

50376  
1969  
54

50.376  
1969  
54

N° d'ordre 200

# THESE

présentée

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

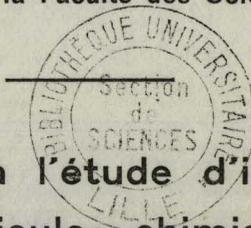
par

**Jean-Pierre BONNELLE**

Ingénieur E. N. S. C. L.

Maitre Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

Contribution à l'étude d'interactions  
entre particules chimisorbées  
sur les semiconducteurs :  
 $H_2 + O_2$  sur ZnO



soutenue le 3 Octobre 1969, devant la Commission d'examen

M M.	J.P. BEAUFILS	Président
	J. HEUBEL	} Examineurs
	R. WERTHEIMER	
	P. AIGRAIN	Membre invité



MM. DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET	Physique des Solides Rayons X
GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
GLACET	Chimie Organique I
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
HOCQUETTE	Botanique
LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques
Mlle LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM. LINDER	Cytogénétique
LUCQUIN	Chimie de la Combustion
MARION	Chimie (Amiens)
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MONTARIOL	Métallurgie
MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Minéralogie
SAVARD	Catalyse
SCHILTZ	Spectroscopie Générale
SCHALLER	Entomologie
Mme SCHWARTZ	Mathématiques
MM. TILLIEU	Physique Théorique
TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER	Prostitologie et Microscopie Electronique
WATERLOT	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. AUBIN	Mathématiques Pures
BEGHIN	Mécaniques des Fluides
BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
BENABOU	Mathématiques
BILLARD	Stases Anisotropes
BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON	Biologie Animale
CARREZ	Calcul Numérique
CORTOIS	Physique
DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme DRAN	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND	Photochimie
GUILBAULT	Physiologie Comparée
GUILLAUME	Microbiologie
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
LACOSTE	Cryptogamie
LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
LANDAIS	Chimie Organique III
LAURENT	Mathématiques

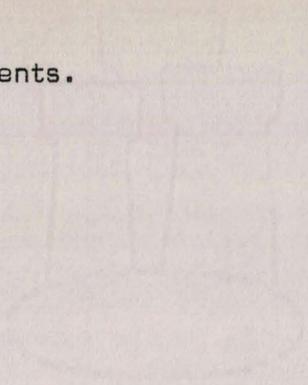
MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

A mes parents.



CHATELLES

A mes parents.

A ma femme.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de LILLE qui a inspiré et guidé cette étude.

Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour les conseils qu'il a toujours su me prodiguer et qui ont été pour moi un encouragement et une aide féconde.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de CATALYSE de la FACULTE des SCIENCES de LILLE et je remercie le Professeur J.E.GERMAIN de m'y avoir accueilli. Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J.P.BEAUFILS d'avoir assumé la direction de ces recherches après son départ.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs J.HEUBEL et R.WERTHEIMER qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Monsieur le Professeur P.AIGRAIN a bien voulu apporter sa compétence particulière dans notre domaine de recherche et joindre sa haute autorité scientifique à celles de ses collègues lillois. Je lui en suis particulièrement reconnaissant.

J'ai beaucoup apprécié l'amitié que m'ont toujours témoignée mes camarades de Laboratoire et je les associe à ces remerciements pour leur soutien et leur concours dans l'élaboration de ce travail.

Je remercie également B.GRAS qui m'a fait profiter de sa grande expérience lors de mes débuts dans la recherche.

# / TABLE DES MATIERES /

## Ière PARTIE.

### ADSORPTION SYNERGIQUE

#### CHAPITRE I :

Phénomènes de surface étudiés

I - Loi cinétique proposée.

II - Etude de la constante de vitesse.

1) Energies d'activation.

2) Ordres par rapport à  $O_2$  et à  $H_2$ .

- ZnO BC<sub>8</sub>.

- ZnO BC<sub>8-3</sub>.

- ZnO BC<sub>8-5</sub>.

3) Loi de compensation.

III - Discussion critique des expériences.

1) Désorption et réadsorption de l'eau.

2) Effet de l'hydrogène.

#### CONCLUSION.

#### CHAPITRE II :

Mécanisme de l'adsorption synergique

I - Analyse du mécanisme.

1) Mécanisme classique d'une réaction catalytique.

2) Mécanisme à plusieurs sites

3) Discussion.

4) Mécanisme inspiré de la théorie électronique.

II - Principe du calcul.

1) Equations classiques.

2) Modification due à la barrière.

3) Résumé.

III - Application à l'adsorption synergique.

- 1) Mécanisme.
- 2) Calcul.
- 3) Comparaison avec l'expérience.

IV - Conclusion.

CHAPITRE III :

M i s e e n é v i d e n c e d u r ô l e d e l a  
b a r r i e r e

I - Etude qualitative.

- 1) Principe.
- 2) Résultats.
- 3) Interprétation.
- 4) Conclusion.

II - Mécanisme modifié.

- 1) Modification du mécanisme.
- 2) Calcul de U.
- 3) Justification du mécanisme modifié.

III - Vérification expérimentale.

- 1) Principe.
- 2) Résultats.

IV - Conclusion.

2ème PARTIE.

S O L I D E - M O N T A G E S E X P E R I M E N T A U X

CHAPITRE I.

L e s o l i d e

I - Préparation.

- 1) Choix de la préparation.
- 2) Préparation.
- 3) Etude des différentes étapes de cette préparation.

II - Etude texturale de l'oxyde de zinc par la méthode B.E.T.

- 1) Comparaison des mesures volumétriques et gravimétriques.
- 2) Résultats.

### III - Mise du solide dans un état de référence.

- 1) Potentiel de volta.
- 2) Dosages de l'écart à la stoechiométrie.
  - a) Décroissance de l'écart à la stoechiométrie à 225°C.
  - b) Décroissance de l'écart à la stoechiométrie à haute température.
- 3) Conductivité.

### CONCLUSION.

### CHAPITRE II

#### Description et utilisation de la microbalance Sartorius

- I - Description de la microbalance.
- II - Mise en place et fonctionnement.
  - 1) Courants de convection.
  - 2) Charges électrostatiques.
  - 3) Prise d'essai.
- III - Système d'introduction des gaz.
  - 1) Description du système.
  - 2) Avantages de ce montage expérimental.
  - 3) Alimentation de la cellule d'électrolyse.
- IV - Utilisation de la microbalance.
  - 1) Mesures effectuées.
  - 2) Insuffisances des mesures gravimétriques.

### CHAPITRE III :

#### Description et utilisation du montage volumétrique

- I - Principe.
- II - Montage expérimental.
  - 1) Description.
  - 2) Etalonnage.
- III - Utilisation.
  - 1) Critère de bon fonctionnement.
  - 2) Mesures de chimisorption.
  - 3) Adsorption synergique.

CHAPITRE IV :

Description et utilisation de la  
cellule de mesure de conductivité

I - Principe de mesure.

II - Réalisation technique de la cellule.

1) Exigences électriques.

2) Exigences thermiques.

3) Circuit de gaz.

III - Utilisation du pont de Schering.

IV - Mesures.

APPENDICE : R A P P E L S T H E O R I Q U E S

--oo O oo--

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

--00 0 00--

La catalyse hétérogène est liée à trois phénomènes distincts : adsorption, réaction, désorption. Beaucoup d'études de chimisorption ont été réalisées sur les espèces séparées ainsi que des études sur les réactions globales du phénomène catalytique. Les travaux visant à séparer l'interaction entre particules chimisorbées à la surface du catalyseur sont moins nombreux. Le but de nos recherches est d'étudier ces interactions.

Pour cela on a choisi un système à priori très simple puisqu'il ne comporte que trois éléments : zinc, oxygène, hydrogène. De nombreux auteurs ont étudié les systèmes  $\text{ZnO-O}_2$  ou  $\text{ZnO-H}_2$  et ont fait appel à la théorie électronique de l'adsorption pour interpréter leurs résultats. Lorsqu'on prend le système  $\text{ZnO-H}_2 + \text{O}_2$ , on constate des phénomènes nouveaux qui sont directement liés aux interactions entre les particules adsorbées que nous avons baptisés "adsorption synergique".

D'un auteur à un autre, les résultats des mesures de chimisorption varient quelquefois d'une manière sensible. L'une des causes de ces écarts est certainement la définition du solide : préparation, traitements thermiques, promoteurs... dont la reproductibilité est délicate. Ceci nous a amené à définir un oxyde de zinc standardisé "ZnO stabilisé" dont on a essayé de préciser la structure.

Pour la simplicité de l'exposé, on l'a divisé en deux grandes parties en réservant pour la dernière, la description du solide et des différents montages expérimentaux de gravimétrie, de volumétrie, de mesures de conductivité nécessaires à l'étude de l'adsorption synergique.

Dans la première partie qui est donc essentielle, on décrit le phénomène d'adsorption et on en discute le mécanisme. On montre que la théorie électronique de l'adsorption rend compte du fait que  $\text{H}_2$  ou  $\text{O}_2$  seuls ne sont pas ou peu adsorbés alors que le mélange des deux est adsorbé en quantité appréciable. Le rôle de la barrière de potentiel est mis en évidence par des mesures de conductivité. On est ainsi conduit à un mécanisme réactionnel compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

ADSORPTION SYNERGIQUE

--00 0 00--

## CHAPITRE I

## PHENOMENES DE SURFACE ETUDIES

--oo O oo--

Au cours des mesures d'adsorption d'hydrogène par l'oxyde de zinc mis dans un état de référence (2ème partie, chapitre I), nous avons observé les phénomènes suivants :

De l'oxyde de zinc à la température de 300°C après traitement préalable à 420°C pendant 48 heures sous oxygène n'adsorbe pas d'oxygène seul, adsorbe très lentement l'hydrogène seul, adsorbe rapidement en quantité appréciable lorsqu'il est mis en présence d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène (17). De tels effets synergiques ont déjà été signalés pour l'adsorption d'autres couples de gaz (1,2,3).

Le montage expérimental d'étude de ces phénomènes est basé sur l'emploi de la gravimétrie et sur le transport de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  et  $O_2$  par de l'azote U (pureté 99,999 %). Ce montage est décrit dans la 2ème partie, chapitre II.

La gravimétrie ne peut pas déterminer les proportions du mélange adsorbé. Ces proportions sont donc précisées par une étude volumétrique détaillée dans la 2ème partie, chapitre III qui montre que l'on adsorbe  $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ .

L'espèce chimique obtenue semble identique à celle qui résulte de l'adsorption d'eau. En effet, fig.(1), il est possible d'adsorber de la vapeur d'eau jusqu'à une certaine masse  $m'$  puis de procéder à l'adsorption synergique. La cinétique observée suit la même loi que lorsque le catalyseur est exempt d'eau et les constantes de vitesse sont identiques pour les mêmes pressions d'hydrogène et d'oxygène et pour la même température, la masse limite étant elle-même inchangée. On constate également que pour le phénomène inverse, c'est-à-dire adsorption synergique jusqu'à une masse  $m''$  puis adsorption d'eau, la masse limite obtenue est la même que celle donnée par une tension de vapeur d'eau semblable sur un catalyseur n'ayant subi aucune adsorption.

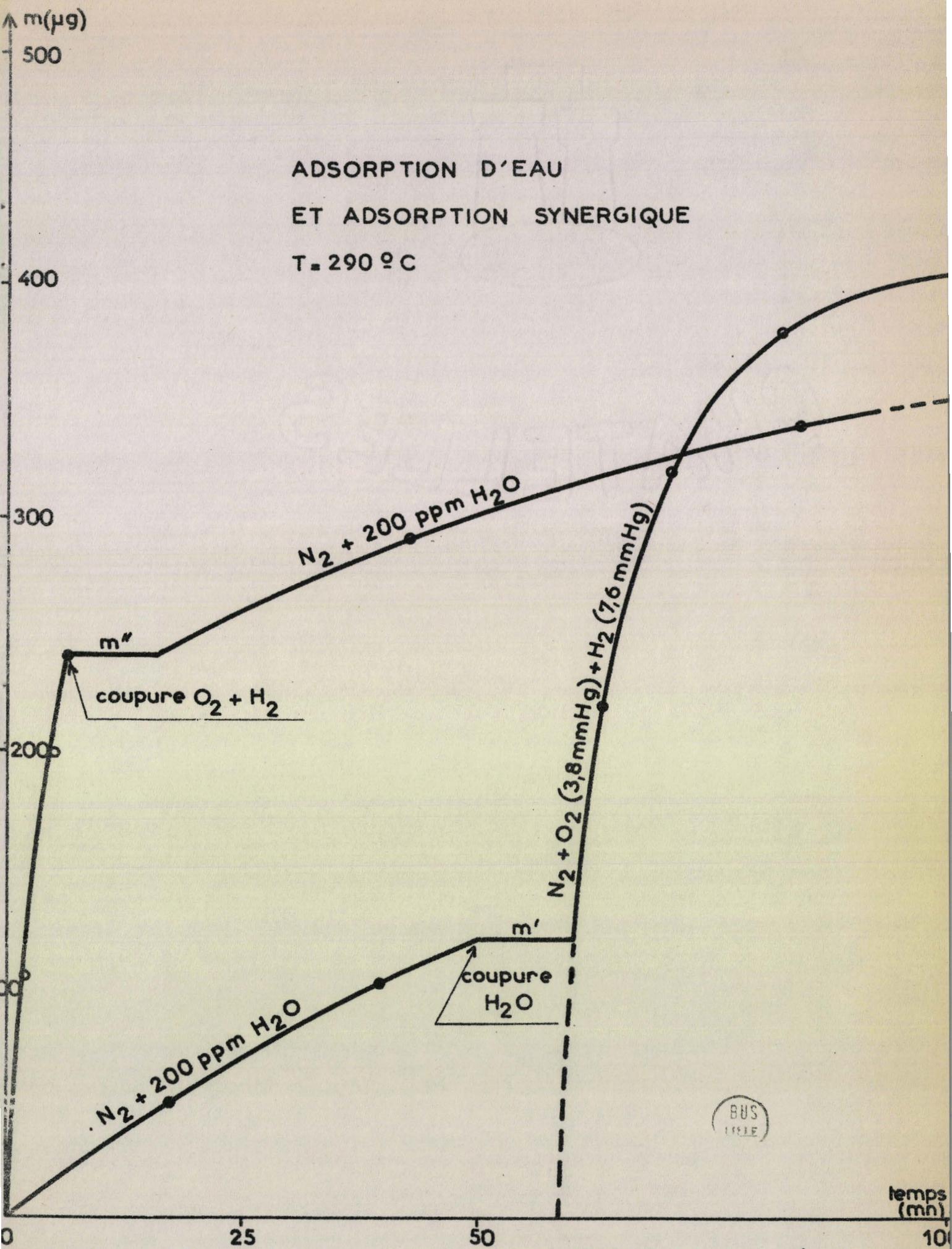
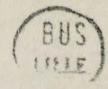


Fig 1



De ces expériences découle donc un fait important : les sites occupés par "H<sub>2</sub>O" provenant de H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ou de vapeur d'eau dans le gaz vecteur sont équivalents, au moins pour 95 % de ceux-ci.

On a vérifié qu'aucune partie de la thermobalance ne pouvait catalyser la réaction  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$  et provoquer de cette façon une adsorption directe de vapeur d'eau.

## I - LOI CINÉTIQUE PROPOSÉE

A titre d'essai on a pris une loi de la forme :

$$\frac{dm}{dt} = K (m_0 - m)^n$$

m : masse adsorbée au temps t.

m<sub>0</sub> : masse à saturation.

Mais la valeur limite expérimentale m<sub>0</sub> de l'adsorption synergique est mal définie, ceci est dû à la désorption ou réadsorption d'eau comme on le verra dans la discussion. Ne pouvant accéder directement à la valeur de m<sub>0</sub> on sera obligé de procéder par tâtonnements pour aligner les points expérimentaux dans le cadre de telle ou telle loi cinétique.

a) n = 1.

