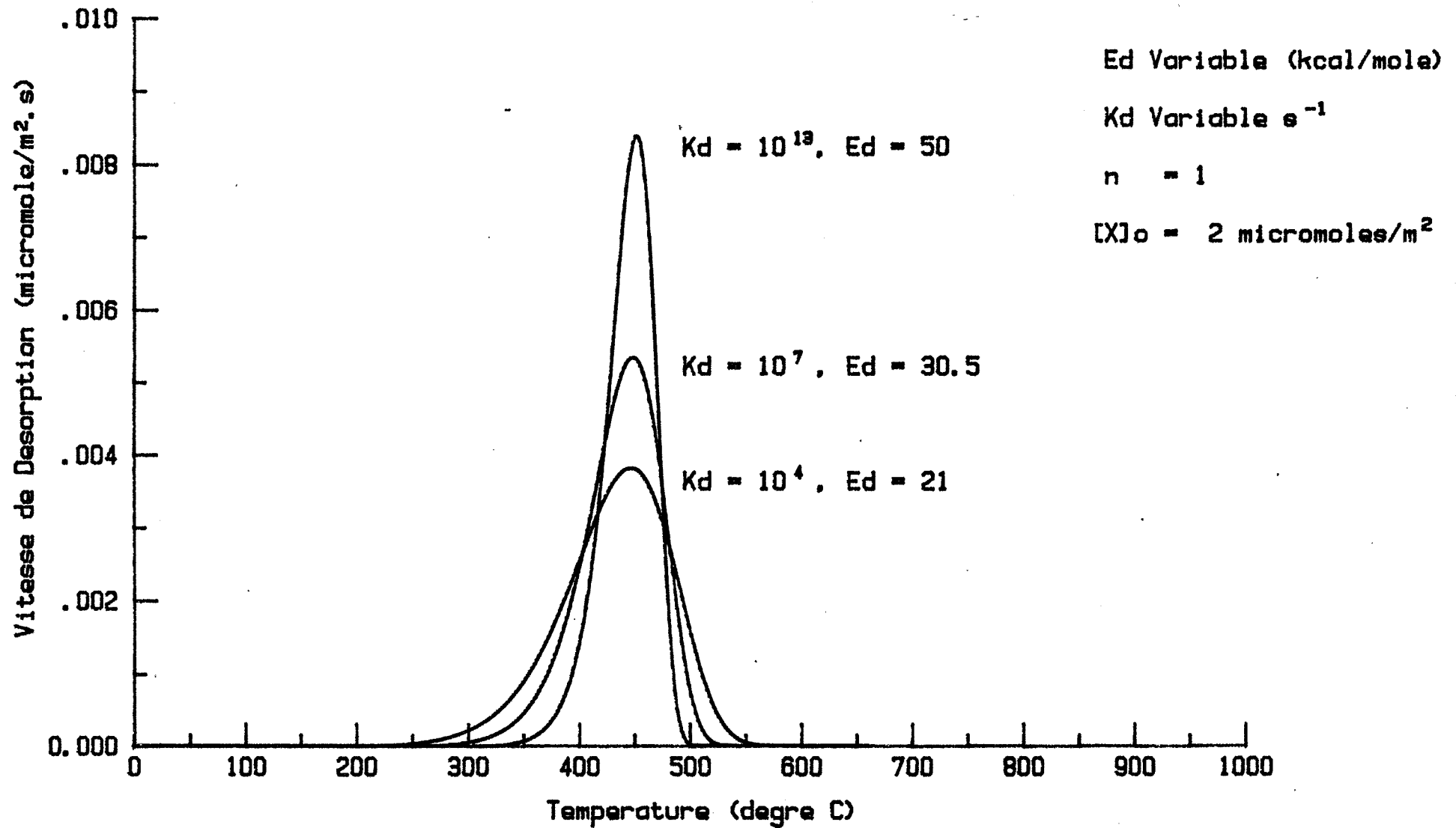


FIGURE 71

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

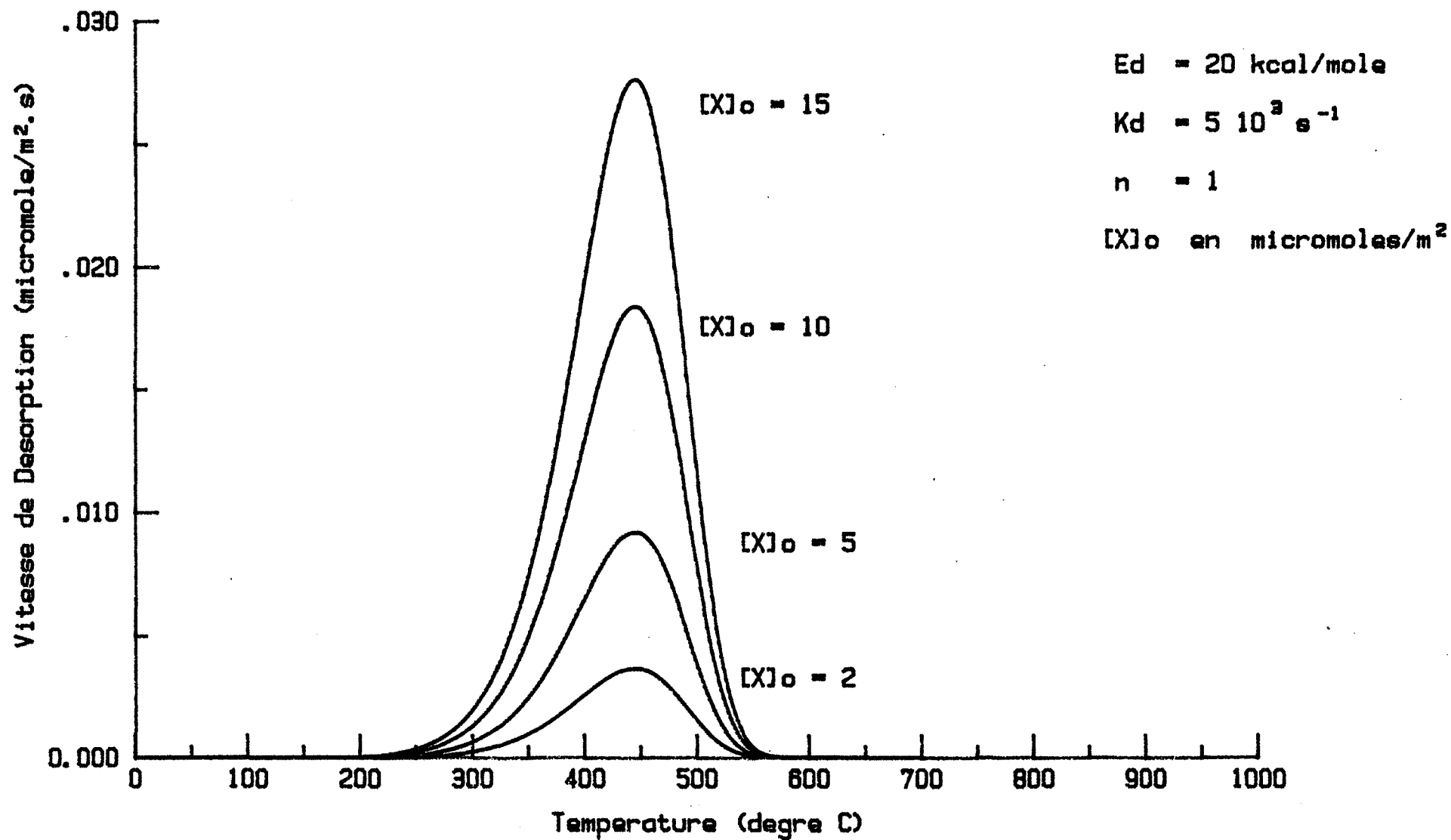


FIGURE 72

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

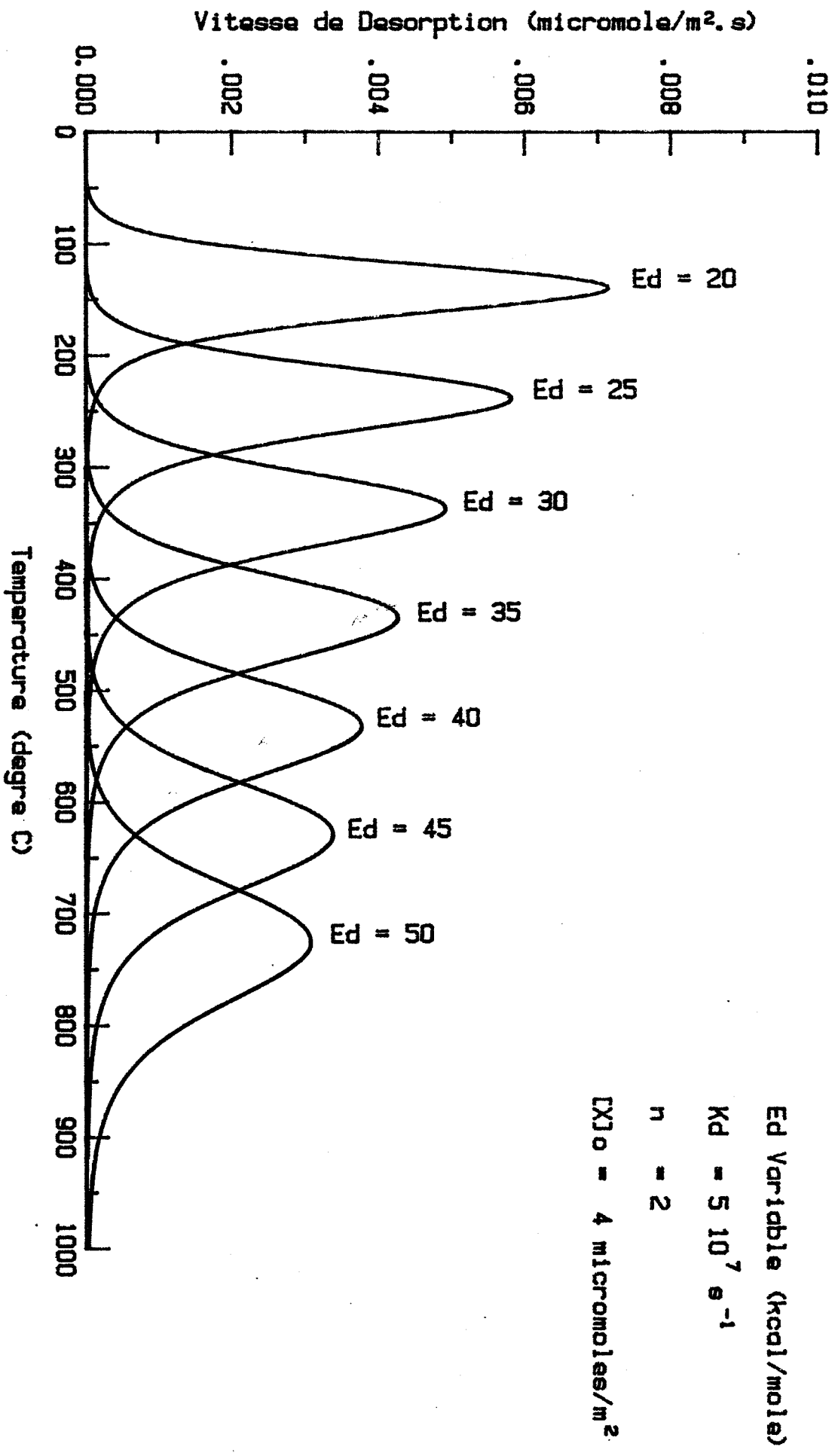


FIGURE 73

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

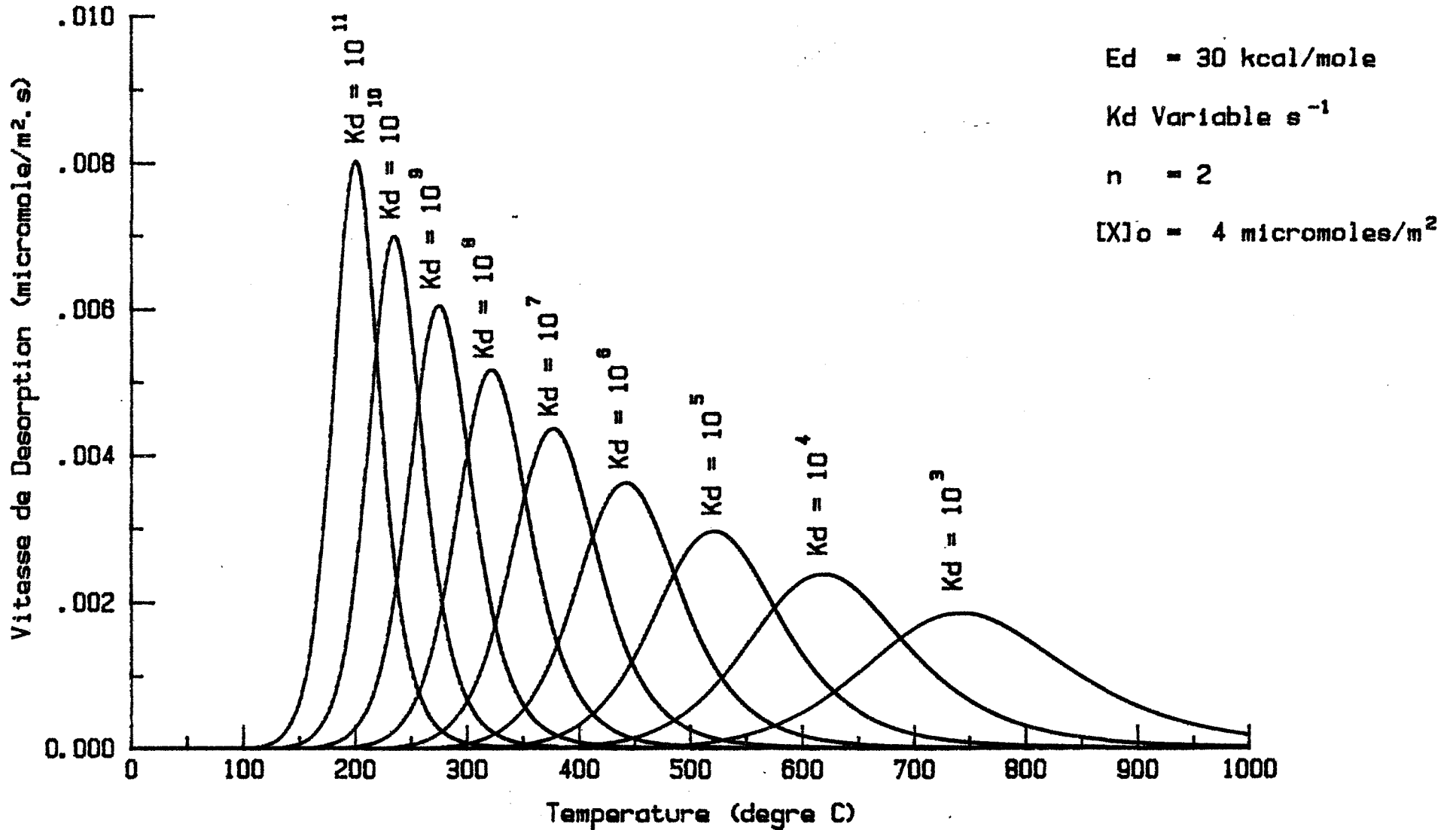


FIGURE 74

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

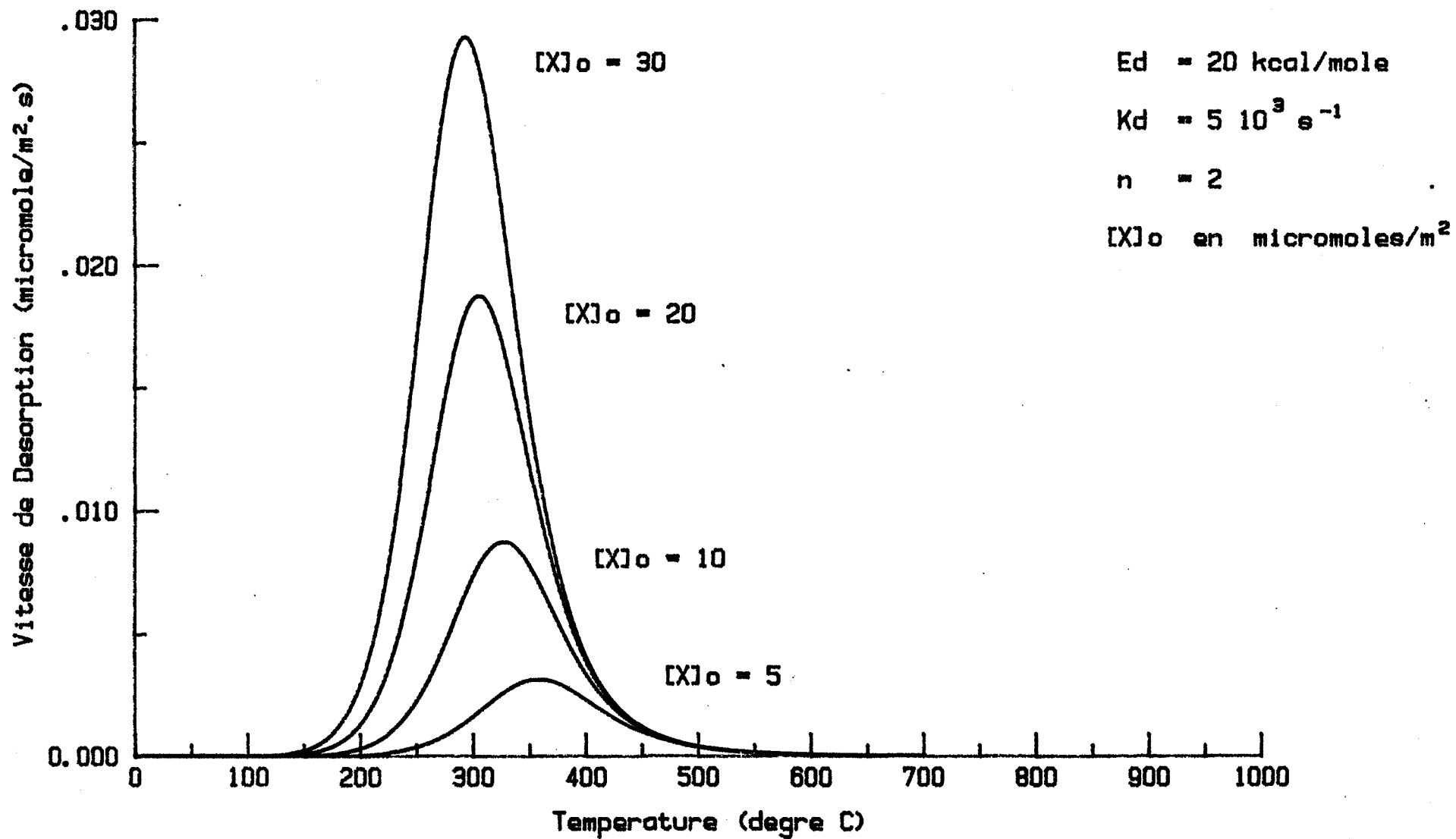


FIGURE 75

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

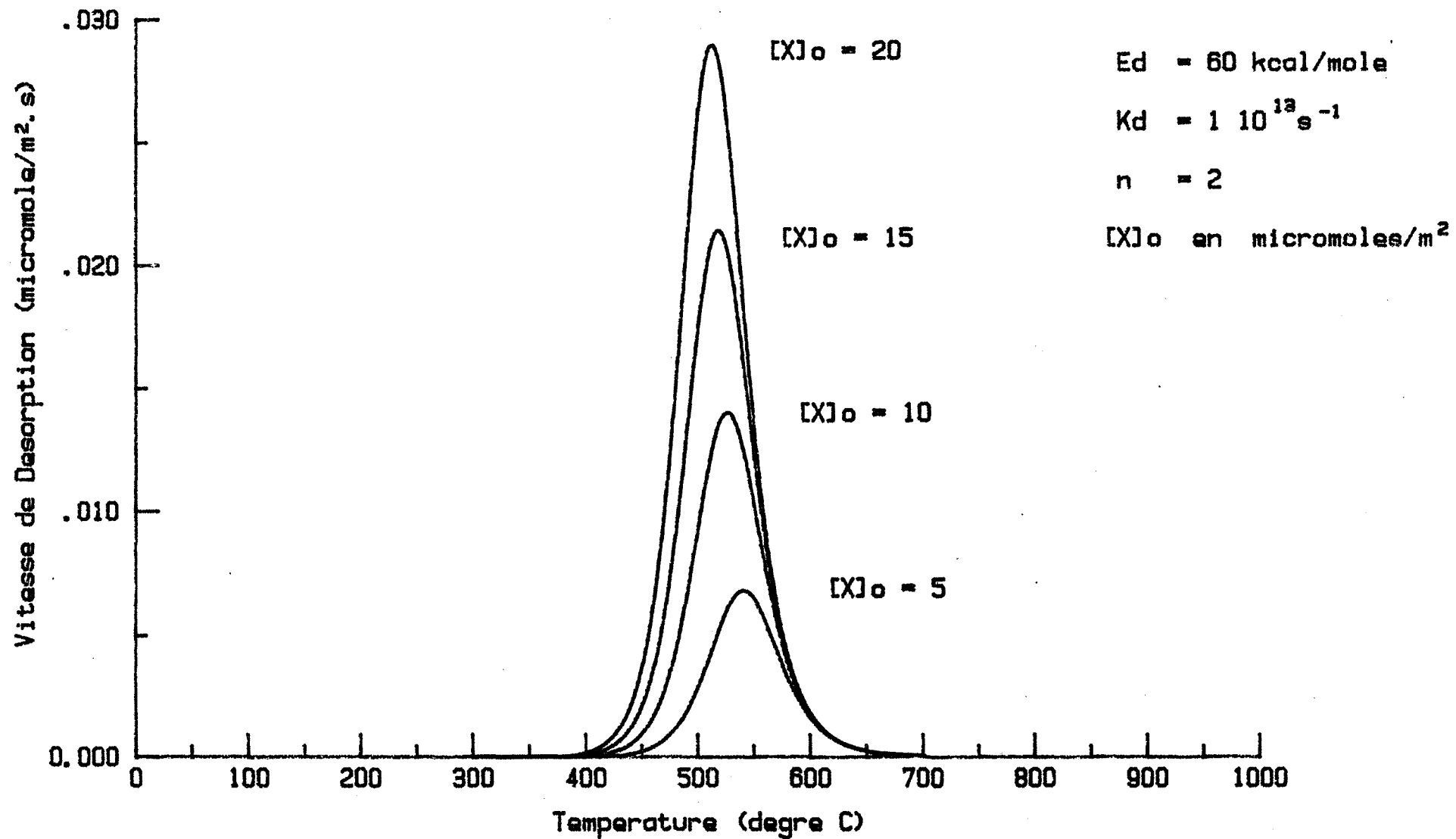


FIGURE 76

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

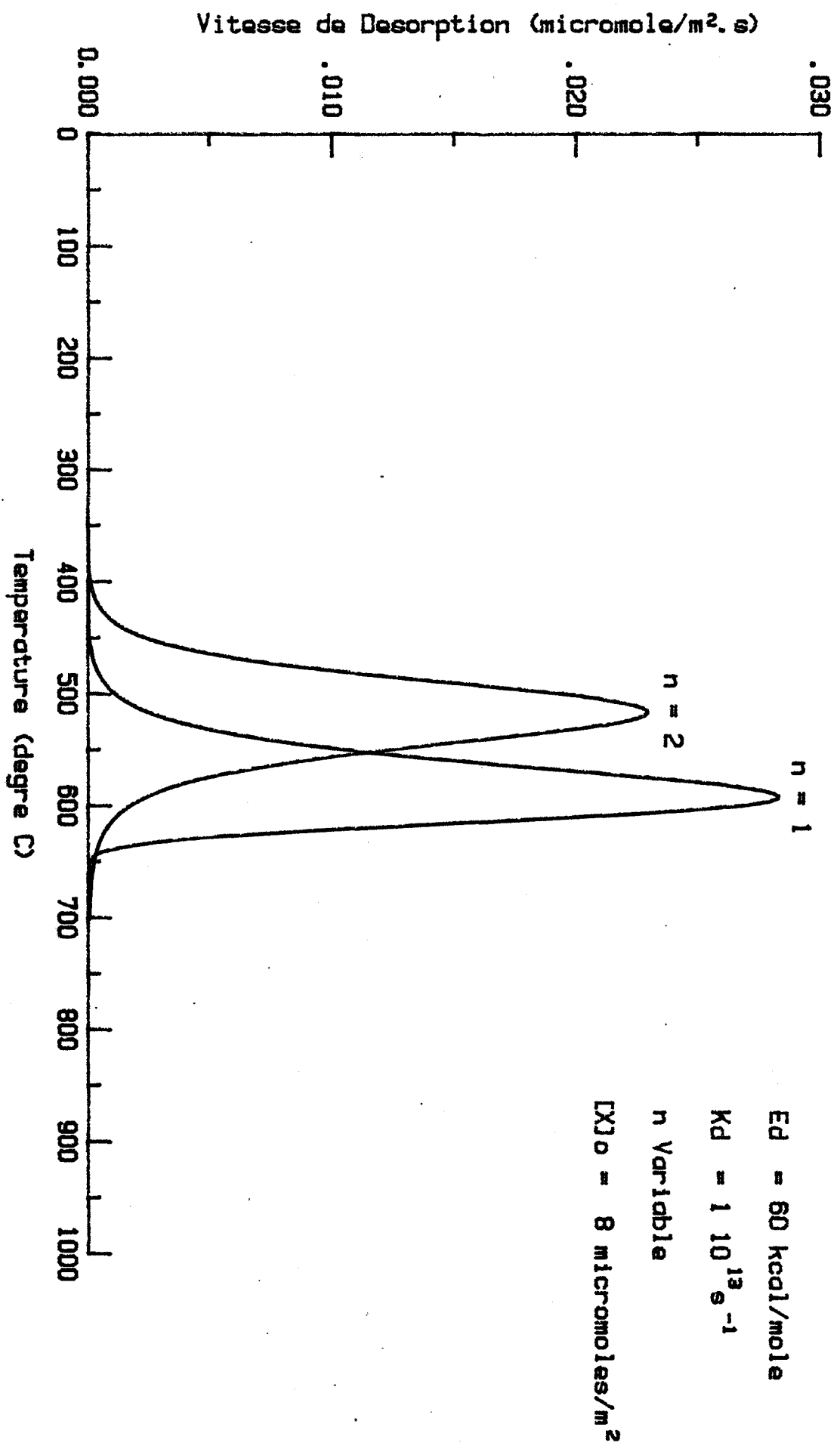


FIGURE 77

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

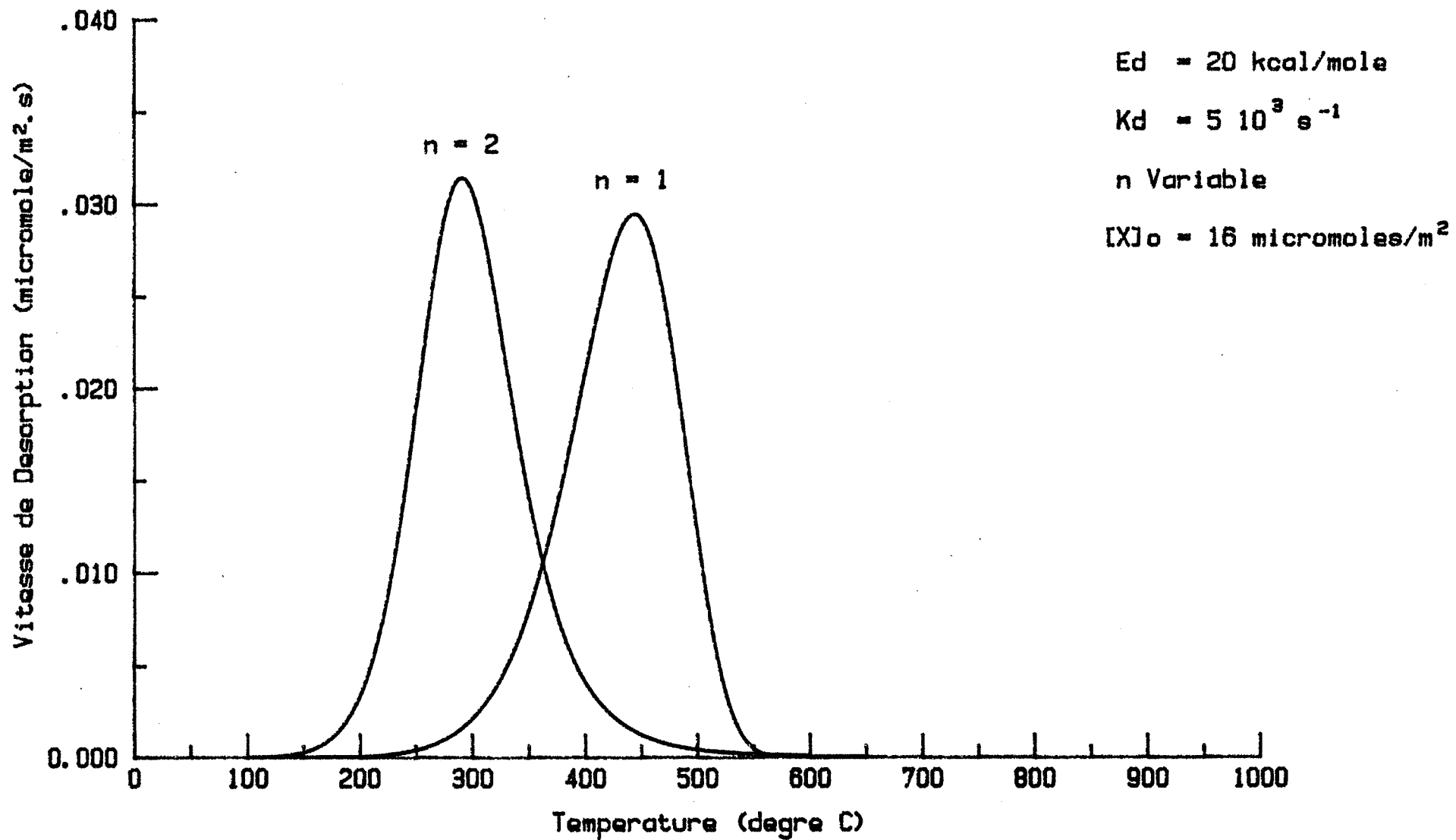


FIGURE 78