La loi cinétique sous la forme intégrée est alors :

$$\text{Log } (m_0 - m) = - Kt + \text{Log } m_0$$

b) n ≠ 1.

n certainement compris entre 1 et 2 :

$$\frac{1}{n-1} (m_0 - m)^{1-n} = Kt + \text{constante}$$

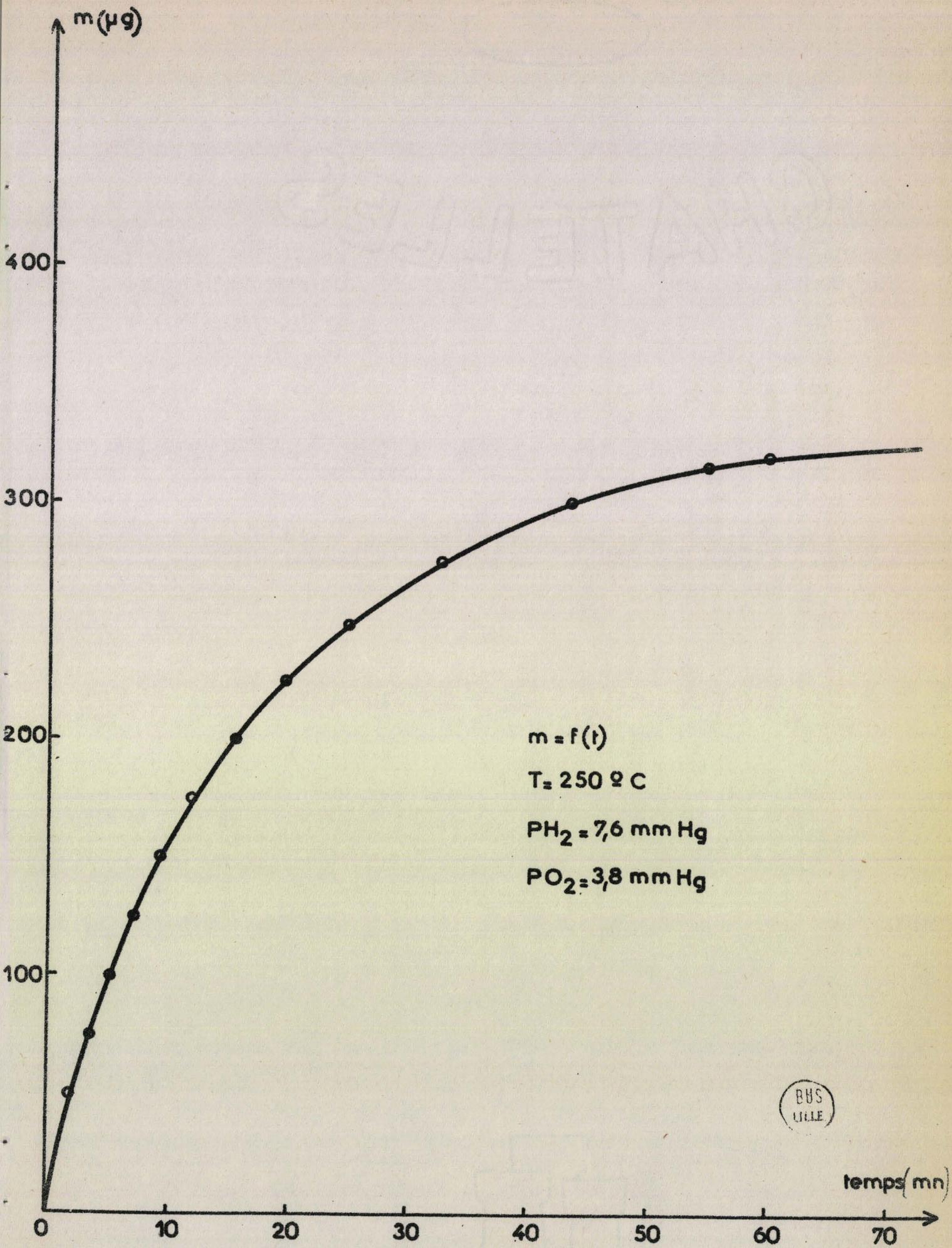
$$\text{ou } (m_0 - m)^{1-n} = (n - 1) Kt + m_0^{1-n}$$

La figure (3) montre les résultats obtenus dans le cas  $n = 1$  pour la courbe expérimentale présentée figure (2). (Tableau I).

Loi :  $\text{Log } (m_0 - m) = -Kt + \text{Log } m_0$ .

T A B L E A U I

$m(\mu\text{g})$	$t_{(mn)}$	$(330-m)(\mu\text{g})$	$(325-m)(\mu\text{g})$	$(335-m)(\mu\text{g})$
0	0	330	325	335
50	1,87	280	275	285
75	3,37	255	250	260
100	5,06	230	225	235
125	7,15	205	200	210
150	9,2	180	175	185
175	11,8	155	150	160
200	15,5	130	125	135
225	19,7	105	100	110
250	24,8	80	75	85
275	32,4	55	50	60
300	43,3	30	25	35
315	55	15	10	20
320	60	10	5	15



BUS  
LILLE

Fig 2

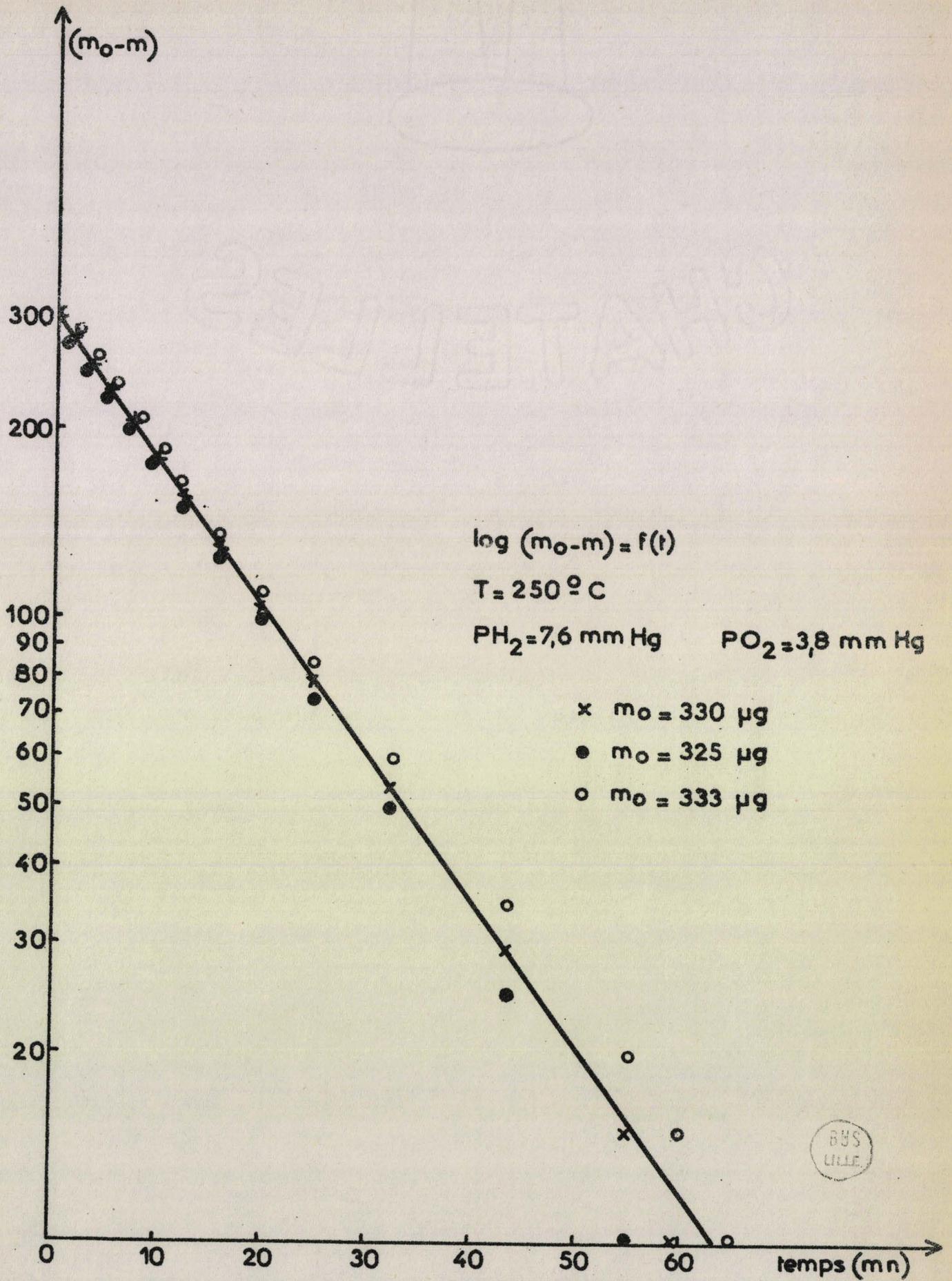


Fig 3

Un essai identique est tenté dans le cas  $n = 1,5$  fig.(4).

(Tableau II).

$$\text{Loi : } (m_0 - m)^{-0,5} = Kt + m_0^{-0,5}$$

T A B L E A U II

m( $\mu$ g)	t(mn)	$(370-m)^{-0,5}$	$(365-m)^{-0,5}$	$(375-m)^{-0,5}$
0	0	0,052	0,0524	0,0516
50	1,87	0,0559	0,0564	0,0555
75	3,37	0,0582	0,0587	0,0576
100	5,06	0,0608	0,0615	0,0603
125	7,15	0,0639	0,0645	0,0632
150	9,2	0,0675	0,0682	0,0666
175	11,8	0,0716	0,0725	0,0706
200	15,5	0,0766	0,0778	0,0755
225	19,7	0,083	0,0845	0,0815
250	24,8	0,0912	0,0931	0,0894
275	32,4	0,1025	0,	0,1
300	43,3	0,1195	0,124	0,1155
315	55	0,135	0,1415	0,129
320	60	0,1415	0,149	0,135

La précision des mesures ne permet donc pas de déterminer simultanément  $n$  et  $m_0$ .

On constate en effet qu'une certaine imprécision apparaît au début de l'adsorption et vers la fin. Au début, deux raisons peuvent être invoquées :

- Etablissement d'un régime stationnaire d'adsorption synergique.
- Les pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène sont mal définies au moment de l'introduction car il y a forcément de petites variations de pression qui font fluctuer le niveau de la solution dans les cellules d'électrolyse donc font varier les débits.

$(m_0 - m)^{-0,5}$

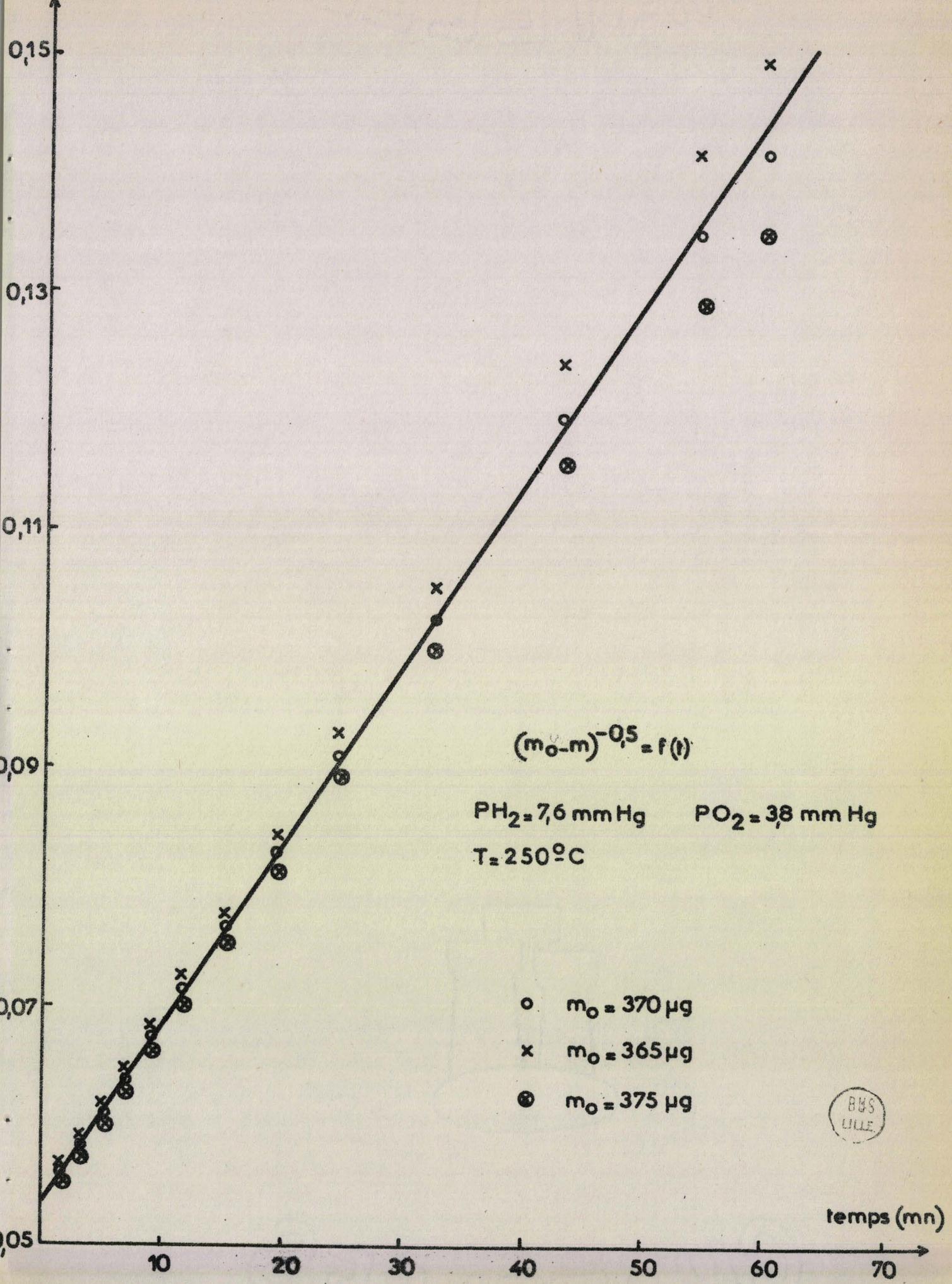


Fig 4

A la fin de l'adsorption synergique, la raison majeure du non alignement des tous derniers points est l'apparition de vapeur d'eau dans le gaz qui peut provoquer une réadsorption.

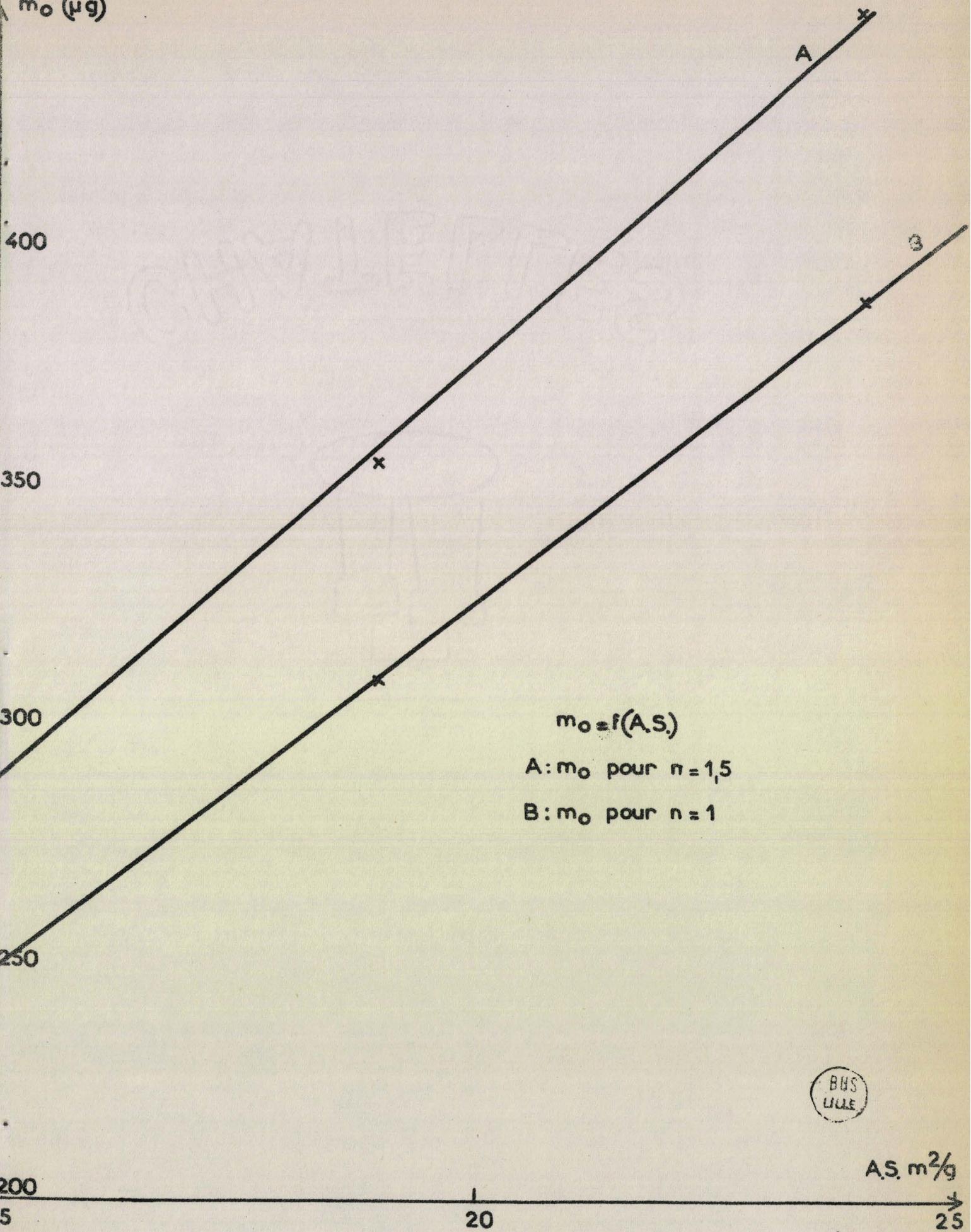
Pourtant pour chaque valeur de  $n$ , la valeur de  $m_0$  est déterminée à 5 g près, soit environ à 2 % près. De plus, et ce résultat est très important,  $m_0$  (correspondant à  $n = 1$  ou à  $n = 1,5$ ) est caractéristique de la surface B.E.T. de l'oxyde de zinc comme le montre la figure (5). (Tableau III). On constate, en effet, que sous l'influence des cycles d'expérience, le catalyseur se fritte. Les mesures d'aire spécifique sont donc faites sur l'échantillon qui a subi les traitements d'adsorption et de régénération.

$m_0$ (g) ( $n = 1,5$ )	$m_0$ (g) ( $n = 1$ )	A.S. $m^2/g$	$K$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) ( $n = 1$ )	$K$ ( $\text{g}^{-0,5} \times \text{sec}^{-1}$ ) ( $n = 1,5$ )
450	390	24	$13,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
355	310	18	$12,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
290	250	15	$12,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$

Les valeurs de  $K$  ( $n = 1$ ) ou  $K$  ( $n = 1,5$ ) sont indépendantes des valeurs de  $m_0$  donc de l'aire spécifique.

Ces résultats sont également complétés par une étude en fonction de la masse de catalyseur dans la nacelle, cette fois-ci sans variation de l'aire spécifique de l'échantillon. Entre 120 et 350 mg d'oxyde de zinc dans la nacelle, la cinétique reste la même et par exemple à  $290^\circ\text{C}$  la valeur de  $K$  ( $n = 1$ ) reste comprise entre  $16,5$  et  $17,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  pour ( $P_{\text{H}_2} = 7,6 \text{ mm Hg}$  et  $P_{\text{O}_2} = 3,8 \text{ mm Hg}$ ). Dans ces conditions, il semble très peu probable que la vitesse d'adsorption soit limitée par la vitesse de diffusion des gaz surtout que, comme on le verra par la suite, l'ordre par rapport à l'hydrogène est élevé alors que ce gaz diffuse très facilement. En effet, si l'oxygène limitait la vitesse d'adsorption, comme celle-ci est directement liée à la vitesse d'adsorption de l'hydrogène, on devrait avoir un ordre 1 par rapport à l'oxygène et un ordre proche de 0 pour l'hydrogène.

$m_0$  ( $\mu\text{g}$ )



$m_0 = f(A.S.)$

A:  $m_0$  pour  $n = 1,5$

B:  $m_0$  pour  $n = 1$



Fig 5

### Conclusion.

Dans l'étude de la cinétique d'une telle adsorption, on a constaté qu'il n'était pas possible de choisir entre plusieurs lois du type :

$$\frac{dm}{dt} = K (m_0 - m)^n$$

Par contre, on a montré également que, quelle que soit la valeur de  $n$  choisie,  $K$  était spécifique de l'adsorption pour une valeur donnée de  $n$ , ce qui prouve que pour déterminer les ordres ou l'énergie d'activation, on peut prendre par exemple le cas  $n = 1$ , c'est ce qui sera fait dans le paragraphe 2. Ceci provient de ce que  $K$  peut être défini ainsi :

$$K = \left( \frac{dm}{dt} \right)_{m=0} \frac{1}{m_0^n}$$

Le tracé de la courbe  $\text{Log } (m_0 - m)$ ,  $t$  est seulement un moyen de calculer  $\left( \frac{dm}{dt} \right)_{m=0}$  avec précision alors que les points  $m \neq 0$  sont mal connus.

## II - ETUDE DE LA CONSTANTE DE VITESSE

La loi cinétique utilisée pour l'étude de la constante de vitesse sera donc sous sa forme intégrée :

$$\text{Log } (m_0 - m) = -Kt + \text{Log } m_0 \quad (1)$$

$K$  dépend de la température et des pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène :

$$K = A e^{-E/RT} P_{O_2}^\alpha P_{H_2}^\beta$$

### 1.- Energies d'activation.

Les énergies d'activation ont été déterminées pour des oxydes de zinc purs recuits pendant 4 heures à différentes températures sous une atmosphère d'oxygène et pour des pressions d'hydrogène et d'oxygène stoechiométriques pour la formation d'eau ( $P_{H_2} = 7,6$  mm Hg et  $P_{O_2} = 3,8$  mm Hg) fig.(6), tableau IV.

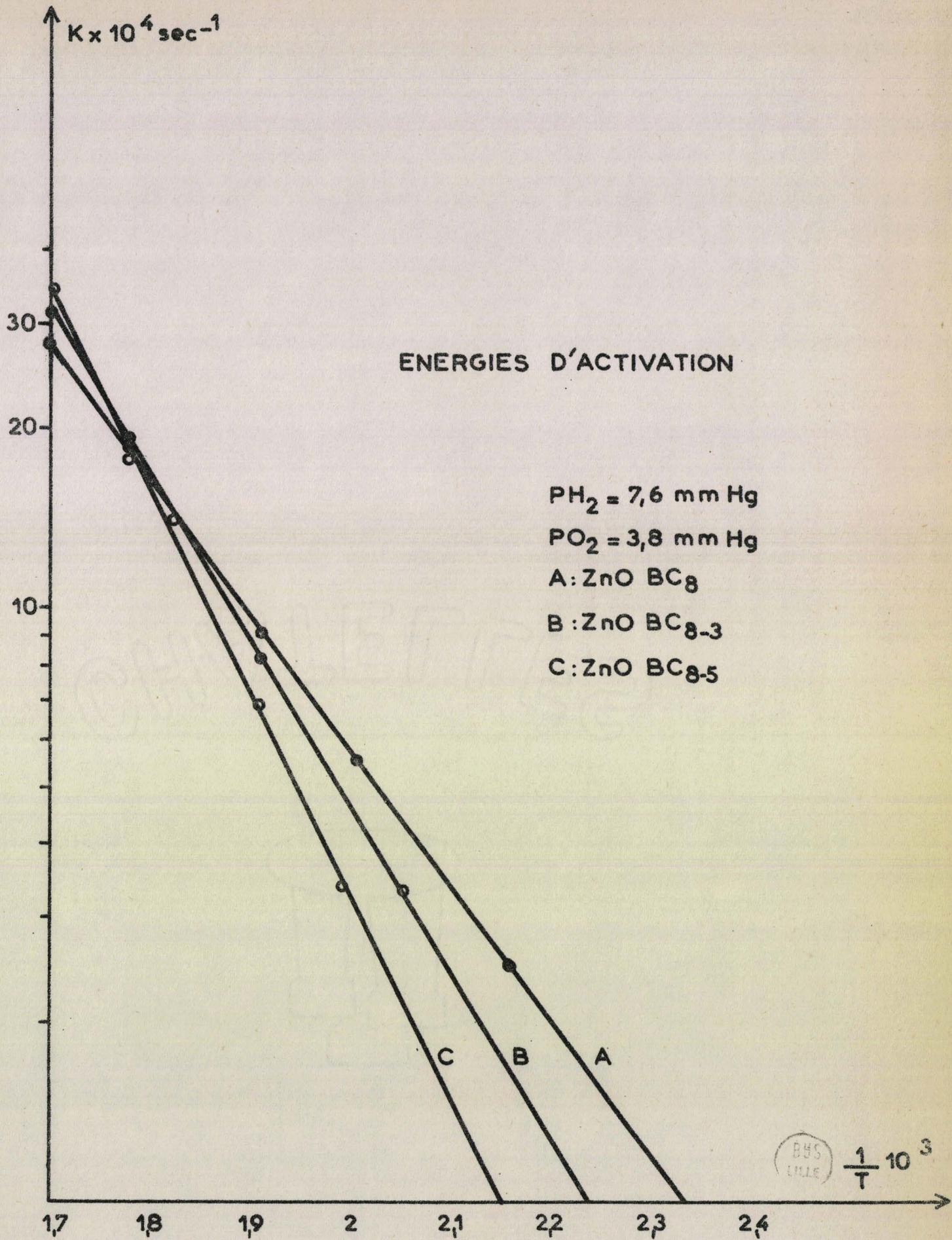


Fig 6

TABLEAU IV

Description de l'oxyde de zinc	t° de recuit	E(Kcal)
ZnO BC <sub>8</sub>	430°C	10,6
ZnO BC <sub>8-3</sub>	636°C	12,8
ZnO BC <sub>8-5</sub>	780°C	15,2

Pour des pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène non stochiométriques et pour des températures supérieures à 250°C, les énergies d'activation restent identiques aux précédentes pour ZnO BC<sub>8</sub>, fig.(7)(8).

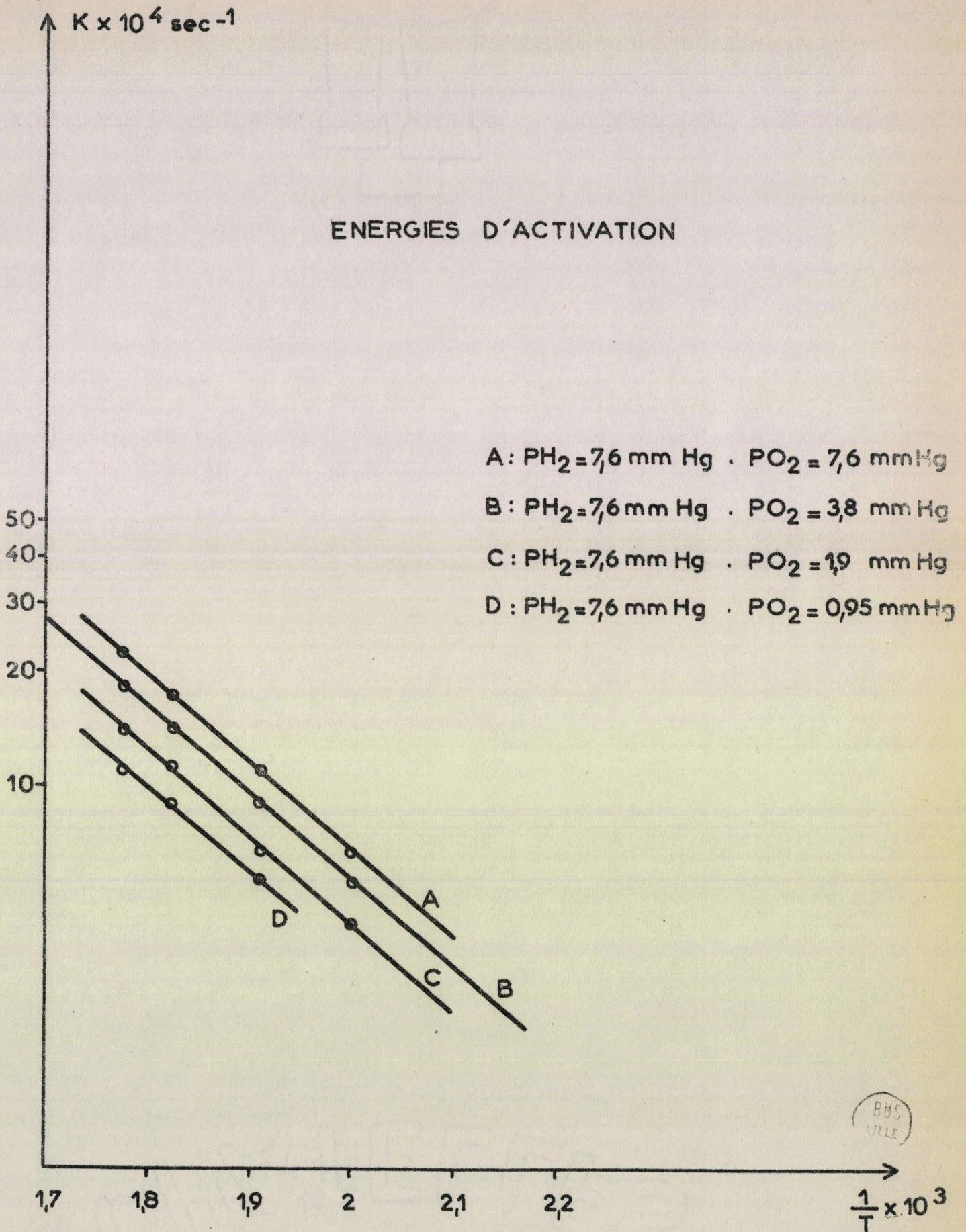
$$0,95 \text{ mmHg} < P_{O_2} < 7,6 \text{ mmHg} \text{ et } P_{H_2} = 7,6 \text{ mmHg}$$

$$1,9 \text{ mmHg} < P_{H_2} < 15,2 \text{ mmHg} \text{ et } P_{O_2} = 3,8 \text{ mmHg}$$

Par contre, pour des températures inférieures à 250°C, si ces énergies restent constantes lorsque  $P_{O_2}$  varie pour  $P_{H_2} = 7,6 \text{ mmHg}$ , elles changent fortement lorsque  $P_{H_2}$  varie pour  $P_{O_2} = 3,8 \text{ mmHg}$ . Ceci est lié au fait, comme on va le voir par la suite, que l'ordre par rapport à  $H_2$  décroît lorsque la température devient inférieure à 250°C.

On constate également que pour ces températures inférieures à 250°C, le phénomène est moins reproductible et l'ajustement de  $m_0$  est plus difficile à réaliser.

# ENERGIES D'ACTIVATION



BUS  
VILLE

Fig 7

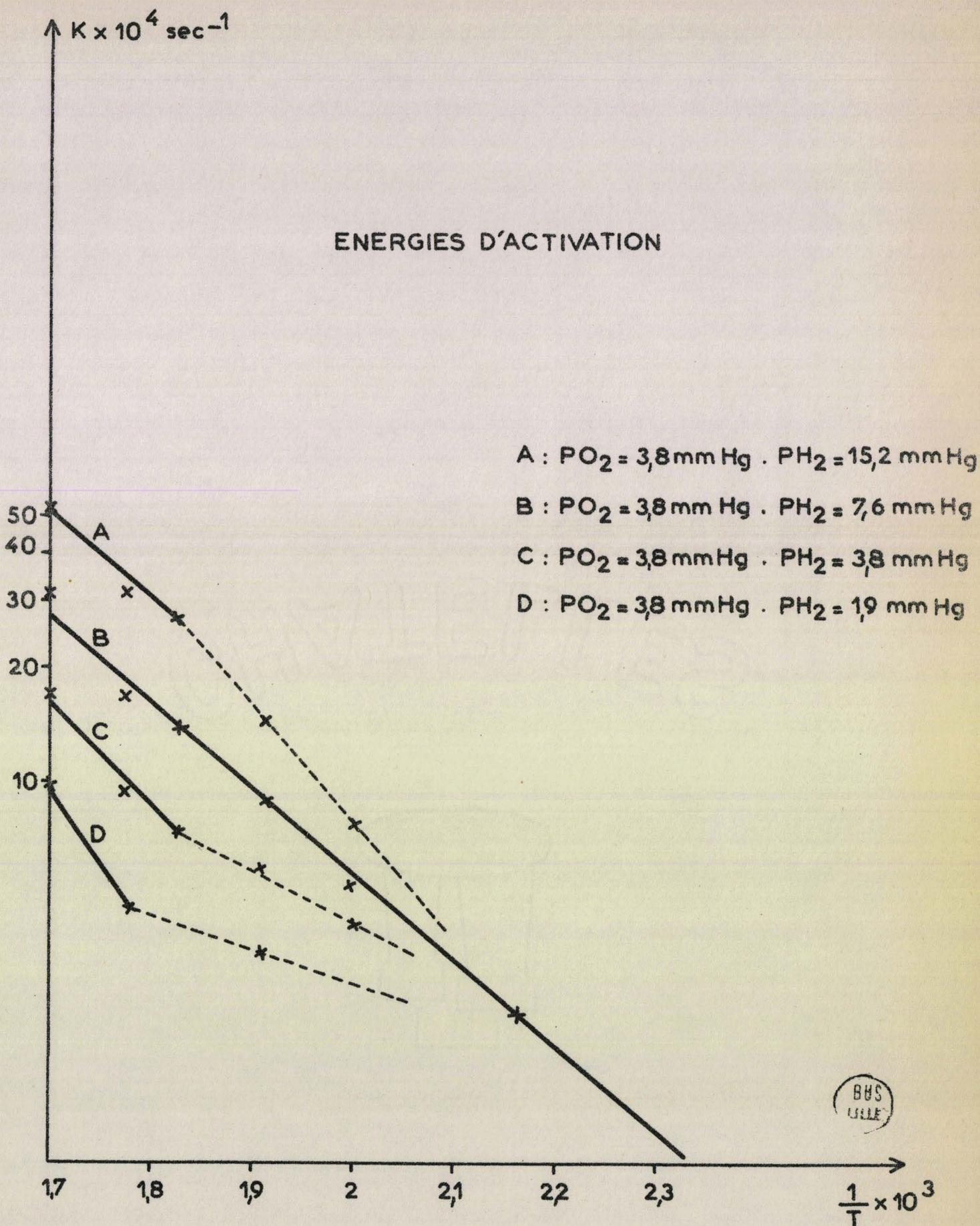


Fig 8



2.- Ordres par rapport à O<sub>2</sub> et à H<sub>2</sub>.- ZnO BC<sub>8</sub>, fig.(9)(10).

T A B L E A U V

T°C	$\alpha$	$\beta$
315	-	0,87
290	0,35	0,92
275	0,325	0,93
250	0,32	0,66

Dans le cas de ZnO BC<sub>8</sub>, une étude a été faite en fonction de la température,  $\alpha$  étant déterminé pour une pression d'hydrogène de 7,6 mmHg et  $\beta$  pour une pression d'oxygène de 3,8 mmHg (tableau V).  $\alpha$  est constant en fonction de la température, par contre  $\beta$  décroît à partir de 250°C et semble tendre vers 0 à 180-190°C. Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas précisées pour ces températures inférieures à 250°C car la détermination de la constante de vitesse devient délicate, le phénomène étant plus lent et moins reproductible, on peut cependant constater que la forme de la courbe, masse adsorbée en fonction du temps, devient indépendante de la pression d'hydrogène.

- ZnO BC<sub>8-3</sub>.

L'étude a été faite à température fixe mais pour des pressions d'oxygène ou d'hydrogène variables, fig.(11)(12).