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

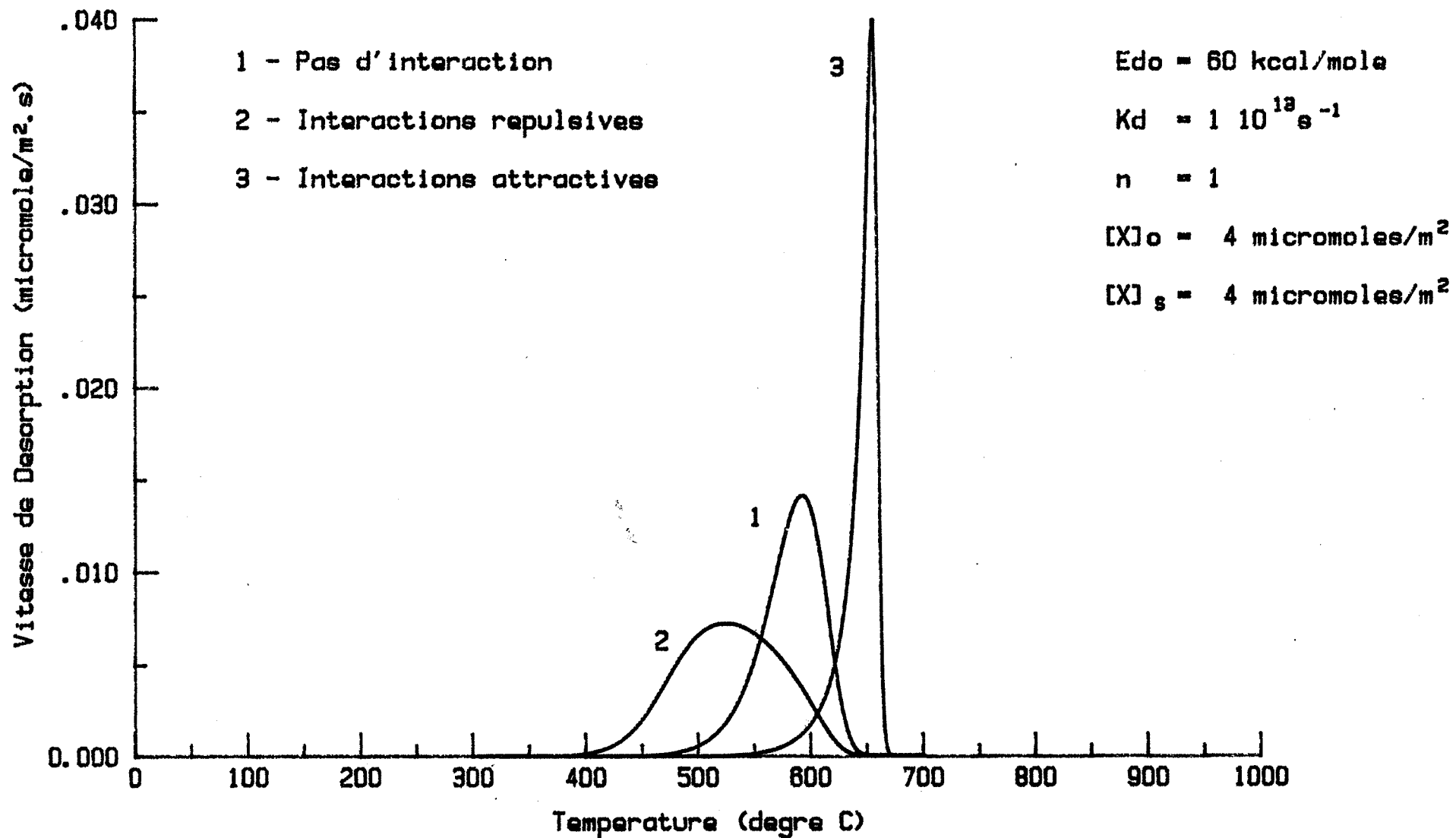


FIGURE 79

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

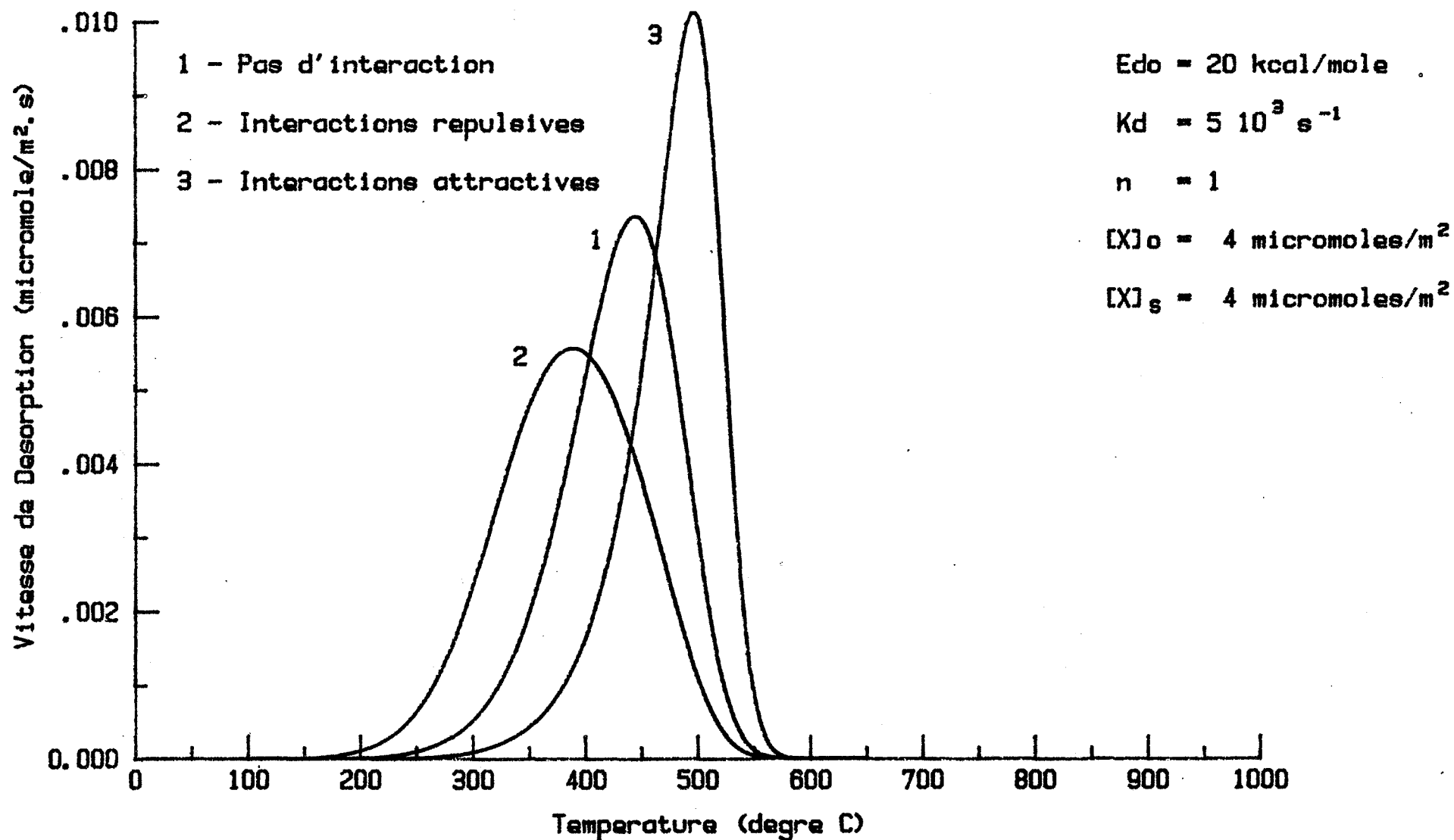


FIGURE 80

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

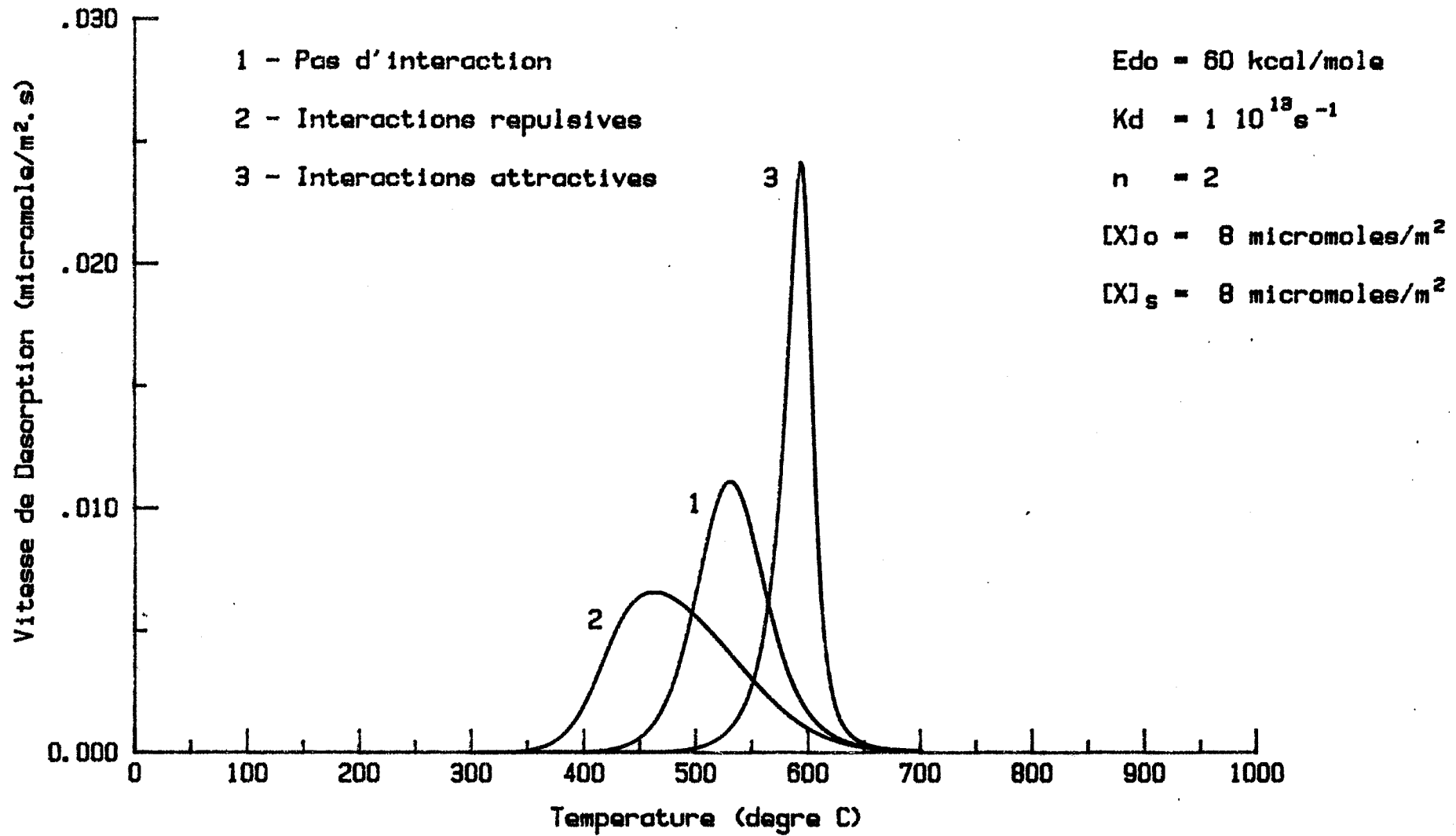


FIGURE 81

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

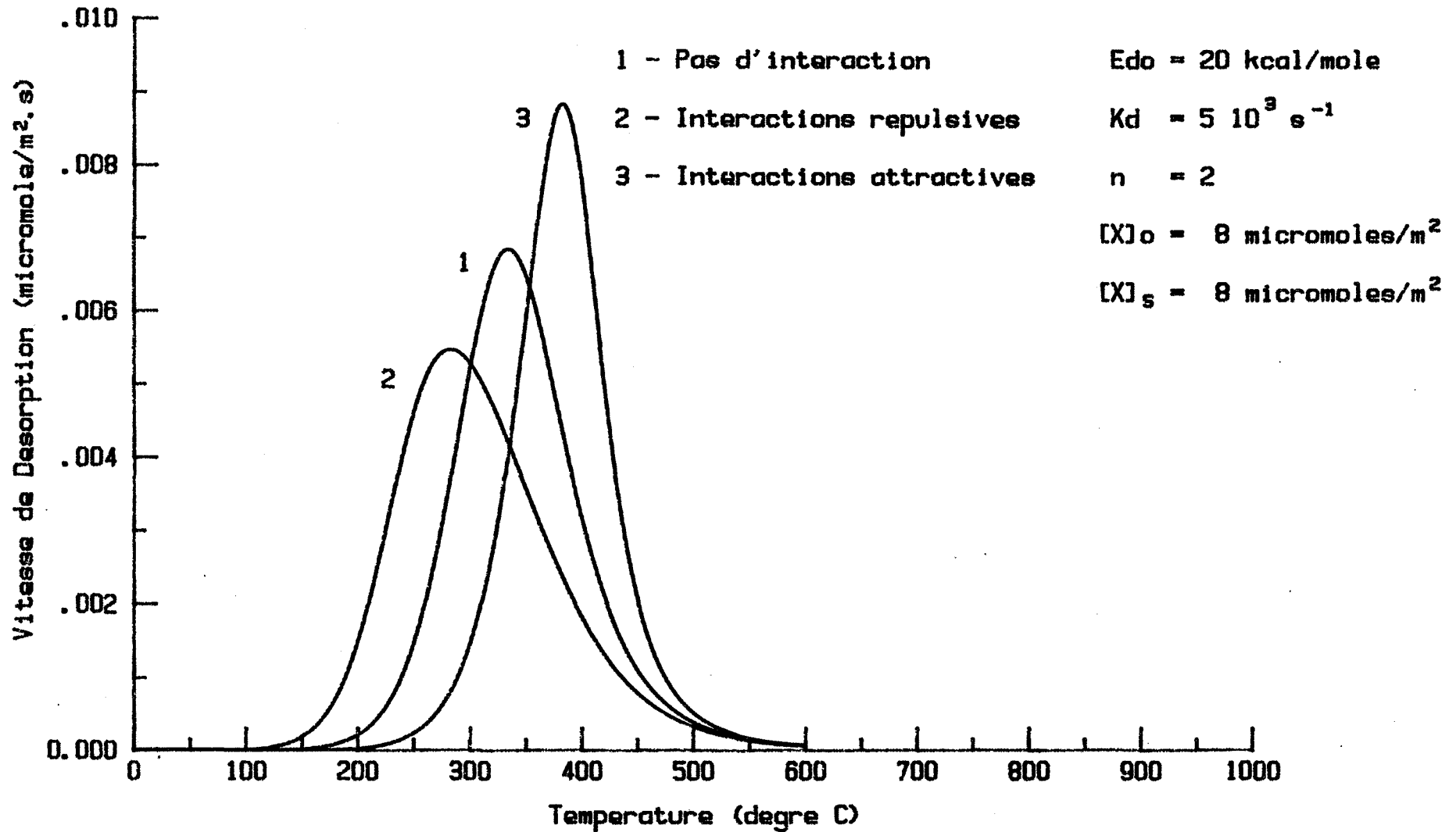


FIGURE 82

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

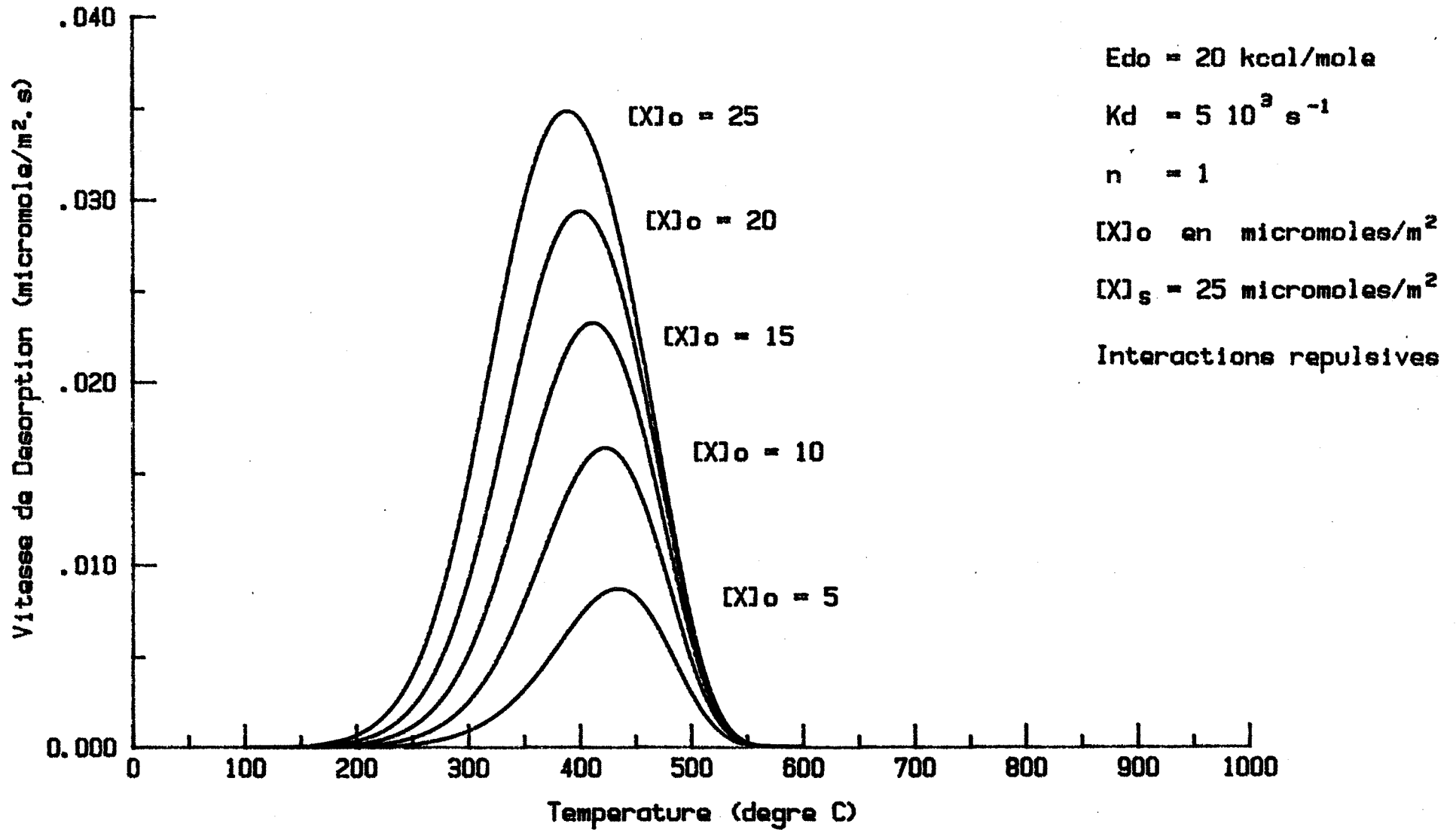


FIGURE 83

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

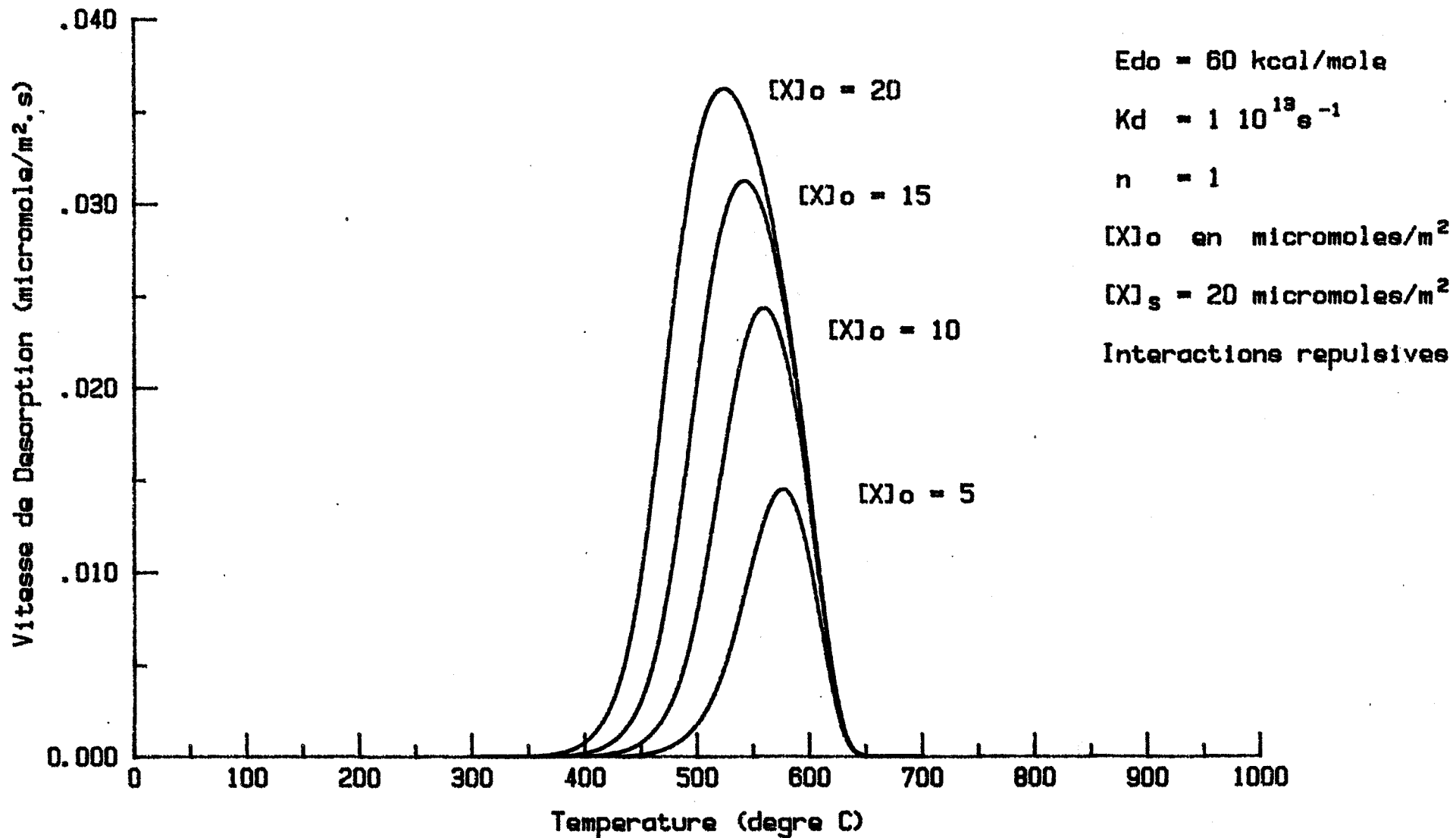


FIGURE 84

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

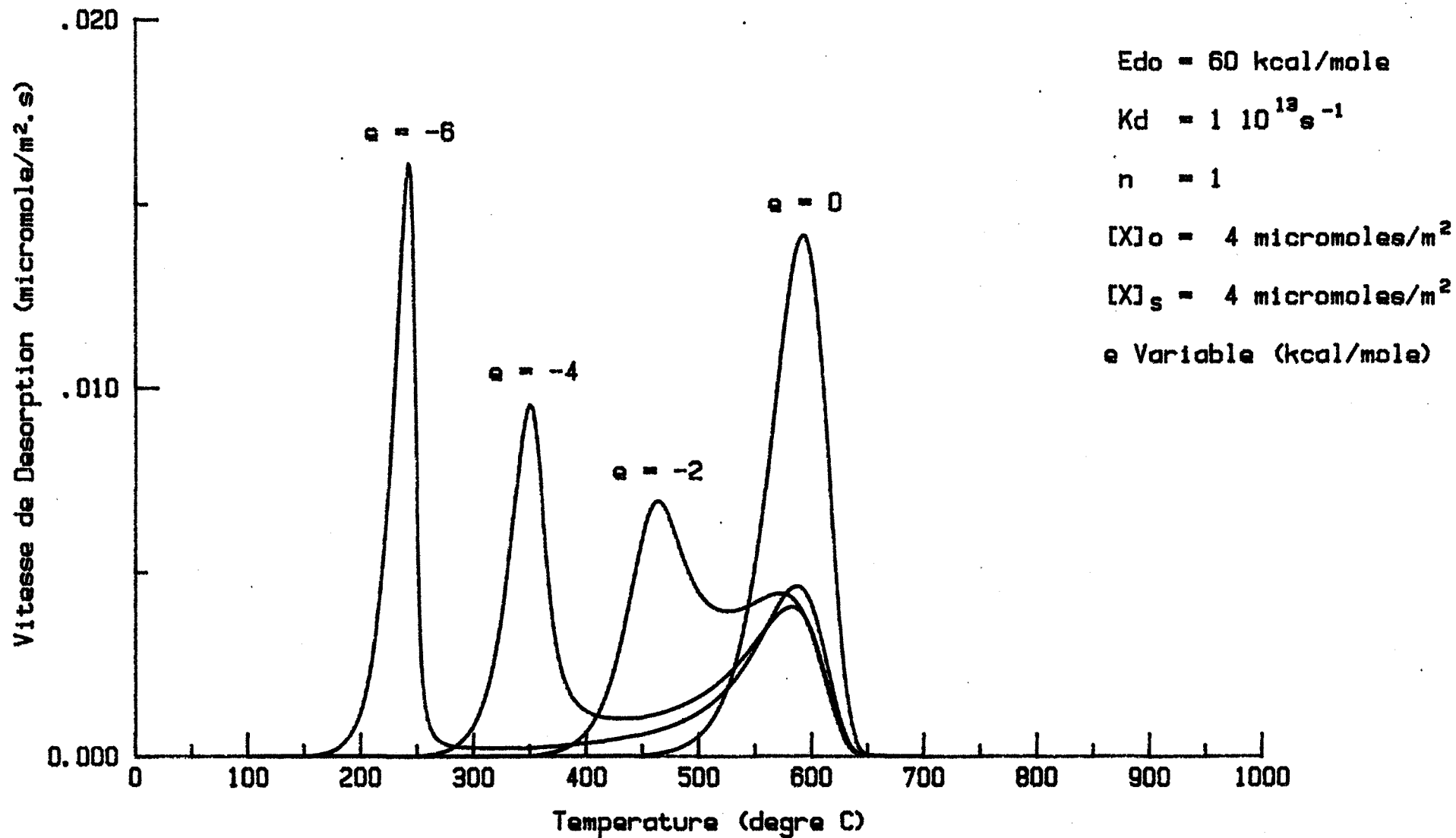


FIGURE 85

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