T A B L E A U VI

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (mmHg)	$\alpha$	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (mmHg)	$\beta$
7,6	0,82	15,2	0,24
3,8	0,85	7,6	0,25
1,9	0,88	3,8	0,27
0,95	0,90	1,9	0,30

$K \times 10^4 (\text{sec}^{-1})$

ORDRE PAR RAPPORT à  $O_2$   
ZnO BC<sub>8</sub>

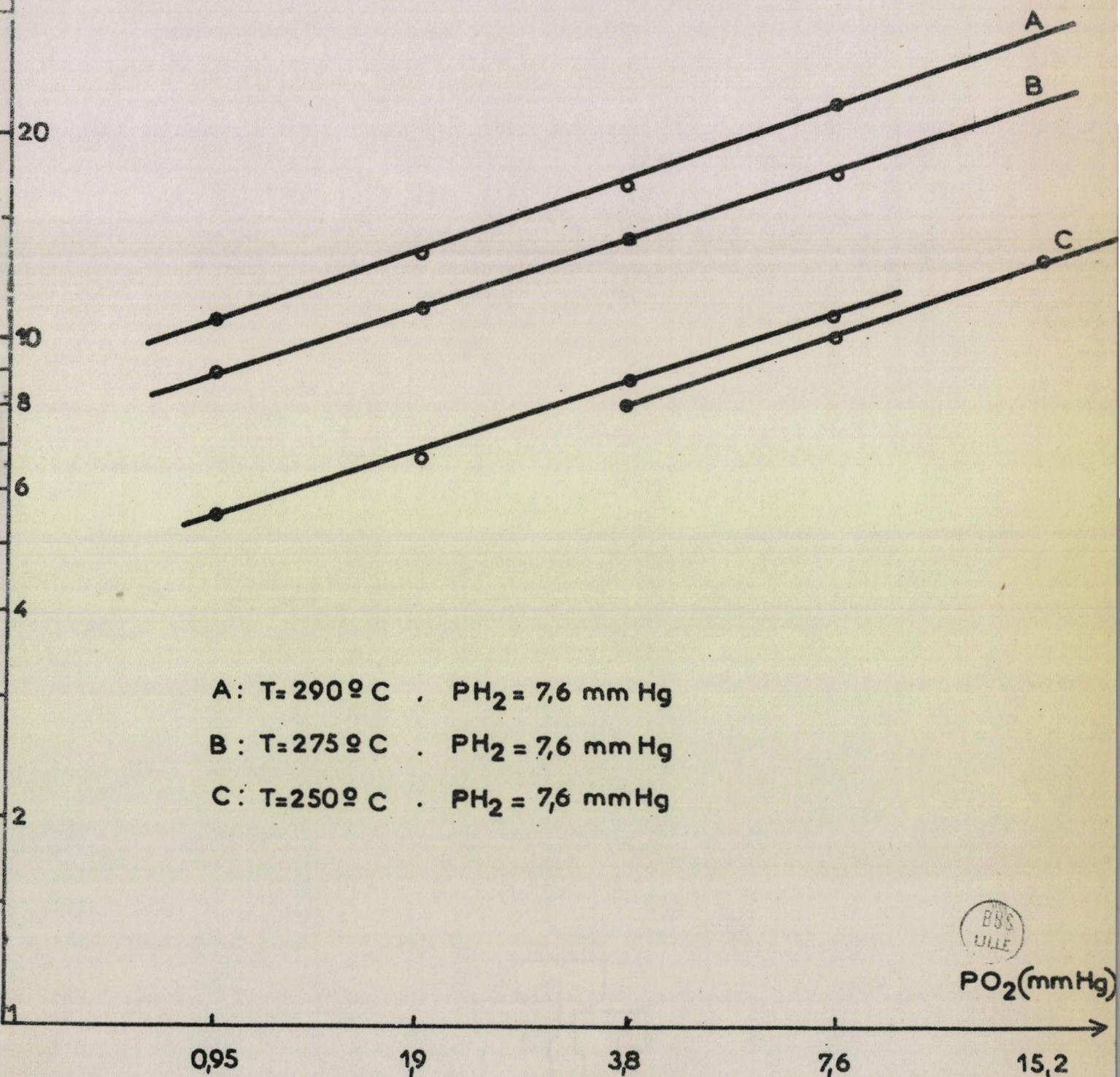
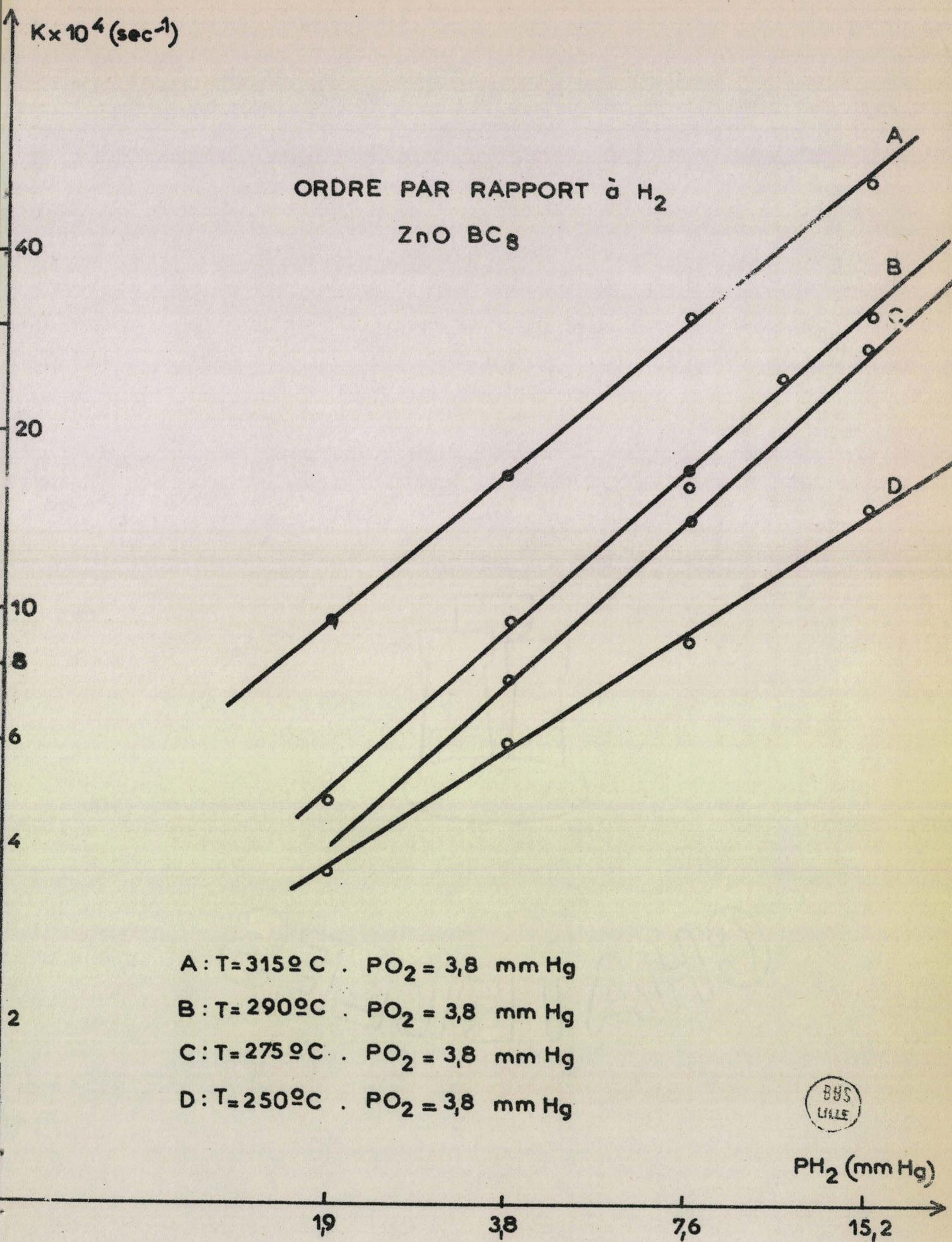


Fig 9



A : T = 315°C . PO<sub>2</sub> = 3,8 mm Hg  
 B : T = 290°C . PO<sub>2</sub> = 3,8 mm Hg  
 C : T = 275°C . PO<sub>2</sub> = 3,8 mm Hg  
 D : T = 250°C . PO<sub>2</sub> = 3,8 mm Hg



PH<sub>2</sub> (mm Hg)  
 19      38      76      152

Fig 10

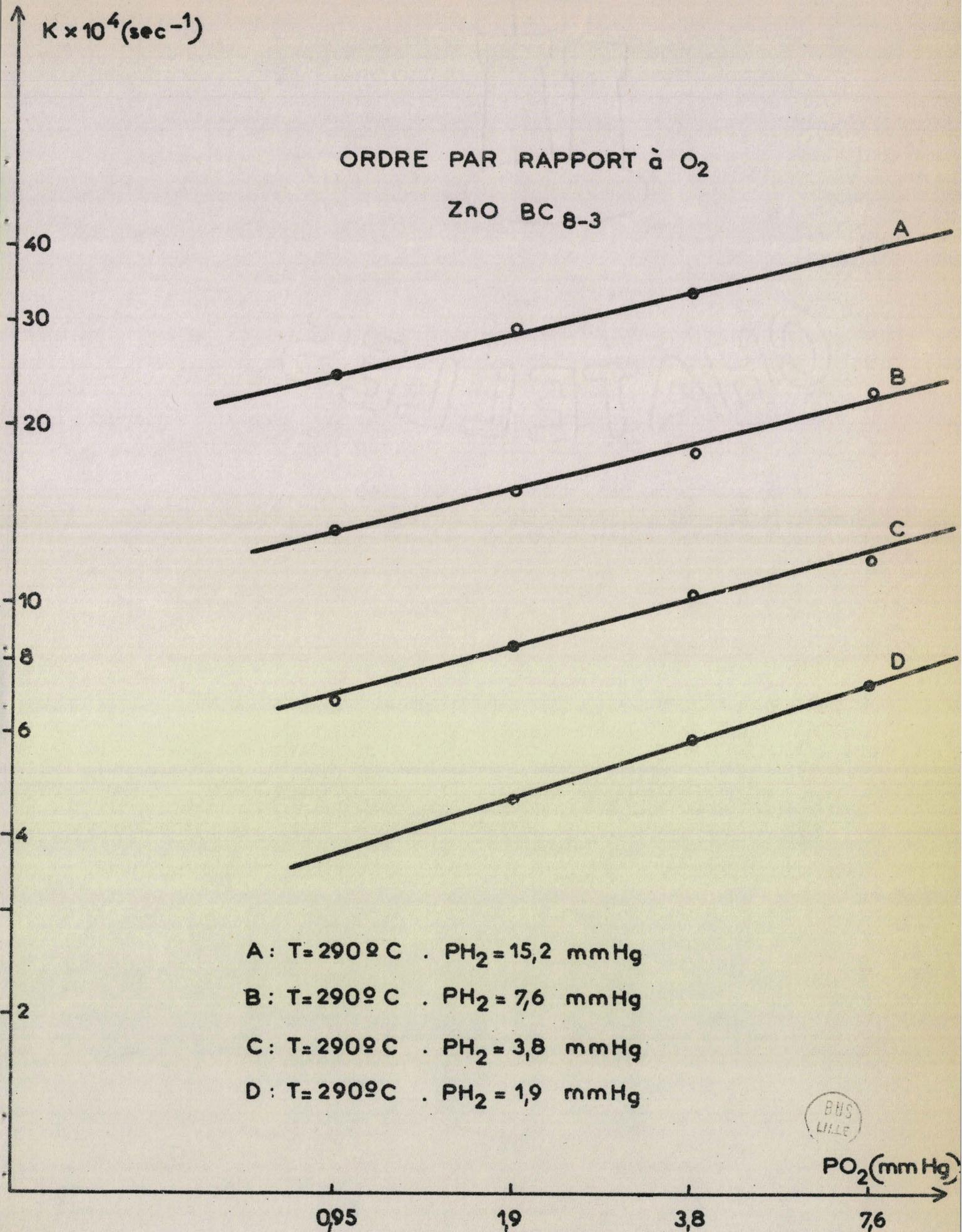
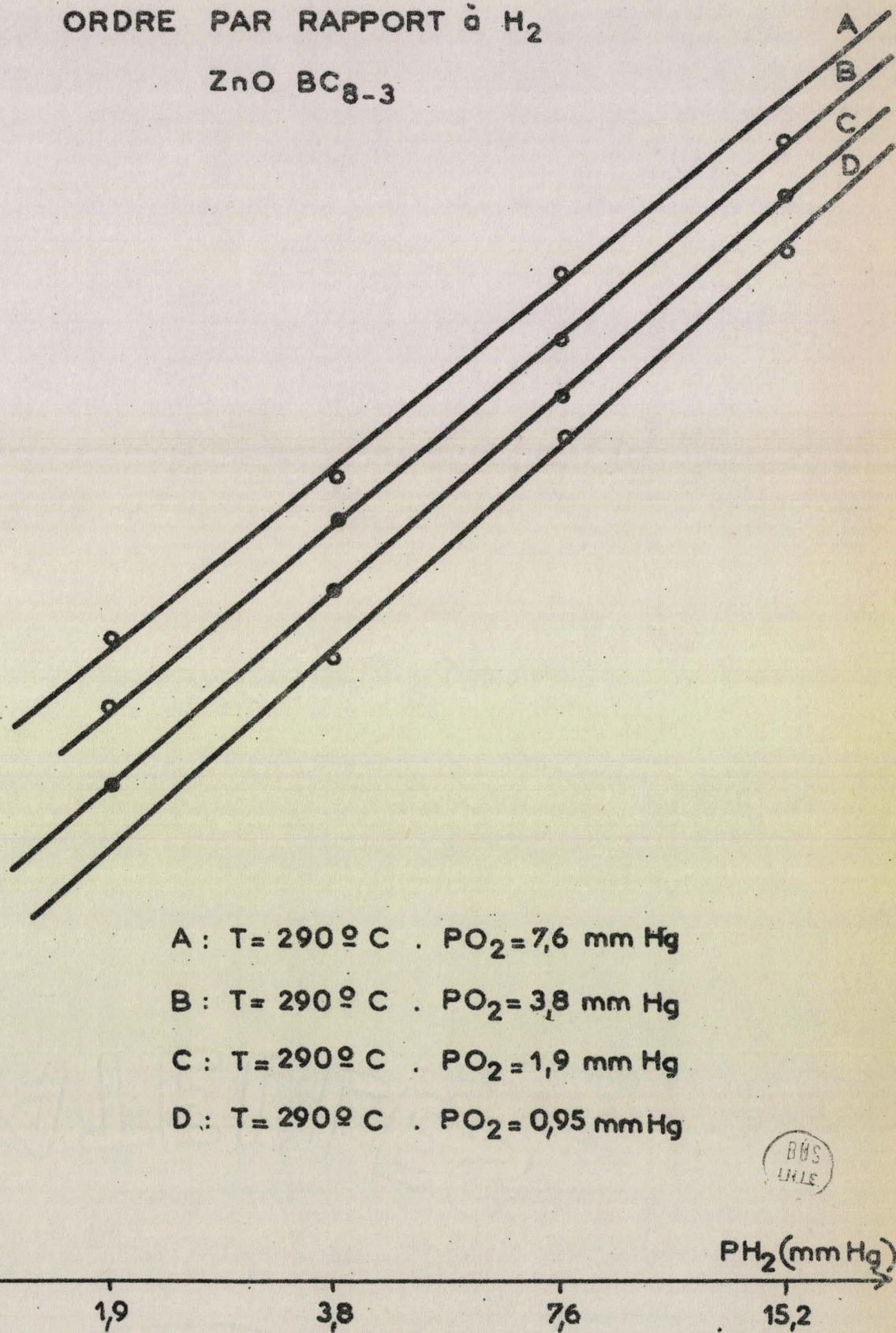


Fig 11



$K \times 10^4 (\text{sec}^{-1})$

ORDRE PAR RAPPORT à  $\text{H}_2$   
 $\text{ZnO BC}_{8-3}$



BBS  
LHLS

Fig 12

Malgré une légère croissance des ordres lorsque soit  $P_{O_2}$ , soit  $P_{H_2}$  diminue, on constate une bonne reproductibilité et une similitude avec les ordres trouvés pour ZnO BC<sub>8</sub> (tableau VI). Il est à signaler qu'on a également observé la décroissance de  $\beta$  à partir de 250°C.

- ZnO BC<sub>8-5</sub>.

Les mesures ont été effectuées dans des conditions semblables à celles sur ZnO BC<sub>8</sub>, fig.(13)(14).

T A B L E A U VII

T°C	$\alpha$	$\beta$
290	0,65	0,98
250	0,05	0,5

Dans ces conditions, la cinétique est différente et on s'aperçoit que l'ordre par rapport à  $H_2$  à 290°C est proche de 1 alors que l'ordre par rapport à  $O_2$  est proche de 0. A 250°C le phénomène est semblable aux deux oxydes de zinc précédents,  $\alpha$  reste constant,  $\beta$  décroît fortement. (Tableau VII).