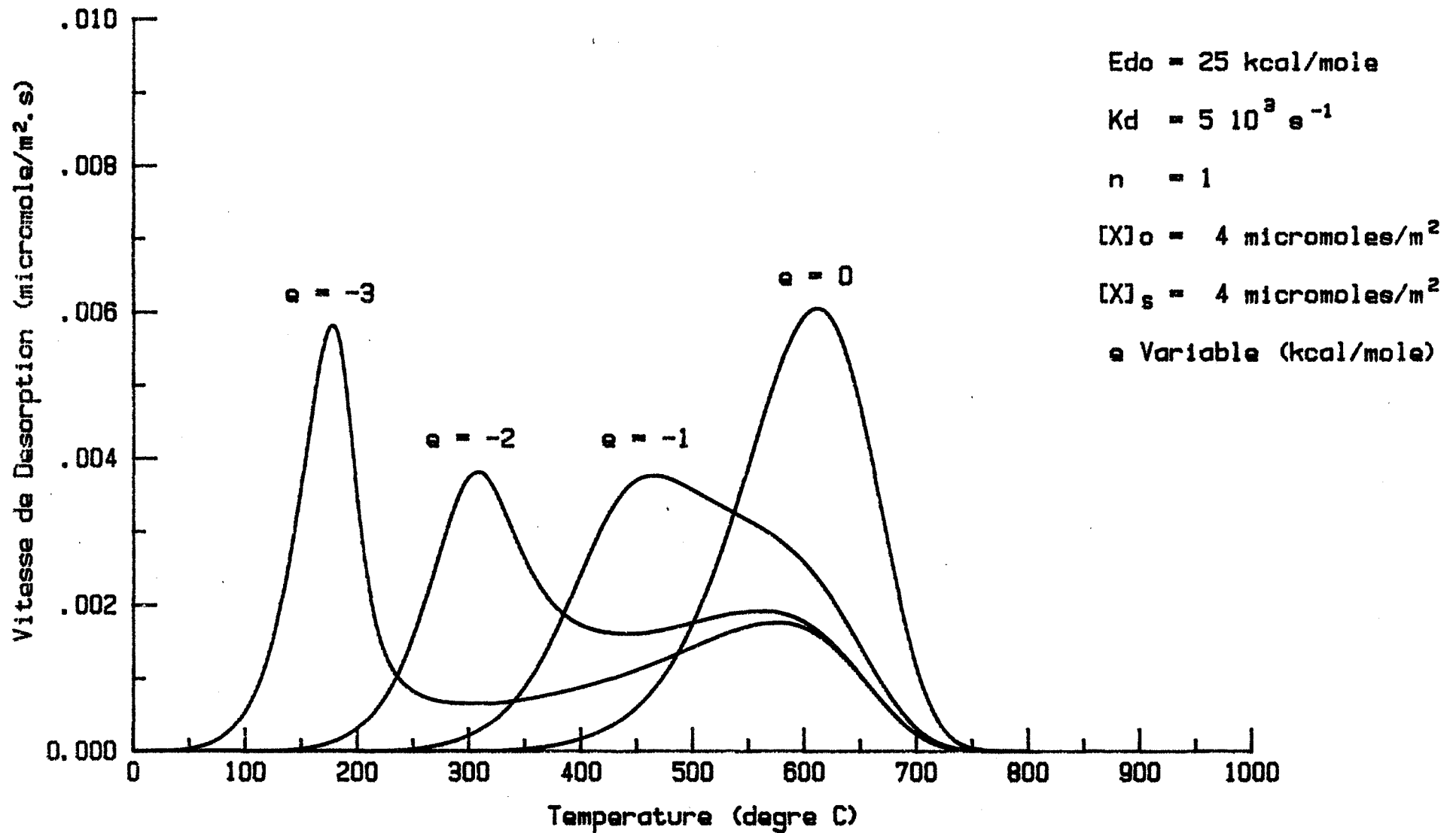


FIGURE 86

SIMULATION DE PICS DE THERMODESORPTION

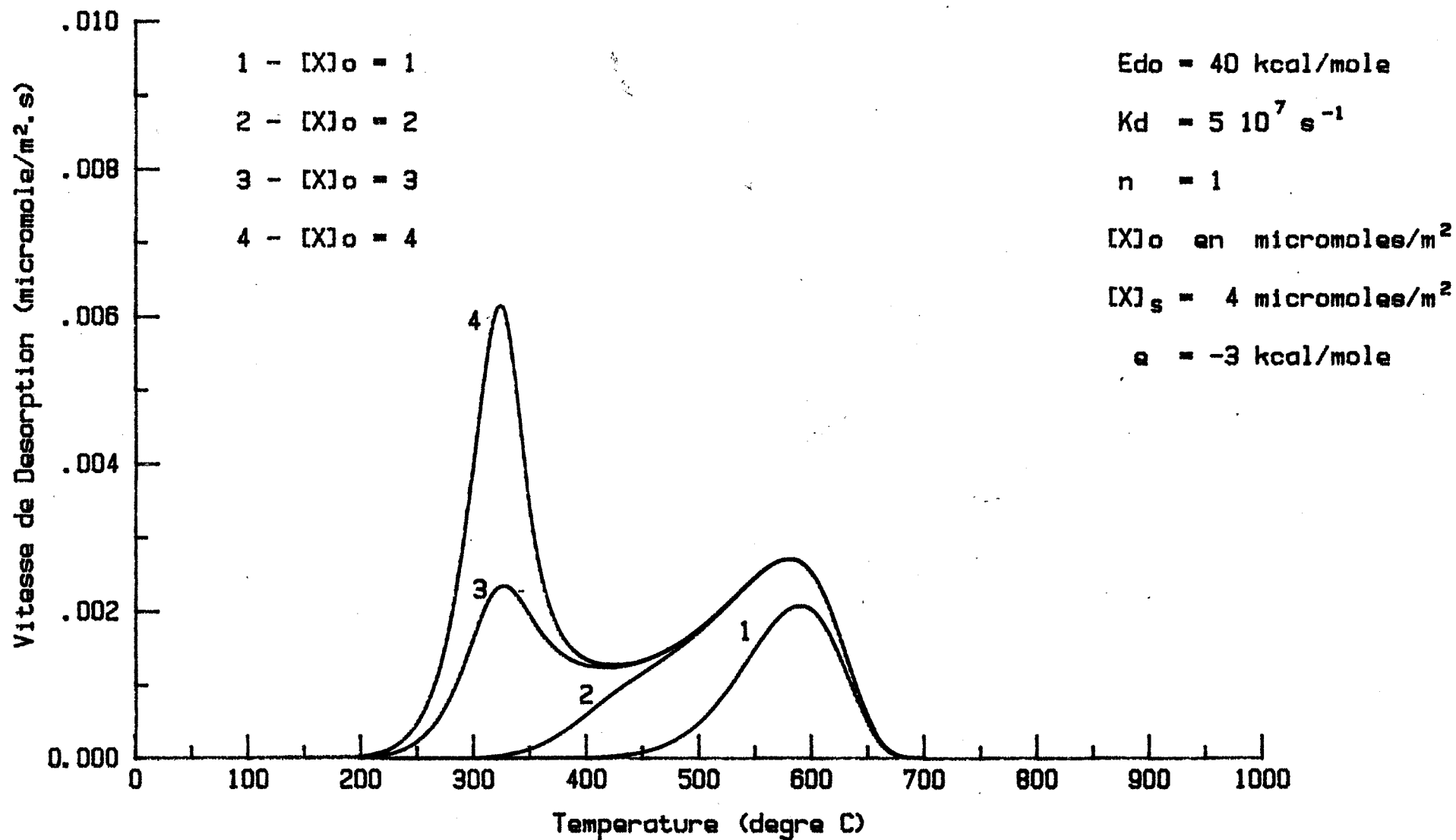
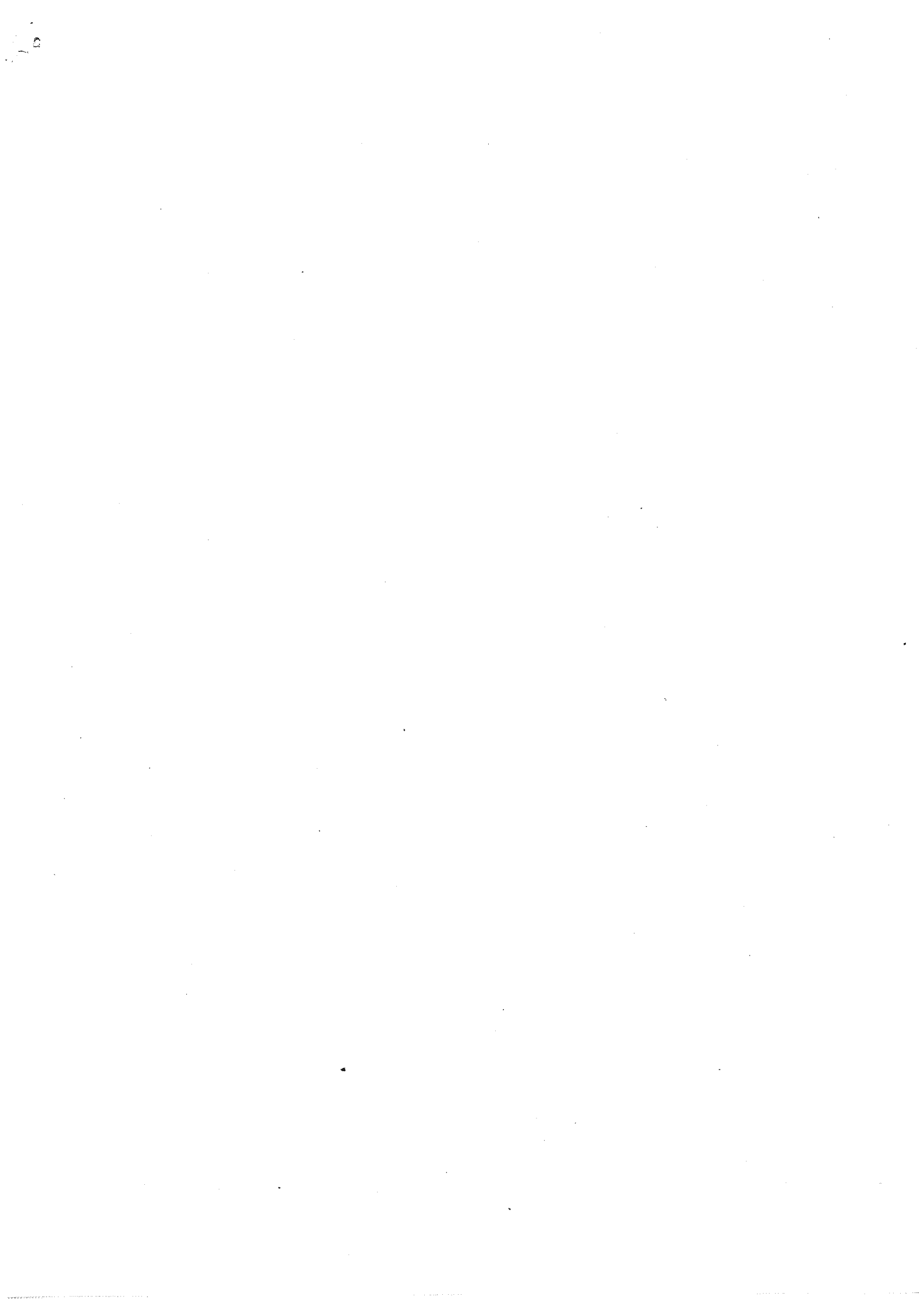


FIGURE 87



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. Lalauze, J. Meunier, J.M. Reymond, M. Soustelle,
Brevet "Dispositif de détection de gaz" n° 78.28.711 (1978)
- 2 - J. Meunier,
Thèse d'Etat, Grenoble (1979)
- 3 - R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle,
Solid State Ionics 12 (1984) 52
- 4 - T. Wolkenstein,
Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-conducteurs,
Masson, Paris (1961)
- 5 - T. Wolkenstein,
Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs, MIR (1977)
- 6 - P. Aigrain, C. Dugas,
Z. Elektrochemie 56(4) (1952) 363
- 7 - P.B. Weisz,
J. Chem. Phys. 21 (1953) 153
- 8 - K. Hauffe, H.J. Engell,
Z. Elektrochemie 56 (1952) 366
- 9 - J.P. Couput,
Thèse Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne (1982)
- 10 - N.B. Wong, J.H. Lunsford,
J. Chem. Phys. 56(6) (1972) 2664
- 11 - V.S. Tkalich, A.A. Lisachenko, A.O. Klimovskii,
React. Kinet. Catal. Lett. 20(3-4) (1982) 317
- 12 - M. Guelton, M. Rigole, J.P. Bonnelle, J.P. Beaufiles,
J. Chim. Phys. 72(11-12) (1975) 1279
- 13 - E.A. Flood,
The Solid-Gas Interface, New-York (1967)
- 14 - A.W. Adamson,
Physical Chemistry of Surfaces, New-York (1967)

- 15 - A. Clark,
The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, Londres (1970)
- 16 - S.R. Morrison,
Catal : Sci. Technol. 3 (1982) 199
- 17 - H.P. Boehm,
Disc. Faraday Soc., Surface Chemistry of Oxides 2 (1971) 264
- 18 - V.B. Kazanskii,
Sov. Sci. Rev., Sect. B 1 (1979) 69
- 19 - Y. Moro-Oka, Y. Takita,
Catalysis 2 (1973) 1025
- 20 - R.W. Glass, R.A. Ross,
J. Phys. Chem. 77(21) (1973) 2576
- 21 - N. Giordano, M. Meazza, A. Castellan. J.C.J. Bart, V. Regaini,
J. Catal. 50 (1977) 342
- 22 - M.B. Ward, M.J. Lin, J.H. Lunsford,
J. Catal. 50 (1977) 306
- 23 - A.A. Davydov, M.P. Konareva, V.F. Anufrienko, N.G. Maksimov,
Kinet. Katal. 14 (1973) 1519
- 24 - A.A. Tsydanenko, T.A. Rodionova, V.H. Filimonov,
React. Kinet. Catal. Lett. 11 (1979) 113
- 25 - E.R.S. Winter,
J. Catal. 6 (1966) 35
- 26 - P.C. Gravelle, S.J. Teichner,
J. Chim. Phys. 61(1) (1964) 527
- 27 - A. Bielański, J. Haber,
Catal. Rev. 19(1) (1979) 1
- 28 - M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira, T. Seiyama,
J. Phys. Chem. 80(18) (1976) 1989
- 29 - M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamazoe, T. Seiyama,