Ces différents résultats montrent la reproductibilité et la précision des expériences dans le cadre de la loi cinétique choisie. Pourtant ils ne doivent pas faire illusion quant à la validité même de cette loi, en effet, des résultats tout à fait semblables (ordres inchangés) peuvent être obtenus avec l'expression :

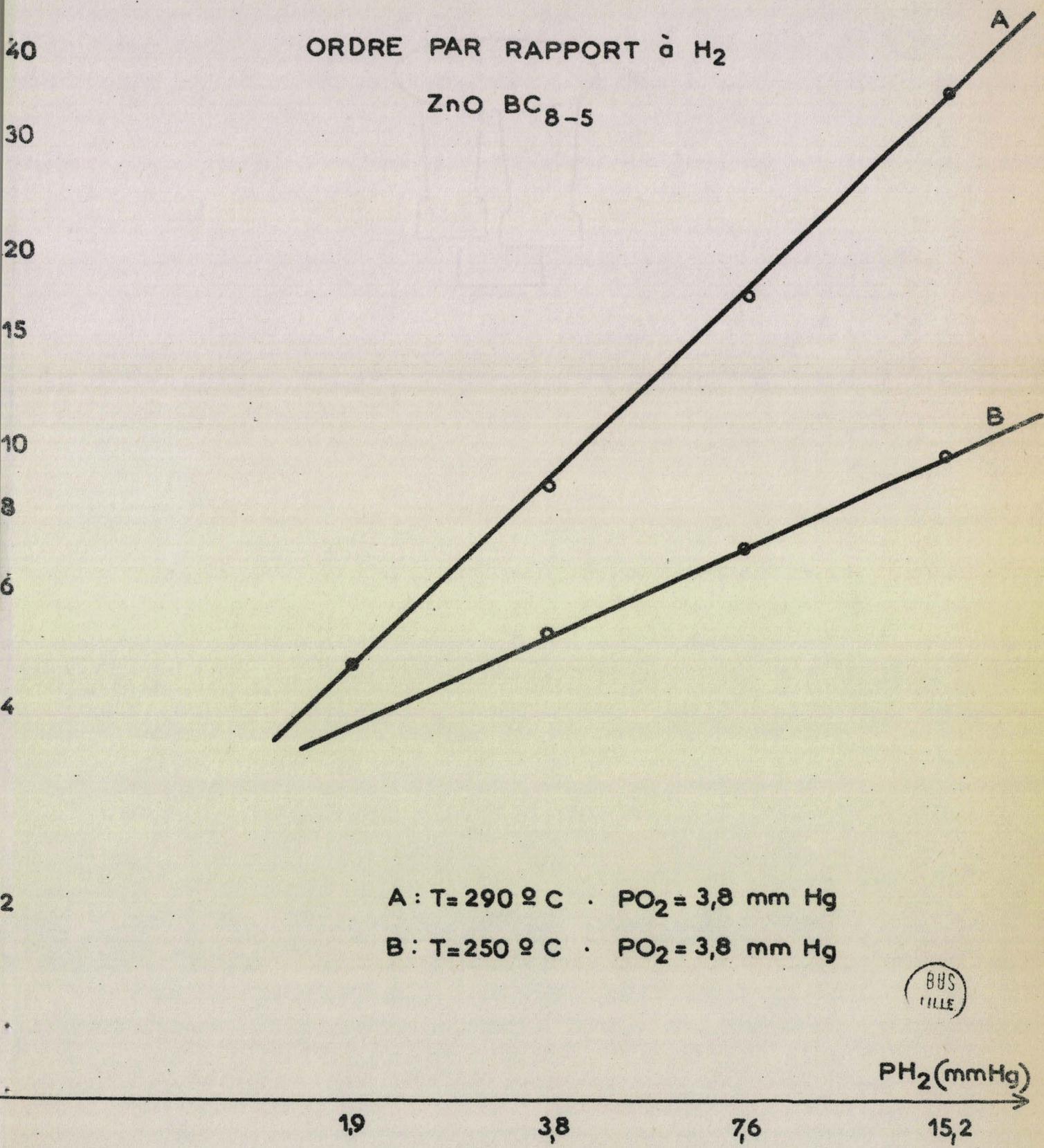
$$(m_0 - m)^{-0,5} = Kt + m_0^{-0,5}$$

### 3.- Loi de compensation.

A titre purement documentaire et pour comparer ces résultats avec la littérature existante, on a appliqué la loi de compensation aux graphiques d'Arrhénius fig.(6). On constate que ces droites d'Arrhénius se coupent en un même point. Ce fait important prouve en effet qu'il existe

$K \times 10^4 (\text{sec}^{-1})$

ORDRE PAR RAPPORT à  $\text{H}_2$   
 $\text{ZnO BC}_{8-5}$

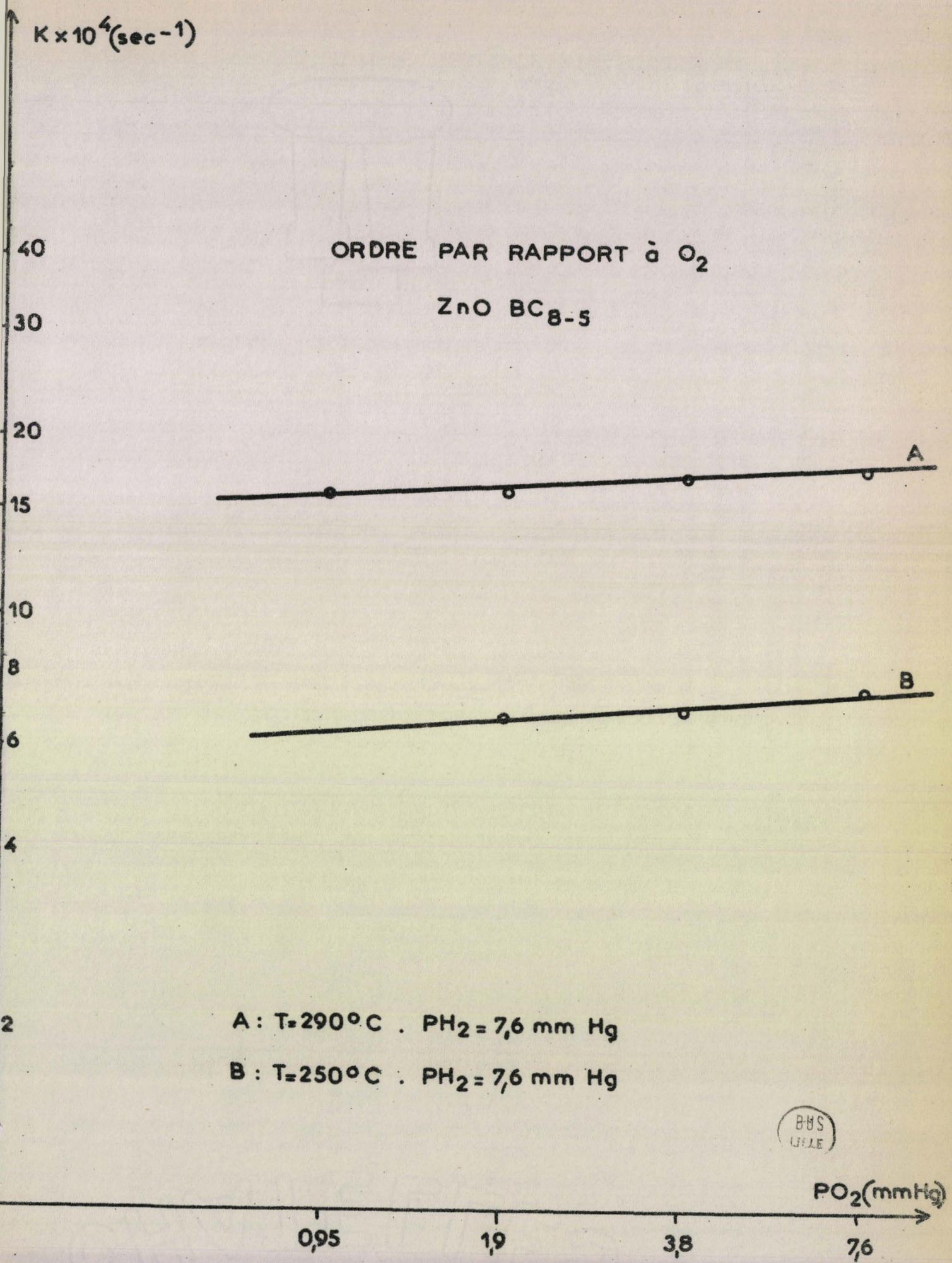


A :  $T = 290 \text{ }^\circ\text{C}$  .  $\text{PO}_2 = 3,8 \text{ mm Hg}$   
B :  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  .  $\text{PO}_2 = 3,8 \text{ mm Hg}$



$\text{PH}_2$  (mmHg)

Fig 13



BBS  
LILLE

PO<sub>2</sub>(mmHg)

0,95      1,9      3,8      7,6

Fig 14

une relation linéaire entre l'énergie d'activation du phénomène et le logarithme du facteur préexponentiel si on suppose en première approximation  $f(P_{H_2}, P_{O_2}) = \text{constante}$ . Pour la température  $\theta$  appelée "température d'inversion" on a la relation :

$$\text{Log } K = \text{Log } A - \frac{E}{R\theta} + f(P_{H_2}, P_{O_2}) = \text{constante}$$

$$\text{ou } \text{Log } A = \frac{E}{R\theta} + \text{constante.}$$

Cette loi a été vérifiée la première fois par CONSTABLE (4) pour la deshydrogénation de l'éthanol sur cuivre. CREMER (5) a suggéré pour rendre compte de cet effet, une relation entre l'enthalpie et l'entropie due à des réactions intervenant sur des sites de différentes énergies. DEGRAS (6) pense qu'il s'agit d'un couplage entre les molécules adsorbées par l'intermédiaire du réseau du solide.

GRAS (7), dans une étude de la deshydrogénation de l'isopropanol sur des oxydes de zinc identiques aux nôtres, trouve  $a = 0,35 \text{ mole/Kcal}$  si  $a$  est la pente de la droite  $\text{Log}_{10} A = f(E)$ . Dans ce travail, cette valeur est un peu plus élevée, de l'ordre de  $0,48 \text{ mole/Kcal}$ , fig.(15), ce qui correspond à  $\theta = 280 \pm 20^\circ\text{C}$  alors que GRAS donne  $\theta = 350 \pm 60^\circ\text{C}$ .

On voit que les deux domaines de température se recouvrent, et il est intéressant de constater que la température de prétraitement du catalyseur est du même ordre de grandeur  $400\text{-}430^\circ\text{C}$ .

### III - DISCUSSION CRITIQUE DES EXPERIENCES

Lors de l'adsorption synergique, le dégagement de vapeur d'eau devient effectif seulement en fin d'adsorption, il croît avec la température et à  $200^\circ\text{C}$  par exemple il reste très faible pour prendre une valeur non négligeable vers  $270^\circ\text{C}$ . Malheureusement sa mesure n'est pas une détermination de l'activité vraie de l'oxyde de zinc dans la réaction d'oxydation de l'hydrogène car il est certainement contrôlé par la diffusion. On constate seulement que la vitesse de désorption d'eau est beaucoup plus faible que la vitesse d'adsorption synergique.

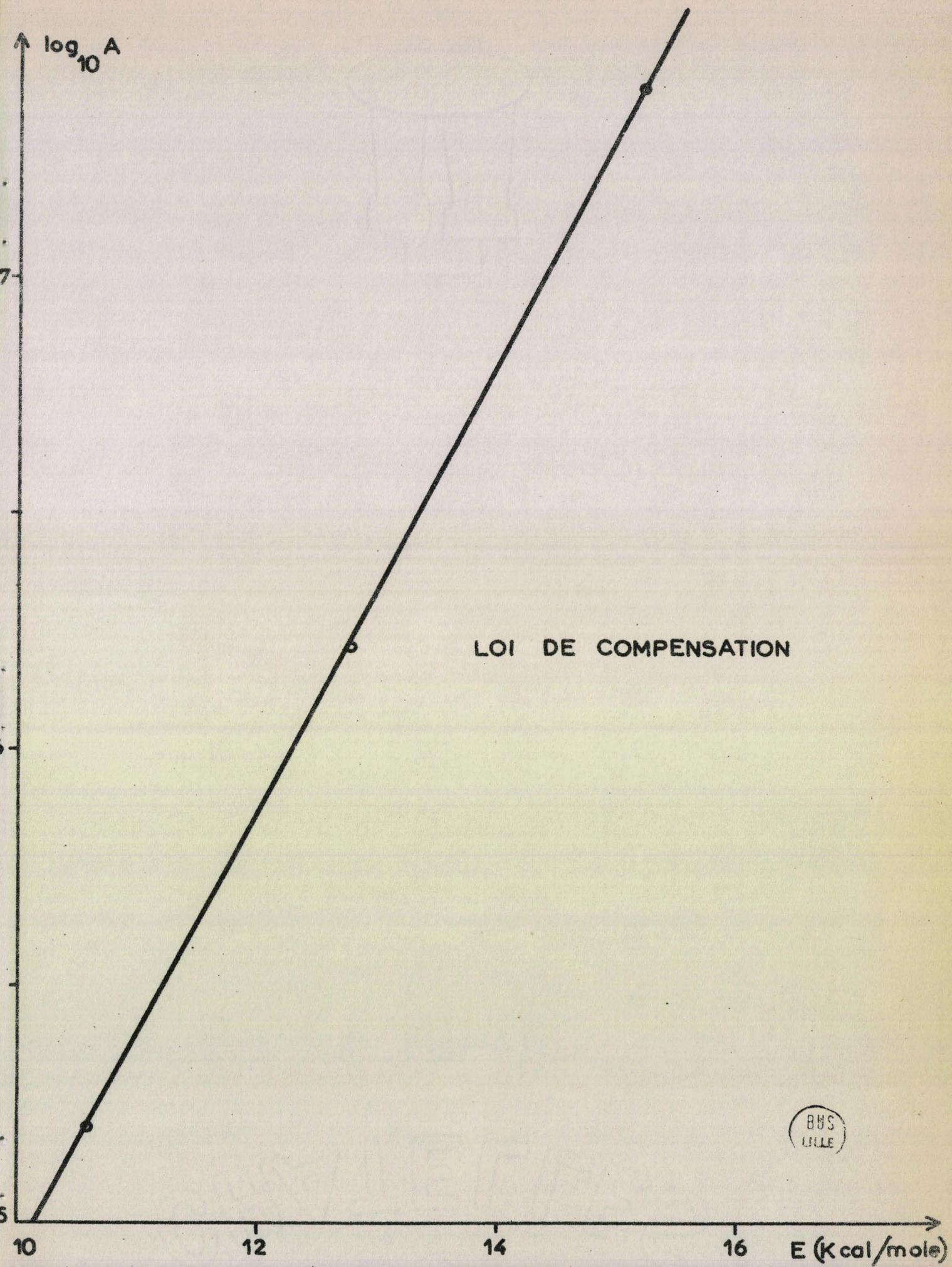


Fig 15

### 1.- Désorption et réadsorption d'eau.

En fin d'expérience, la présence de vapeur d'eau dans la phase gazeuse favorise une réadsorption qui, comme on l'a vu précédemment, rend la limite d'adsorption synergique imprécise.

On constate que  $m_0$ , masse ajustée pour qu'une loi cinétique simple soit vérifiée, diffère de  $m_{exp}$ , masse observée expérimentalement quand un palier est atteint, et ce, quelle que soit la valeur de  $n$ .

Si on tient compte de la désorption et de la réadsorption d'eau dans la loi cinétique proposée, on aura des termes supplémentaires :

$$\frac{dm}{dt} = K (m_S - m) - k_{-1} m + k_1 P_{H_2O} (m_S - m) \quad (2)$$

$k_{-1} m$  : vitesse de désorption de  $H_2O$ .

Les termes  $K(m_S - m)$  et  $k_1 P_{H_2O} (m_S - m)$  s'interprètent en admettant que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants, c'est-à-dire à  $m_S - m$ ,  $m_S$  masse d'eau saturant tous les sites.

Pendant la majeure partie, au moins 80 % de l'adsorption, pour toutes les températures,  $P_{H_2O}$  croît légèrement mais reste nettement inférieure à une teneur pour laquelle on pourrait avoir une réadsorption et la loi peut se résumer à :

$$\frac{dm}{dt} = K (m_S - m) - k_{-1} m$$

$$\text{soit : } \text{Log} (m_0 - m) = - (K + k_{-1})t + \text{Log} m_0$$

L'équation (2) conduit donc encore à une loi du type (1) et on a :  $m_0 = \frac{K m_S}{K + k_{-1}}$ .

En fait,  $k_{-1}$  reste très inférieur à  $K$  dans le domaine où les points s'alignent correctement, l'augmentation de  $P_{H_2O}$  lue à l'humidimètre étant elle-même très faible.

D'après des mesures d'adsorption d'eau à 300°C sur  $ZnO \cdot BC_8$ , pour différentes pressions partielles dans l'azote, gaz vecteur 6 l/h, on obtient diverses valeurs de  $m_1$ , masse d'eau adsorbée à l'équilibre. (Tableau VIII).

T A B L E A U VIII

$P_{H_2O}$ (ppm)	$m_1$ ( $\mu\text{g}$ )
120	465
380	510
560	520

La loi cinétique étant de la forme :

$$\frac{dm}{dt} = k_1 P_{H_2O} (m_S - m) - k_{-1} m$$

$m$  : masse d'eau adsorbée au temps  $t$ .

$m_S$  : masse d'eau adsorbée lorsque tous les sites sont occupés.

On aura à l'équilibre :

$$\frac{dm}{dt} = 0$$

$$\text{soit } k_1 (m_S - m_1) P_{H_2O} = k_{-1} m_1$$

d'où l'on tire d'après les valeurs données dans le tableau VIII :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1}{(m_S - m_1) P_{H_2O}} \approx 5.10^{-2} \text{ ppm}^{-1} H_2O$$

avec une valeur de  $m_S$  proche de 540  $\mu\text{g}$ .

Si on reste dans le cadre de la loi :

$$\text{Log } (m_0 - m) = - (K + k_{-1})t + \text{Log } m_0$$

$m_0$  est toujours plus petit que  $m_{\text{exp}}$  : masse adsorbée en régime stationnaire.

Ceci peut être justifié à partir des résultats précédents. En effet, en régime stationnaire on a :

$$K (m_S - m_{\text{exp}}) - k_{-1} m_{\text{exp}} + k_1 P_{H_2O} (m_S - m_{\text{exp}}) = 0$$

Soit :

$$m_{\text{exp}} = \frac{(k_1 P_{H_2O} + K) m_S}{k_{-1} + K + k_1 P_{H_2O}}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\text{exp.}} - m_o &= \frac{(k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K) m_s}{k_{-1} + K + k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{K m_s}{K + k_{-1}} \\
 &= \frac{k_{-1} k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} m_s}{(k_{-1} + K + k_1 P_{\text{H}_2\text{O}})(K + k_{-1})} > 0
 \end{aligned}$$

Par exemple à 300°C, à la fin de l'adsorption synergique, la teneur en eau est de 50 ppm donc :

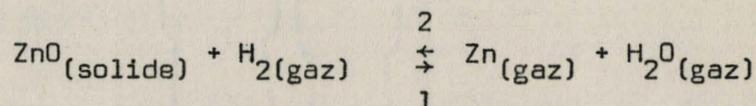
$$\begin{aligned}
 k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} &= 2,5 k_{-1} \\
 m_{\text{exp.}} - m_o &= \frac{2,5 (k_{-1})^2 m_s}{(3,5 k_{-1} + K)(K + k_{-1})} > 0
 \end{aligned}$$

Ce qui montre que  $m_{\text{exp}}$  prend une valeur supérieure à  $m_o$ , valeur pour laquelle la loi cinétique est vérifiée en accord avec les résultats expérimentaux. Cette étude approfondie de l'adsorption d'eau ne lève pas l'incertitude sur la valeur de  $m_o$ , et donc ne permet pas de choisir entre telle ou telle loi cinétique. Elle laisse supposer que lors d'une interprétation plus élaborée, l'influence de la désorption et de la réadsorption d'eau pourra être négligée dans la mesure où elle n'affecte que la fin de l'adsorption synergique, tous derniers points expérimentaux pour lesquels de toute manière l'alignement devient problématique pour n'importe quelle loi de la forme  $\frac{dm}{dt} = K (m_o - m)^n$ .