J. Phys. Chem. 82(24) (1978) 2564
- 30 - J.H. Lunsford,
Adv. Catal. 22 (1972) 265
- 31 - K. Tatsumi, M. Shiotani, J.H. Freed,
J. Phys. Chem. 87 (1983) 3425
- 32 - P.A. Kilty, N.C. Rol, W.M.H. Sachtler,
Catalysis 2 (1973) 929
- 33 - C. Hauser,
Helv. Phys. Acta 45 (1972) 593

- 34 - K.I. Tanaka, G. Blyholder,
J. Phys. Chem. 76(22) (1972) 3184
- 35 - J.H.C. Van Hoff,
J. Catal. 11(3) (1968) 277
- 36 - M. Setaka, K.M. Sancier, T. Kwan,
J. Catal. 16 (1970) 44
- 37 - N.B. Wong, Y.B. Taarit, J.H. Lunsford,
J. Chem. Phys. 60(5) (1974) 2148
- 38 - V. Indovina, D. Cordischi,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 78 (1982) 1705
- 39 - S. Yoshida, T. Matsuzaki, S. Ishida, K. Tarama,
Catalysis 2 (1973) 1049
- 40 - S. Abdo, R.F. Howe, W.K. Hall,
J. Phys. Chem. 82(8) (1978) 969
- 41 - S. Bourasseau, J.R. Martin, F. Juillet, S.J. Teichner,