## 2.- Effet de l'hydrogène.

Les premières mesures gravimétriques ont montré que l'oxyde de zinc stabilisé reste insensible aux variations de température entre 20°C et 400°C sous oxygène (1 atmosphère, débit 6 l/h), de même sous azote U dans la limite de détection de la thermobalance.

L'effet de l'hydrogène (1 atm, 6 l/h) est plus complexe. A partir de 330°C, on observe nettement la réduction de l'oxyde de zinc : KOMAROV (8) trouve 310°C mais il précise que cette température de début de réduction dépend du mode de préparation :



La perte de poids faible à 330°C devient vite importante lorsqu'on augmente la température (100 g/h à 420°C). On constate un dépôt d'oxyde de zinc recristallisé sur les parois froides du tube laboratoire. En effet, la réduction par l'hydrogène entraîne la formation de zinc à 420°C, la pression partielle de vapeur n'étant plus négligeable,  $2,5 \cdot 10^{-5}$  atm, d'après les calculs de TAYLOR (9) SCHACHERL et KITCHEMER (11), ce zinc se dépose sur les parois froides et réagit avec l'eau suivant (2) pour redonner ZnO.

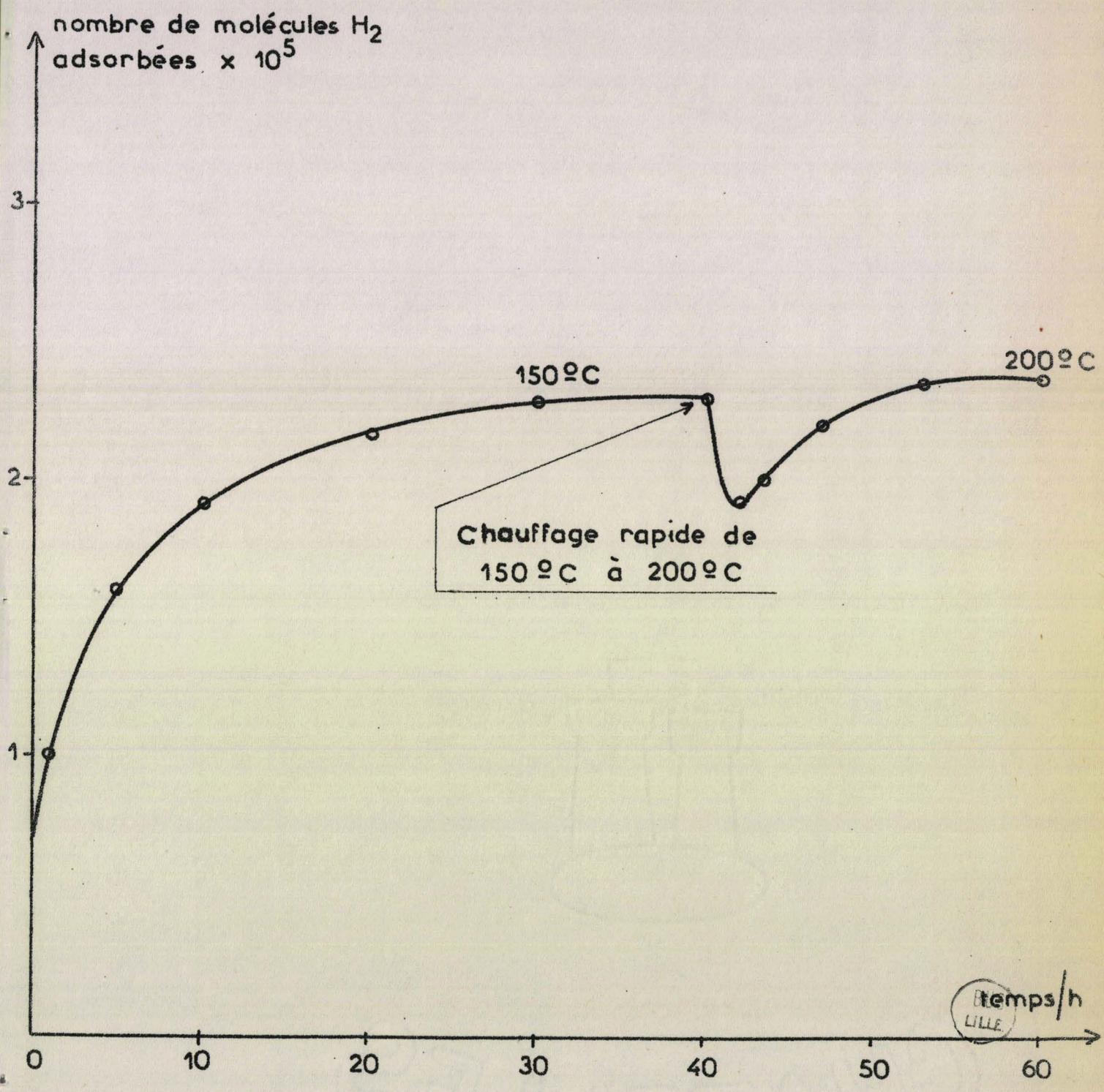
Dans le cas de mesures en présence d'hydrogène dilué dans l'azote, 1 % du débit total (6 l/h), soit une pression partielle de 7,6 mmHg environ, le phénomène précédent n'est plus visible, par contre à partir de 175°C on observe une prise de poids très lente environ 5 µg/h. Cette vitesse reste indépendante de la température et de la pression d'hydrogène  $0,95 \text{ mmHg} \leq P_{H_2} \leq 15,2 \text{ mmHg}$  par contre, elle est fortement influencée par la présence de traces d'oxygène. On peut donc penser que la pression d'oxygène (environ 5 ppm dans l'azote U) limite cette vitesse d'adsorption ; cette hypothèse n'étant pas incompatible avec la quantité d'oxygène nécessaire pour la formation d'eau. En effet, 5 µg/h correspondent à  $\frac{5 \cdot 10^{-6}}{18}$  atome-gramme d'oxygène, soit  $2,8 \cdot 10^{-7}$  at/g consommés en 1 heure. Dans l'azote (U) 5 ppm d'oxygène donnent :

$$\frac{2 \times 5 \cdot 10^{-6} \times 3}{22,4} = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ at/g} \times h$$

On voit que la quantité d'oxygène apportée par l'azote (U) est bien supérieure à celle consommée par la formation d'eau. De plus, l'adsorption obtenue tend vers une limite très proche de celle donnée par l'adsorption synergique.

La technique de mesure volumétrique qui met l'oxyde de zinc en présence d'hydrogène purifié par diffusion à travers un tube de palladium chauffé, donc absolument exempt d'oxygène, montre tout de même une adsorption non mesurable par gravimétrie, On retrouve d'ailleurs les mêmes phénomènes que ceux observés par TAYLOR (12) lorsqu'on chauffe l'oxyde de zinc en présence d'hydrogène. On constate une désorption au moment de l'augmentation de température puis une réadsorption lente fig.(16), ce qui peut s'interpréter par la présence de deux sortes de sites où les énergies

d'activation d'adsorption sont différentes.



temps/h  
LILLE

Fig, 16

Le catalyseur stabilisé adsorbe donc une très faible quantité d'hydrogène  $1,46 \cdot 10^{-5}$  mole/g pour 2,5 g d'oxyde de zinc. Cette adsorption peut être observée de nouveau après passage sous vide  $10^{-3}$  torr pendant un temps relativement long (12h), ou après une adsorption supplémentaire d'oxygène fig.(17).

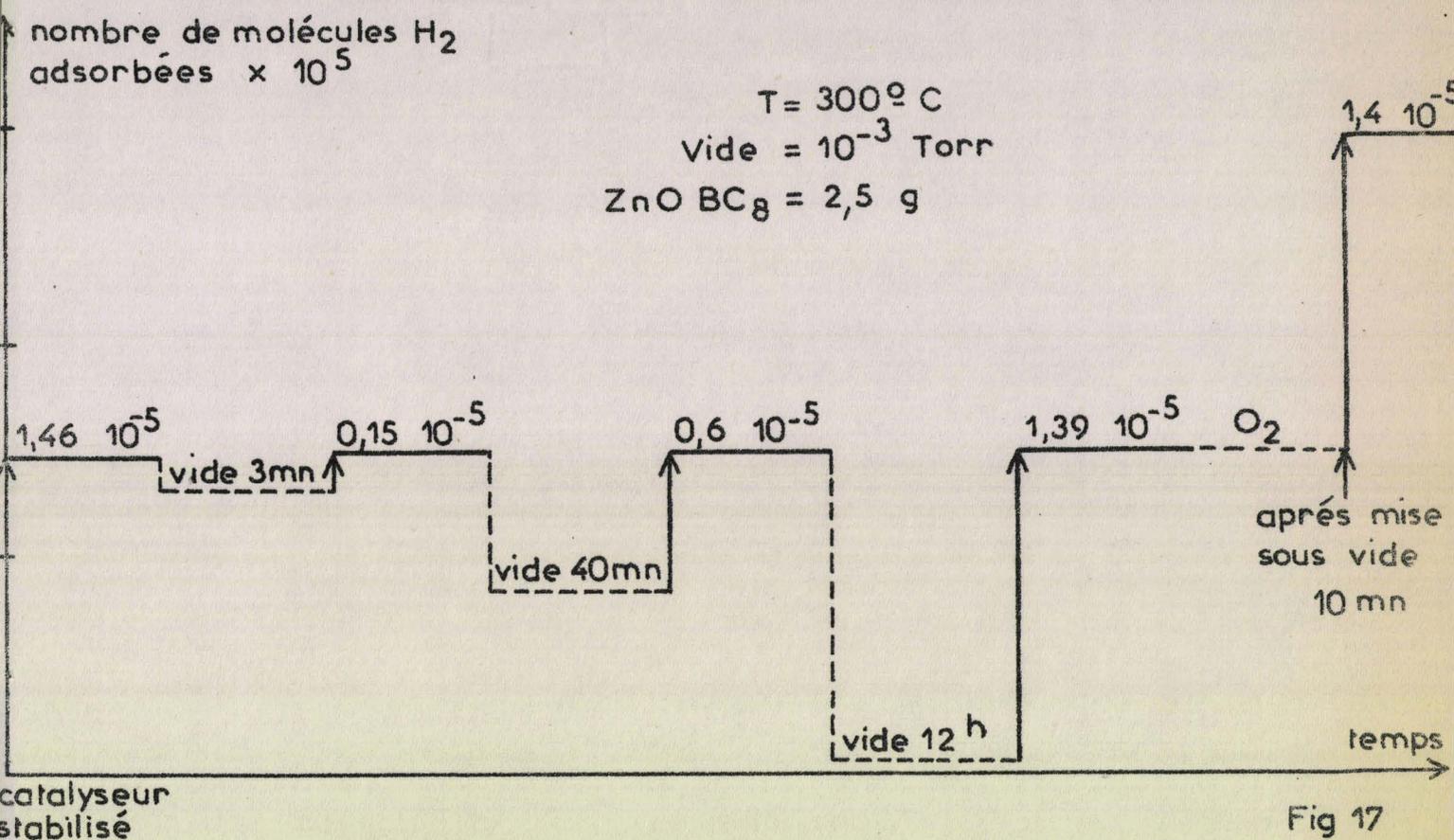


Fig 17

Un calcul approché rend compte du recouvrement de la surface par une molécule d'hydrogène "adsorption d'hydrogène seul" et par une "molécule d'eau" lors de l'adsorption synergique.

Nombre de molécules/g d'hydrogène adsorbées :  $1,4 \cdot 10^{-5}$ .

Poids de catalyseur : 2,5 g.

Aire spécifique :  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Une molécule d'hydrogène occupe donc une aire de :

$$\frac{20 \times 2,5 \times 10^{20}}{1,4 \cdot 10^{-5} \times 6 \cdot 10^{23}} = 600 \text{ \AA}^2$$

Le même calcul montre qu'une "molécule d'eau" après adsorption synergique occupe  $40 \text{ \AA}^2$ .

On voit ainsi la disparité qui existe entre la quantité d'hydrogène adsorbé seul et celle lors de l'adsorption synergique.

CONCLUSION :

Nous avons montré que nos résultats expérimentaux peuvent être résumés dans des expressions numériques.

Dans certains cas ces expressions ne sont pas déterminées sans

ambiguïté. Dans d'autres cas l'accord avec l'expérience n'est pas total

bien que ces écarts puissent être justifiés qualitativement.

Cependant, le phénomène essentiel est que le mélange  $H_2 + O_2$  est adsorbé par la surface dans des conditions où ni  $H_2$  ni  $O_2$  séparément ne

sont adsorbés. L'influence des paramètres tels que temps, température,

pressions partielles peut être évaluée avec une assez bonne précision.

Notre but est de rendre compte de cet ensemble de faits par un

mécanisme. Nous chercherons donc un mécanisme qui justifie les lois quan-

titatives plausibles que nous avons dégagées dans ce chapitre.

--00 0 00--

## CHAPITRE II

## MECANISME DE L'ADSORPTION SYNERGIQUE

--oo O oo--

## I - ANALYSE DU MECANISME

1.- Mécanisme classique d'une réaction catalytique.

On peut résumer ce mécanisme par le schéma suivant :

A.B : réactifs.

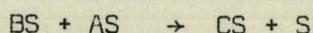
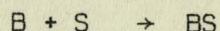
S : site à la surface du catalyseur.

C : produit.

AS, BS, CS : A, B, C chimisorbés en S.

Etape I :  $A + S \rightarrow AS$

Etape II :  $B + AS \rightarrow CS$  soit directement : mécanisme de RIDEAL  
soit par l'intermédiaire d'un mécanisme de LANGMUIR.



Etape III :  $CS \rightarrow C + S$

On note d'abord que l'étape III est absente.

Si on veut appliquer ce schéma à notre réaction on doit envisager deux possibilités :

a)  $A = H_2$ .

Le nombre de sites occupés par  $H_2$  est limité, le nombre de sites occupés par C l'est donc aussi.

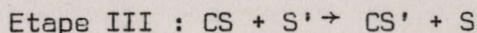
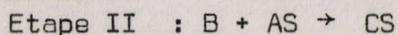
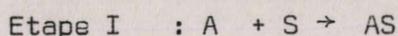
b)  $A = O_2$ .

Etant donné le traitement préalable, on pourrait penser que la surface est déjà saturée en oxygène. Mais la stoechiométrie de la réaction

globale,  $\frac{1}{2} O_2 + H_2 + \text{surface} \rightarrow \text{état adsorbé}$ , montre qu'il faut adsorber  $O_2$ . La situation est donc totalement équivalente à celle du cas a) et dans la suite nous ne distinguerons plus ces deux cas.

De toute façon, il est impossible d'expliquer par un mécanisme classique que l'adsorption des réactifs séparés soit bien plus limitée que le recouvrement par le produit final. On doit donc chercher d'autres solutions.

## 2.- Mécanisme à plusieurs sites.



On distinguera donc des sites catalytiquement actifs S et des sites S' qui ne peuvent qu'adsorber le produit.

Les sites actifs S sont en nombre limité, les sites S' en nombre beaucoup plus grand. On surmonte ainsi la difficulté rencontrée avec le mécanisme classique. Il reste à rendre compte de la cinétique du phénomène.

La vitesse de recouvrement des sites actifs peut s'écrire :

$$\frac{dm_1}{dt} = K (m_{o1} - m_1) - k m_1 (m_{o2} - m_2)$$

$m_1$  : masse adsorbée sur les sites actifs S.

$m_{o1}$  : masse adsorbée à saturation sur les sites S.

$m_2$  : masse adsorbée sur les sites S'.

$m_{o2}$  : masse adsorbée à saturation sur les sites S'.

$K(m_{o1} - m_1)$  : vitesse d'adsorption de  $H_2$  ou  $O_2$  sur les sites S.

$k m_1 (m_{o2} - m_2)$  s'interprète en admettant que la vitesse de recouvrement des sites S' :  $\frac{dm_2}{dt}$  est proportionnelle au recouvrement des sites S et au nombre de sites S' vacants.

Appliquons le principe de l'état stationnaire à l'espèce CS :

$$\frac{dm_1}{dt} = 0 \quad \text{soit} \quad m_1 = \frac{K m_{o1}}{K + k(m_{o2} - m_2)}$$

$$\frac{dm}{dt} \neq \frac{dm_2}{dt} = k m_1 (m_{o2} - m_2)$$

d'où :

$$\frac{dm}{dt} \neq \frac{k (m_{o2} - m_2) K m_{o1}}{K + k(m_{o2} - m_2)} \neq \frac{k(m_{o2} - m) K m_{o1}}{K + k(m_{o2} - m)}$$

On peut alors envisager deux cas :

-  $K \gg k(m_{o2} - m)$  ce qui exprime que le recouvrement des sites S est proche de 1.

$$\frac{dm}{dt} \neq k (m_{o2} - m) m_{o1}$$

La vitesse d'adsorption est donc égale à la vitesse de transfert de l'eau des sites actifs S aux sites d'adsorption S'. On voit mal comment ce processus pourrait dépendre de  $P_{H_2}$  et  $P_{O_2}$  comme on le constate expérimentalement.

-  $K \gg k(m_{o2} - m_2)$  le recouvrement des sites S est alors proche de 0.

$$\frac{dm}{dt} \neq K m_{o2}$$

La relation entre m et t qu'on en déduit n'est pas vérifiée expérimentalement.

Abandonnons le principe de l'état stationnaire et supposons que l'étape III soit équilibrée :

$$\begin{aligned} \frac{m_{o2} - m_2}{m_{o1} - m_1} \frac{m_{o1}}{m_{o2}} &= k' \\ \frac{dm}{dt} &= \frac{dm_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt} = \frac{dm_1}{dt} \left(1 + k' \frac{m_{o2}}{m_{o1}}\right) \\ &= K (m_{o1} - m_1) \left(1 + k' \frac{m_{o2}}{m_{o1}}\right) \\ &= K (m_{o2} - m_2) \frac{m_{o1}}{m_{o2}} \frac{1}{k'} \left(1 + k' \frac{m_{o2}}{m_{o1}}\right) \\ &\neq K \left(1 + \frac{m_{o1}}{m_{o2}} \frac{1}{k'}\right) (m_{o2} - m) \end{aligned}$$

Ce mécanisme est entièrement compatible avec les résultats expérimentaux. Il reste alors à justifier la relation expérimentale entre  $K$  et  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  au moyen d'un mécanisme détaillé se substituant aux étapes I et II.

### 3.- Discussion.

Il est sans doute possible d'imaginer un mécanisme satisfaisant, Mais les espèces chimiques intermédiaires qui y prennent part doivent être choisies de préférence parmi celles dont la présence est reconnue expérimentalement. Beaucoup d'entre elles sont ionisées.

En effet, la présence d'espèces ioniques à la surface des semi-conducteurs ne fait aucun doute, elle est confirmée par les nombreuses conséquences qui en découlent lors d'une chimisorption par exemple : variation de la barrière de potentiel, de l'effet Hall, de la conductivité. Une manière d'atteindre directement certaines de ces espèces, dans la mesure où elles sont paramagnétiques, c'est la R.P.E. (résonance paramagnétique électronique). KOKES (13), SANCIER (14) (15) ont ainsi mis en évidence l'apparition de pics attribués à  $O_2^-$ ,  $O^-$ . La détermination de ces espèces n'est pas exempte d'ambiguïté, mais l'étude de systèmes tels que  $ZnO-O_2$  en fonction de la pression d'oxygène, de réactions hétérogènes,  $CO + O_2$  sur  $ZnO$  permettent une identification relativement précise des pics suivant les variations observées.

On sait que la chimisorption avec transfert électronique, obéit à des lois plus complexes que celles de la cinétique classique. La vitesse de l'adsorption ionique d'oxygène par exemple, ne dépend pas seulement du nombre de sites inoccupés, elle est très vite réduite par l'influence de la barrière de potentiel, créée par la charge superficielle  $q$  due aux ions adsorbés. La hauteur de la barrière est une fonction de  $q$ , elle s'accroît au cours de l'adsorption et s'oppose au transfert d'électrons nécessaire à l'ionisation ce qui limite la quantité de gaz adsorbé (appendice).

L'énergie d'activation du transfert électronique dans le sens solide-adsorbat varie linéairement avec  $V$ . La constante de vitesse dépend donc exponentiellement de  $V$ , en conséquence on peut dire aussi qu'elle est une fonction de la charge superficielle  $q$ .

L'étude de ces transferts est illustrée par de nombreux travaux notamment, pour ZnO, les mesures de potentiel de volta de BEAUFILS (16) et les mesures de conductivité de MORRISSON (18) et de HAUFFE (19).

Nous allons montrer que, si on tient compte des lois applicables aux transferts électroniques et explicitées dans l'appendice, on peut rendre compte approximativement de la relation  $K$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  sans faire appel à l'hypothèse artificielle de deux sites.

#### 4.- Mécanisme inspiré de la théorie électronique.

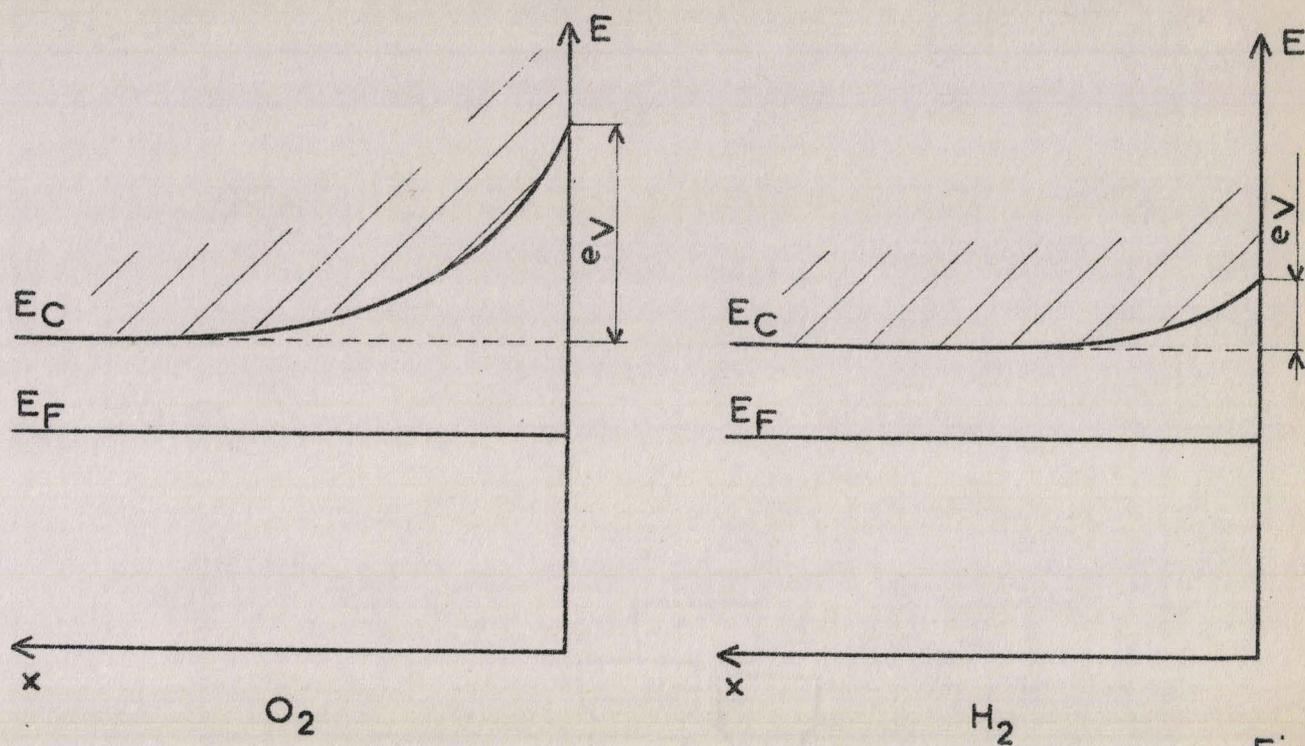
Le nombre de sites  $S$  est celui qui permet l'adsorption de la masse  $m_0$  d'eau.

L'étape I est une adsorption ionique d'oxygène ou d'hydrogène. Il y a création d'une barrière qui limite la quantité de gaz adsorbé. On rend compte ainsi du premier fait, ni l'oxygène, ni l'hydrogène ne sont adsorbés en quantité suffisante pour recouvrir la surface.

L'étape II sera alors la chimisorption de l'ion de charge opposée ce qui diminue la charge à la surface et déplace la barrière en sens inverse. Pour illustrer ce schéma, nous avons effectué des mesures d'adsorption alternées d'oxygène et d'hydrogène.

L'oxyde de zinc stabilisé sous azote (U) plus oxygène à 420°C doit posséder une barrière de potentiel élevée due à une certaine quantité d'ions adsorbés. MORRISSON et MILLER (20) ont effectué des mesures d'adsorption d'oxygène et ont trouvé un maximum vers 430°C. Lorsque la température est ramenée à celle de l'expérience, 300°C, toujours sous  $N_2(U) + O_2$ , on n'observe aucune variation de l'adsorbat, l'arrêt du courant d'oxygène n'entraîne également aucun changement. La barrière de potentiel est donc toujours élevée et l'adsorption d'hydrogène (donneur) est favorisée. On constate en effet cette adsorption par volumétrie (2ème partie, chapitre II) et si on revient sous  $N_2(U) + O_2$  on a une adsorption d'oxygène supplémentaire.

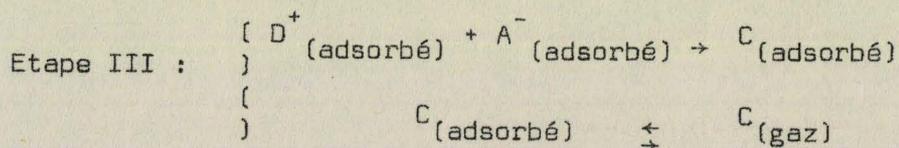
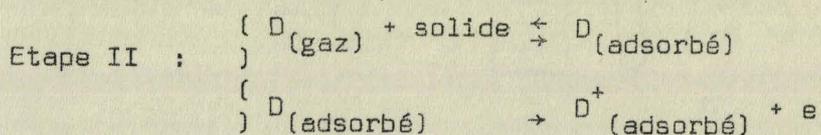
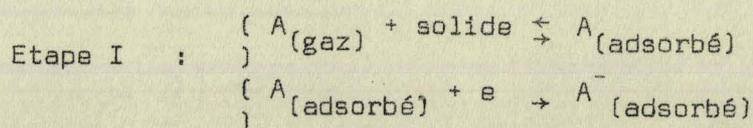
On peut répéter  $n$  fois ces adsorptions alternées jusqu'à une saturation de la surface, identique à celle obtenue lorsque les deux gaz sont présents simultanément. On interprète ce phénomène par une variation de la barrière de potentiel schématisée par les deux diagrammes de bande fig.(18).



Fig, 18

L'étape II réagit donc sur l'étape I et permet à celle-ci de progresser davantage : la chimisorption des deux espèces ionisées de charge opposée n'est plus limitée que par le nombre total de sites à la surface.

On peut écrire ce mécanisme général sous la forme générale suivante :

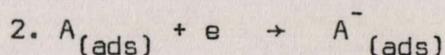
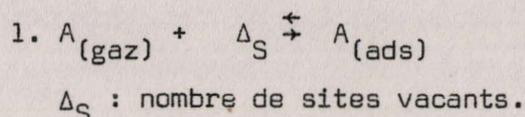


On discute l'exploitation de ce système dans le paragraphe II.

## II - PRINCIPLE DU CALCUL

### 1.- Equations classiques.

Chaque étape du mécanisme donne lieu à une équation suivant le tableau précédent, par exemple pour l'étape I :



L'équilibre 1 conduit à :

$$A_{(ads)} = K_1 P_A \Delta_S$$

La vitesse d'adsorption de  $A_{(ads)}^-$  sera donc :

$$\begin{aligned} \frac{d(A_{(ads)}^-)}{dt} &= k_2 e^{-\frac{eV}{kT}} (A)_{ads} - k_5 (A_{(ads)}^-) (D^+)_{ads} \\ &= k_2 K_1 e^{-\frac{eV}{kT}} P_A \Delta_S - k_5 (A_{(ads)}^-) (D^+)_{ads} \end{aligned}$$

$k_5 (A_{(ads)}^-) (D^+)_{ads}$  est la vitesse de recombinaison des ions pour donner  $C_{(ads)}$ .

Dans le bilan des sites occupés, on néglige toutes les espèces sauf  $C_{(ads)}$ . Les concentrations  $(A)_{ads} + (D)_{ads}$  sont petites, la liaison correspondante avec la surface étant faible. La désorption du produit C, avant saturation de la surface, est très faible. On suppose également que l'on n'a pas d'accumulation d'espèces ioniques.

En fait, ces conditions ne sont pas très restrictives, le détail n'a d'importance que pour la relation entre  $\frac{dm}{dt}$  et  $(m_0 - m)$ , or, on a montré que les résultats expérimentaux étaient compatibles avec un ensemble de lois du type  $\frac{dm}{dt} = K (m_0 - m)^n$ , n variant de 1 à 2, c'est-à-dire que la relation  $\frac{dm}{dt}$ ,  $m_0 - m$  n'est pas très bien définie.

### 2.- Modification due à la théorie de la barrière.

Nous avons un système d'équations formellement identiques aux équations cinétiques classiques. Mais certaines constantes de vitesse

dépendent de la hauteur de barrière.

Nous avons donc une inconnue supplémentaire : la hauteur de barrière qui sera déterminée par la condition  $\frac{dq}{dt} = 0$  soit charge superficielle constante en régime stationnaire.

En effet, l'étape déterminante du mécanisme d'adsorption peut être soit l'adsorption de A, vitesse  $u_A$ , soit l'adsorption de D : vitesse  $u_D$ , soit la recombinaison des ions. La concentration des ions à la surface étant faible devant celle du produit C (adsorption  $O_2$  ou  $H_2 \ll$  adsorption " $H_2O$ ") on suppose que la constante de vitesse de recombinaison des ions est grande devant celles de  $u_A$  et  $u_D$ .

Nous avons montré que  $u_A$  et  $u_D$  étaient fortement influencées par la hauteur de barrière de potentiel. Supposons que celle-ci soit élevée, excès de charges - en surface,  $u_D$  est grande et  $u_A$  pratiquement nulle. Les charges + s'accumulent à la surface ce qui augmente  $u_A$ . A un certain moment  $u_A = u_D$ , on atteint alors un régime stationnaire dans lequel la charge et donc la barrière ont la valeur nécessaire pour que  $u_A = u_D$ . Dès que l'une des vitesses devient plus petite ou plus grande que l'autre, la barrière de potentiel varie toujours de telle sorte qu'elle tend à ramener l'égalité de  $u_A$  et  $u_D$ .

On peut résumer ceci par le schéma suivant :

Un  $\delta q$  petit produit un  $\delta V$  grand (appendice) et les constantes de vitesse qui dépendent exponentiellement de  $V$  varient fortement. Cette variation compense le  $\delta q$  initial et on est ramené à  $\delta q = 0$ .  $u_D$  est ainsi asservie à  $u_A$  par une contre réaction due à la modification du solide provoquée par  $\delta q$ . On peut dire que  $\frac{dq}{dt} = 0$  en régime stationnaire ce qui détermine la hauteur de barrière de potentiel.

### 3. Résumé (21).

$u_A$  est une fonction de la pression partielle de A :  $P_A$ , de la hauteur de la barrière de potentiel  $V$ , et du recouvrement.

$$u_A = f(P_A, V, m_0 - m)$$

$$\text{de même } u_D = g(P_D, V, m_0 - m)$$

L'égalité de  $u_A$  et de  $u_D$  conduit à :

$$V = h(P_A, P_D, m_0 - m)$$

Remarque :

Si  $V$  est une fonction de  $m_0 - m$ ,  $V$  varie avec  $t$  donc  $q$  varie également avec  $t$ . Les variations de  $q$  restant toujours faibles, nous admettrons  $\frac{dq}{dt} = 0$ . Cette approximation n'est pas nécessaire si  $V$  ne dépend pas de  $m_0 - m$ .

La vitesse globale  $U$  est donc égale à  $u_A$  et à  $u_D$  :

$$U = f P_A, h (P_A, P_D, m_0 - m), m_0 - m$$

Ce résultat remarquable montre que la vitesse d'adsorption synergique ne dépend pas de  $V$ .

Les concepts développés par VOLKENSTEIN (27) "réactions de type donneur ou accepteur" n'ont pas de sens ici. La barrière de potentiel s'ajuste pour que la vitesse de l'étape donatrice soit la même que la vitesse de l'étape acceptrice.

### III - APPLICATION A L'ADSORPTION SYNERGIQUE

#### 1.- Mécanisme.

La recherche d'un modèle théorique adapté à l'adsorption synergique doit conduire à :

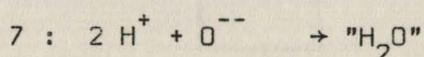
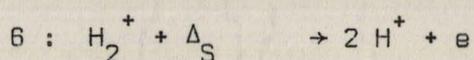
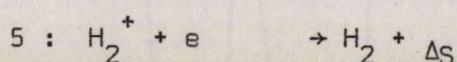
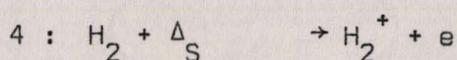
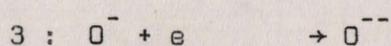
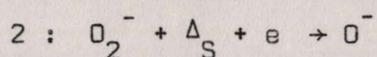
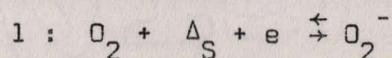
- Une loi cinétique de la forme  $\frac{dm}{dt} = K (m_0 - m)^n$ .
- Une concordance avec les ordres trouvés expérimentalement.

Remarque.

Pour des températures égales ou inférieures à 250°C, le phénomène ne sera pas examiné d'un point de vue théorique. En effet, on a déjà signalé que les mesures sont alors plus lentes, moins reproductibles et qu'une loi :  $\frac{dm}{dt} = K (m_0 - m)^n$  s'applique plus difficilement. TAYLOR et STROTHER (22) ont été les premiers à observer la présence de deux sortes de sites à la surface de l'oxyde de zinc pour l'adsorption d'hydrogène dans le domaine de température où a lieu l'adsorption synergique. Il est probable que le mécanisme proposé pour rendre compte de l'adsorption synergique correspond à un seul type d'adsorption de l'hydrogène. Par contre, pour  $T < 250^\circ\text{C}$  on a deux modèles théoriques qui correspondent aux deux

mécanismes basse température et haute température. Lorsque T décroît le mécanisme basse température prend de plus en plus d'importance et s'il a un ordre nul par rapport à l'hydrogène ceci se manifeste par la décroissance de l'ordre observé expérimentalement.

On a donc supposé un mécanisme du type :



$\Delta_S$  : désigne un site vacant.

$H_2$  ou  $O_2$  s'adsorbent en faible quantité, et une hypothèse de départ sera que les concentrations ioniques sont petites devant la concentration du produit de la réaction " $H_2O$ ". La constante de vitesse de la réaction 7 est donc grande devant celles des autres réactions.

On applique le principe de l'état stationnaire à  $(O^-)$  et  $(H_2^+)$ , ces concentrations restent constantes à la surface du solide.