J. Chim. Phys. 70(10) (1973) 1467 et 1472
J. Chim. Phys. 71(2) (1974) 122
J. Chim. Phys. 71(7) (1974) 1017 et 1025
- 42 - G.K. Boreskov,
Catal : Sci. Technol. 3 (1982) 39
- 43 - M. Che, A.J. Tench,
Adv. Catal. 31 (1982) 77
- 44 - A. Bielański, M. Najbar,
J. Catal. 25 (1972) 398
- 45 - K.I. Aika, J.H. Lunsford,
J. Phys. Chem. 81(14) (1977) 1393
J. Phys. Chem. 82(16) (1978) 1794
- 46 - M.C.R. Symons,
J. Phys. Chem. 76(21) (1972) 3095
- 47 - Y. Takita, M. Iwamoto, J.H. Lunsford,
J. Phys. Chem. 84 (1980) 1710
- 48 - H. Courbon, M. Formenti, P. Pichat,
J. Phys. Chem. 81(6) (1977) 550
- 49 - V.V. Nikisha,
Seminar on the Adsorbed Oxygen in Catalysis (1972)
- 50 - H.B. Charman, R.M. Dell, S.S. Teale,
Trans. Faraday Soc. D 59 (1963) 453
- 51 - E.F. Mc Caffrey, D.G. Klissurski, R.A. Ross,
Catalysis 1 (1973) 151

- 52 - J.P. Joly,
J. Chim. Phys. 72(9) (1975) 1014 et 1019
- 53 - J. Haber, F.S. Stone,
Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 192
- 54 - M.F. Guilleux, J. Fraissard, B. Imelik,
Bull. Soc. Chim. Fr. 11 (1969) 3787
- 55 - B.D. Aleksić, B.R. Aleksić, A. Hadžić-Došen,
Bull. Soc. Chim. Belgrade 39 (1974) 59
- 56 - J. Deren, J. Stoch,
J. Catal. 18 (1970) 249
- 57 - J. Deren, A. Kowalska,
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 21(2) (1973) 131
- 58 - I.D. Gay,
J. Catal. 17 (1970) 245
- 59 - L. Gonzalez-Cruz, J.P. Joly, J.E. Germain,
J. Chim. Phys. 75(3) (1978) 324
- 60 - G.A. El-Shobaky, N. SH. Petro,
Surf. Technol. 9 (1979) 31
- 61 - M.W. Roberts, R. St. C. Smart,
Surface Sci. 108 (1981) 271
- 62 - J. Nowotny,
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 21(5) (1973) 413
- 63 - J. Haber, A. Kowalska,
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 13(6) (1965) 419
- 64 - J. Nowotny,
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 21(10) (1973) 743
- 65 - J. Deren, J. Nowotny, J. Ziolkowski,
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 15(3) (1967) 109
- 66 - B. Canosa, J.L. Garcia Fierro, J.A. Pajares,
Mater. Sci. Monogr. 10 (1982) 376
- 67 - J. Finster, P. Lorenz, F. Fievet, M. Figlarz,
Mater. Sci. Monogr. 10 (1982) 391
- 68 - J.P. Joly,
C.R. Acad. Sci. Paris t 295 Ser. II (1982) 717
- 69 - J. Rouquerol,
J. Therm. Anal. 2 (1970) 123
- 70 - E. Calvet, H. Prat,
Microcalorimétrie, Masson, Paris (1956)

- 71 - P.C. Gravelle,
Adv. Catal. 22 (1972) 191
- 72 - A. Souchon,
Thèse d'Etat, Grenoble (1977)
- 73 - J.P. Reymond, P.C. Gravelle,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1-2 (1978) I-25
- 74 - N.W. Mc Lachlan
Theory and Applications of Mathieu Functions, Oxford University Press, Oxford (1947)
- 75 - G. Blanch, M. Abranowitz, I.A. Stegun,
Mathieu Functions, Handbook of Mathematical Functions, Washington (1964)
- 76 - P.H. Dawson,
Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications, Elsevier, New-York (1976)
- 77 - A. Cornu,
Précis de Spectrométrie de Masse Analytique, Presses Universitaires de Grenoble (1975)
- 78 - O.I. Smith, J.S. Stevenson,
J. Chem. Phys. 74(12) (1981) 6777
- 79 - J. Besson,
J. Chim. Phys. 62 (1965) 937
- 80 - P.C. Gravelle, S.J. Teichner,
Adv. Catal. 20 (1969) 168
- 81 - S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller,
J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- 82 - P. Pascal,
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris 23 (1963) 739
- 83 - P. Pascal,
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris 23 (1963) 838
- 84 - A. Bielański, J. Deren, J. Haber, J. Sloczynki,
Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 166
- 85 - V.N. Kondrat'ev,
Chemical Kinetics of Gas Reaction, Pergamon Press (1964)
- 86 - H. Eyring,
J. Chem. Phys. 3 (1937) 107
- 87 - S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring,
The Theory of Rate Process, Mc Graw-Hill, New-York (1941)
- 88 - P.A. Redhead,
Vacuum 12 (1962) 203
- 89 - J.L. Falconer, R.J. Madix,
Surface Sci. 48 (1975) 393

- 90 - D. Edwards Jr,
Surface Sci. 54 (1976) 1
- 91 - C.M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg,
Appl. Surface Sci. 1 (1978) 360
- 92 - J.M. Criado, Pilar Malet, G. Munuera, V. Rives-Arnau,
Thermochimica Acta 38 (1980) 37
- 93 - H.E. Kissinger,
Anal. Chem. 29 (1957) 1702
- 94 - J. Pavlíček,
Appl. Surface Sci. 8 (1981) 412
- 95 - D.A. King,
Surface Sci. 47 (1975) 384
- 96 - A. Perrard, M. Abdat, J.P. Joly, J.E. Germain,
C.R. Acad. Sci. Paris t 295 Ser. II (1982) 751
- 97 - M. Smutek, S. Černý, F. Buzek,
Adv. Catal. 24 (1975) 343
- 98 - I.D. Gay,
J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 2747
- 99 - D.M. Young, A.D. Crowell,
Physical Adsorption of Gases, Butterworths, Londres (1962)
- 100 - Y. Amenomiya,
J. Catal. 22 (1971) 109
- 101 - M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, T. Seiyama,
J. Phys. Chem. 81(7) (1977) 622
- 102 - P. Pascal,
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris 23 (1963) 731
- 103 - M. Soustelle,
Thèse d'Etat, Grenoble (1967)
- 104 - J.A. Konvalinka, J.J.F. Scholten, J.C. Rasser,
J. Catal. 48 (1977) 365
- 105 - J.M. Soler, N. Garcia,
Surface Sci. 124 (1983) 563
- 106 - P. Malet, G. Munuera,
Stud. Surf. Sci. Catal. 10 (1982) 383
- 107 - A. Córdoba, J.J. Luque,
Phys. Rev. B 26(8) (1982) 4028
- 108 - K.F. Carter,
Surface Sci. 125(2) (1983) 499

- 109 - Y. Tokoro, T. Uchijima, Y. Yoneda,
J. Catal. 56 (1979) 110
- 110 - R.J. Cvetanović, Y. Amenomiya,
Adv. Catal. 17 (1967) 103
- 111 - R.J. Cvetanović, Y. Amenomiya,
Catal. Rev. 6(1) (1972) 21
- 112 - J.L. Falconer, J.A. Schwarz,
Catal. Rev. 25(2) (1983) 141
- 113 - Y. Colin, B. Fortin, F. Raoult,
Phys. Status Solidi A 67(2) (1981) 485
- 114 - C.M. Chan, W.H. Weinberg,
Appl. Surface Sci. 1 (1978) 377
- 115 - R.J. Gorte,
J. Catal. 75 (1982) 164
- 116 - D.M. Jones, G.L. Griffin,
J. Catal. 80 (1983) 40
- 117 - Y.Y. Yao,
J. Catal. 39 (1975) 104
- 118 - H.C. Yao, H.K. Stepien, H.S. Gandhi,
J. Catal. 67 (1981) 231
- 119 - I. Guillemin,
D.E.A. Chimie Minérale Physique, Saint-Etienne (1982)
- 120 - R. Lalauze, C. Pijolat,
Sensors and Actuators 5 (1984) 55
- 121 - R. Lalauze, D.N. Bui, C. Pijolat,
Proc. Int. Meet. Chemical Sensors, Kodansha (1983)
- 122 - R. Lalauze, J.P. Couput, C. Pijolat,
Brevet "Procédé capteur et dispositif de détection de traces ou impuretés gazeuses" n° 81.19.536 (1981)
- 123 - S.A. Kent, J.R. Katzer, W.H. Manogue,
Ind. Eng. Chem., Fundam. 16(4) (1977) 443
- 124 - R.A. Schoonheydt, J.H. Lunsford,
J. Phys. Chem. 76(3) (1972) 323
- 125 - Y. Ben Taarit, J.H. Lunsford,
J. Phys. Chem. 77(11) (1973) 1365
- 126 - M.J. Lin, J.H. Lunsford,
J. Phys. Chem. 80(6) (1976) 635
- 127 - C.C. Chang,
J. Catal. 53 (1978) 374

- 128 - J. Preud'Homme, J. Lamotte, A. Janin, J.C. Lavalley,
Bull. Soc. Chim. Fr. 11-12 (1981) I-433
- 129 - M.J.D. Low, A.J. Goodsel, N. Takezawa,
Environm. Sci. Technol. 5(12) (1971) 1191
- 130 - B.K. Dhindaw, S.C. Sircar,
Indian J. Technol. 11 (1973) 216
- 131 - R.W. Glass, R.A. Ross,
Can. J. Chem. 50 (1972) 2817
- 132 - R.W. Glass, R.A. Ross,
Can. J. Chem. 49 (1971) 2832
- 133 - C. Quet, J. Tellier, R. Voirin,
Stud. Surf. Sci. Catal. 6 (1980) 323
- 134 - A.V. Deo, I.G. Dalla Lana, H.W. Habgood,
J. Catal. 21 (1971) 270
- 135 - I.L. Mador, A.M. Rosan, R.K. Crissey,
J. Catal. 87 (1984) 276
- 136 - R.J. Farrauto, B. Wedding,
J. Catal. 33 (1973) 249
- 137 - A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe,
J. Catal. 83 (1983) 99
- 138 - J. Coste, M. Comtat, J. Mahenc,
Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1971) 767
- 139 - C.N. Kenney,
Catalysis 3 (1980) 123
- 140 - T.E. Koballa, M.P. Duduković,
AIChE Symp. Ser. 73(165) (1977) 199
- 141 - A.I. Mashchenko, G.B. Pariiskii, V.B. Kazanskii,
Kinet. Katal. 9 (1968) 151
- 142 - R.W. Glass, R.A. Ross,
Can. J. Chem. 50 (1972) 1241
- 143 - S.E. Khalafalla, L.A. Haas,
J. Catal. 24 (1972) 115
- 144 - R. Fiedorow, I.G. Dalla Lana, S.E. Wanke,
J. Phys. Chem. 82(23) (1978) 2474
- 145 - A. Steinbrunn, P. Dumas, J.C. Colson,
C.R. Acad. Sc. Paris, t 290 Ser. C (1980) 329
- 146 - K.C. Khulbe, R.S. Mann,
J. Catal. 51 (1978) 364
- 147 - P.H. Emmett, S. Brunauer,
J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1553

AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 avril 1974

VU les rapports de Messieurs

- . R. LALAUZE, Directeur de recherche
- . J. ROUQUEROL, Maître de recherche
- . S.J TEICHNEIR, Professeur

Monsieur LE THIESSE Jean-Claude

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à Grenoble, le 20 mars 1985

Le Président de l'U.S.M.G

Le Président de l'I.N.P.-G *ry*

22 MARS 1985

J. Tanché
Le Président
M. TANCHE



D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président.

[Handwritten signature]

MOTS-CLES

adsorption	oxyde de nickel
cinétique	oxygène
états de surface	dioxyde de soufre
mécanismes réactionnels	thermodésorption
sulfatation	spectrométrie de masse
	microcalorimétrie

RESUME

La mise en oeuvre d'une technique d'analyse par "désorption en programmation de température" a permis de dénombrer 6 états énergétiques distincts de l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde de nickel. En réalisant une étude systématique, il a été ainsi possible de définir les conditions d'existence de chacune de ces espèces et de suivre leurs cinétiques d'adsorption à différentes températures. Les résultats obtenus ont été exploités pour préparer divers échantillons de NiO en maîtrisant parfaitement la nature des espèces oxygénées adsorbées. Ceci a permis d'étudier sélectivement les propriétés de chaque espèce et de préciser son rôle dans un certain nombre de réactions de surface telles que la sulfatation de l'oxyde de nickel en présence de dioxyde de soufre gazeux.