On doit avoir :

$$\frac{d(H^+)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(O^{--})}{dt}$$

équation qui exprime la conservation de la charge superficielle en régime stationnaire.

## 2.- Calcul.

$$u_D = \frac{d(H^+)}{dt} = k_6 (H_2^+) \Delta_S$$

$$u_A = \frac{1}{2} \frac{d(O^{--})}{dt} = \frac{1}{2} k_3 (O^-)(e)$$

L'application du principe de l'état stationnaire à  $(O^-)$  et  $(H_2^+)$  donne :

$$\frac{d(H_2^+)}{dt} = 0 = k_4 P_{H_2} \Delta_S - k_5 (H_2^+)(e) - k_6 (H_2^+) \Delta_S$$

$$\frac{d(O^-)}{dt} = 0 = 2 k_2 (O_2^-)(e) \Delta_S - k_3 (O^-)(e)$$

L'équilibre 1 conduit à :

$$(O_2^-) = K_1 P_{O_2} (e) \Delta_S$$

d'où :

$$u_A = k_2 (O_2^-)(e) \Delta_S = k_2 K_1 P_{O_2} (e)^2 \Delta_S^2$$

$$u_D = k_6 (H_2^+) \Delta_S = \frac{k_6 k_4 P_{H_2} \Delta_S^2}{k_5 (e) + k_6 \Delta_S}$$

En régime stationnaire  $u_A = u_D$ .

$$k_2 K_1 P_{O_2} (e)^2 \Delta_S^2 = \frac{k_6 k_4 P_{H_2} \Delta_S^2}{k_5 (e) + k_6 \Delta_S}$$

Cette équation permet de déterminer  $(e)$  en fonction de  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $\Delta_S$  mais vu la complexité de l'expression obtenue il y a lieu de procéder à des simplifications.

a)  $k_5 (e) \ll k_6 \Delta_S$  : ce qui signifie que la réaction 5 n'intervient pas dans le mécanisme global.

$$u_D = k_4 P_{H_2} \Delta_S = U_1$$

b)  $k_5 (e) \gg k_6 \Delta_S$  : les réactions 4 et 5 sont alors équilibrées.

$$k_2 K_1 P_{O_2} (e)^2 \Delta_S^2 = \frac{k_6 k_4 P_{H_2} \Delta_S^2}{k_5 (e)}$$

$$\text{Soit : } (e) = \left( \frac{k_6 k_4 P_{H_2}}{k_5 k_2 K_1 P_{O_2}} \right)^{1/3}$$

En portant cette valeur de  $(e)$  dans  $u_A$  par exemple on aura :

$$u_2 = k_2 K_1 P_{O_2} \left( \frac{k_6 k_4 P_{H_2}}{k_5 k_2 K_1 P_{O_2}} \right)^{2/3} \Delta_S^2$$

$$u_2 = (k_2 K_1)^{1/3} \left( \frac{k_6 k_4}{k_5} \right)^{2/3} P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} \Delta_S^2$$

On constate dans les deux cas, que la concentration électronique en surface ( $e$ ), donc  $V$ , est indépendante du recouvrement de la surface, ceci résulte du choix du modèle théorique en vue d'une valeur simple de  $n$  : 1 ou 2.

### 3.- Comparaison avec l'expérience.

Le modèle théorique utilisé conduit à deux expressions de la vitesse globale :

$$U_1 = K P_{H_2} \Delta_S$$

$$U_2 = K' P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} \Delta_S$$

$\Delta_S$  concentration des sites libres à la surface de l'oxyde de zinc est proportionnelle à  $m_o - m$ .

Soit :

$$U_1 = \frac{dm}{dt} = K P_{H_2} (m_o - m)$$

Cette loi est du type (1), elle est d'ordre 1 par rapport à  $H_2$  et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène, c'est en accord avec l'expérience pour  $ZnO BC_{8-5}$ .

$$U_2 = \frac{dm}{dt} = K' P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} (m_o - m)^2$$

Cette loi est également compatible avec l'expérience pour  $ZnO BC_8$  et  $ZnO BC_{8-3}$ . Seul l'ordre par rapport à  $H_2$  est plus faible mais ceci peut être dû à la diffusion d'ions  $H^+$  comme on le verra par la suite.

Le changement de mécanisme réactionnel (conditions a) ou b) ) proposé pour expliquer les résultats expérimentaux peut être dû à l'influence de la concentration électronique dans le catalyseur. En effet, les trois oxydes de zinc étudiés diffèrent seulement par la température de recuit sous oxygène. Ces divers traitements modifient le nombre de défauts dans le réseau du solide et occasionnent une diminution de l'aire spécifique lorsque la température du traitement croît, celle-ci étant en accord avec la diminution de la surface accessible lors de l'adsorption synergique. Le frittage du catalyseur à  $430^\circ C$ , sous l'influence des cycles d'expérience, ne modifiant pas la cinétique d'adsorption (chapitre I, paragraphe I), il doit en être de même pour un catalyseur recuit à plus haute température.

Il est donc vraisemblable que le changement de mécanisme est dû à une variation du nombre de défauts dans le solide. Cette hypothèse a été confirmée par les résultats de GRIMBLOT (23) qui a montré que sur nos catalyseurs la non stoechiométrie était plus accentuée sur un catalyseur recuit à 430°C que sur un catalyseur recuit à plus haute température. Si la concentration électronique est directement liée à cet écart à la stoechiométrie, on remarque que l'hypothèse  $k_5(e) \ll k_6\Delta_S$  est bien valable pour un catalyseur recuit à haute température (concentration électronique petite) et l'hypothèse  $k_5(e) \gg k_6\Delta_S$  valable pour un catalyseur recuit à 430°C.

#### IV - C O N C L U S I O N

Le mécanisme basé sur les variations de la hauteur de barrière de potentiel nous paraît plus plausible que le mécanisme à plusieurs sites pour les raisons suivantes :

- On a des preuves expérimentales de la présence d'espèces ioniques à la surface de l'oxyde de zinc.
- Les variations de la barrière sont mises en évidence par mesure du potentiel de volta.
- Le mécanisme rend compte du rôle simultanément de  $O_2$  et  $H_2$  et de l'ordre de grandeur des ordres.

Cependant, on ne prouve pas un mécanisme par un accord avec la cinétique. Il importe de montrer plus directement le rôle de la barrière.

## CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE  
DU ROLE DE LA BARRIERE

--oo O oo--

## I - ETUDE QUALITATIVE

1.- Principe.

La mesure directe de  $V$  par potentiel de contact est rendue délicate par la présence de vapeur d'eau (16) due à la désorption.

$V$  peut être accessible par des mesures de la conductivité  $\sigma$ , si on admet que celle-ci est contrôlée par le saut de la barrière. En effet, s'il est possible d'appliquer la statistique de BOLTZMAN (concentration de donneurs pas trop élevée pour qu'il n'y ait pas de dégénérescence) :

$$(e) = (e)_i e^{-\frac{eV}{kT}}$$

$(e)_i$  : concentration des électrons à l'intérieur du solide déterminée par la position du niveau de FERMI.

$\sigma$  est alors donnée par :

$$\sigma = \mu (e)_i e^{-\frac{eV}{kT}}$$

$\mu$  : mobilité (constante pour une température fixée).

Ces mesures doivent être faites à basse fréquence  $< 10^6$  Hz d'après SALTZBURG et coll. (24), car dans ces conditions, les effets observés sont très influencés par les interactions gaz-solide.

La cellule utilisée et la technique de mesure sont décrites dans la 2ème partie, chapitre IV.

Si on admet le mécanisme décrit chapitre II, on s'attend aux résultats suivants : en régime stationnaire, la concentration électronique en surface  $(e)$  est égale à  $k \left(\frac{P_{H_2}}{P_{O_2}}\right)^{1/3}$  pour  $ZnO BC_8$ , elle reste donc constante pour  $T, P_{O_2}, P_{H_2}$  fixés. Après la mise en régime stationnaire,  $\sigma$  doit donc rester constante.

## 2.- Résultats.

Les courbes obtenues  $\sigma = f(t)$  sur  $ZnO BC_8$  pendant l'adsorption synergique présentent toutes la même allure fig.(19).

La conductivité croît fortement au début pour décroître ensuite suivant une loi qui dépend de la température et des pressions d'oxygène et d'hydrogène.

La croissance de la conductivité au début, s'explique très bien par le fait que l'oxyde de zinc de départ est recouvert d'oxygène adsorbé (la stabilisation étant effectuée sous azote U plus 1 % d'oxygène), la barrière de potentiel est très élevée, elle favorise donc l'adsorption de l'hydrogène :  $u_D > u_A$ .

L'apport de charges + modifie la charge superficielle,  $u_A$  croît, et on atteint le régime stationnaire  $u_D = u_A$ . A ce stade de la réaction  $\sigma$  devrait rester constante, or on constate une décroissance qui met en doute le mécanisme précédent.

## 3.- Interprétation.

L'analyse du mécanisme général de l'adsorption synergique a montré que V pouvait dépendre du recouvrement de la surface :

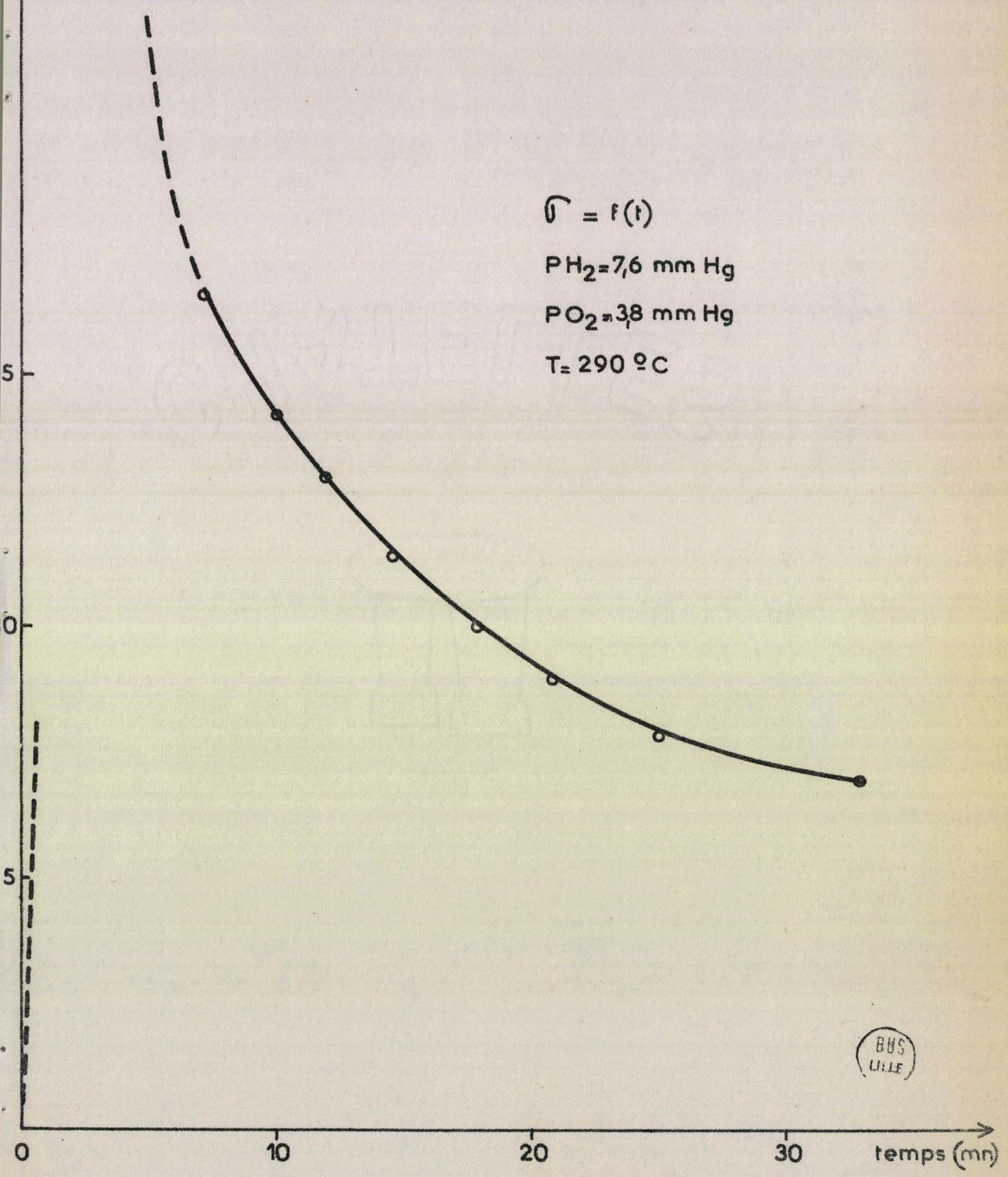
$$V = h (P_A, P_D, m_0 - m)$$

Le modèle théorique précédent conduit à  $V = h (P_A, P_D)$ , on peut donc essayer d'améliorer ce modèle pour rendre compte de la décroissance de  $\sigma$ .

Lorsque le recouvrement de la surface par les molécules "H<sub>2</sub>O" croît, le fait que (e) décroisse laisse entendre que l'une des vitesses  $u_A$  ou  $u_D$  a tendance à décroître plus vite en fonction du recouvrement que l'autre. Si  $u_D$  décroît plus vite que  $u_A$ , la variation de la charge superficielle qui en résulte provoque une élévation de la barrière qui compense l'effet dû au recouvrement de la surface, c'est-à-dire qu'elle diminue la constante de vitesse de  $u_A$ . Dans ces conditions,  $u_D$  reste très proche de  $u_A$ .

On conservera donc dans le calcul théorique, l'hypothèse  $\frac{dq}{dt} = 0$ , variation de la charge très faible en régime stationnaire, soit  $u_D = u_A$ .

$\sigma$  (unités arbitraires)



$\sigma = f(t)$

$P_{H_2} = 7,6 \text{ mm Hg}$

$P_{O_2} = 3,8 \text{ mm Hg}$

$T = 290 \text{ }^\circ\text{C}$

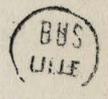


Fig 19

#### 4.- Conclusion.

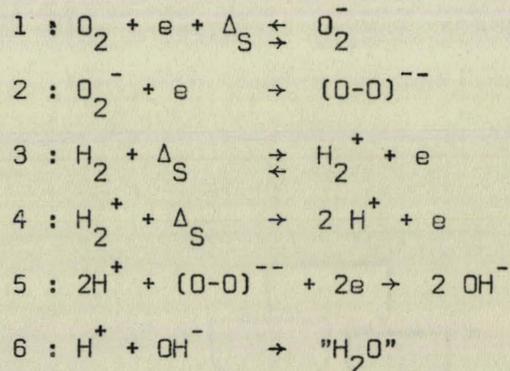
Les variations importantes de  $\sigma$  pendant l'adsorption synergique montrent le rôle joué par la barrière de potentiel et justifient les hypothèses émises dans le chapitre II.

La cinétique de l'évolution initiale de  $\sigma$  ne peut pas être mesurée, le phénomène étant trop rapide, mais on atteint rapidement un régime stationnaire qu'il est possible d'étudier en fonction de  $T$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $m_0 - m$ .

## II - M E C A N I S M E M O D I F I E

### 1.- Modification du mécanisme.

Un mécanisme réactionnel différent qui tient compte des hypothèses précédentes, peut être imaginé. On suppose que l'adsorption d'hydrogène nécessite la présence de deux sites à la surface de l'oxyde de zinc du fait de la rupture de la liaison H-H alors que l'adsorption d'oxygène ne nécessite qu'un seul site :



Dans nos hypothèses, les réactions 5 et 6 qui sont des recombinaisons d'ions à la surface de l'oxyde de zinc pour former des molécules "H<sub>2</sub>O" sont considérées comme très rapides.

La condition de conservation de la charge, compte tenu de l'ensemble des transferts électroniques s'écrit :

$$U = \frac{d(H^+)}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d(O_2^{--})}{dt}$$

2.- Calcul de U.

On a :

$$\frac{d(H^+)}{dt} = k_4 (H_2^+) \Delta_S$$

$$\frac{1}{4} \frac{d(O_2^{--})}{dt} = \frac{1}{4} k_2 (O_2^-)(e)$$

Les équilibres 1 et 3 donnent les valeurs de  $(O_2^-)$  et  $(H_2^+)$  :

$$(O_2^-) = K_1 P_{O_2} (e) \Delta_S$$

$$(H_2^+) = K_3 \frac{P_{H_2} \Delta_S}{(e)}$$

d'où :

$$u_D = \frac{d(H^+)}{dt} = k_4 K_3 \frac{P_{H_2} \Delta_S^2}{(e)}$$

$$u_A = \frac{1}{4} \frac{d(O_2^{--})}{dt} = \frac{1}{4} k_2 K_1 P_{O_2} (e)^2 \Delta_S$$

L'égalité des vitesses  $u_A$  et  $u_D$  entraîne :

$$(e) = K \left( \frac{P_{H_2}}{P_{O_2}} \Delta_S \right)^{1/3} \text{ avec } K = \left( \frac{4 k_4 K_3}{k_2 K_1} \right)^{1/3}$$

$$\text{et } U = u_A = u_D = K' P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} \Delta_S^{5/3}$$

$$\text{avec } K' = \left( \frac{k_2 K_1}{4} \right)^{1/3} (k_4 K_3)^{2/3}$$

Ce qu'on peut écrire :

$$\frac{dm}{dt} = K' P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} (m_0 - m)^{5/3}$$

Les ordres par rapport à  $O_2$  et à  $H_2$  sont les mêmes que ceux trouvés avec le mécanisme précédent et la loi cinétique :

$$\frac{dm}{dt} = K'' (m_0 - m)^{5/3}$$

$$\text{ou } (m_0 - m)^{-2/3} = K'' t + m_0^{-2/3}$$

est compatible avec l'expérience. Tableau IX, fig.(20).

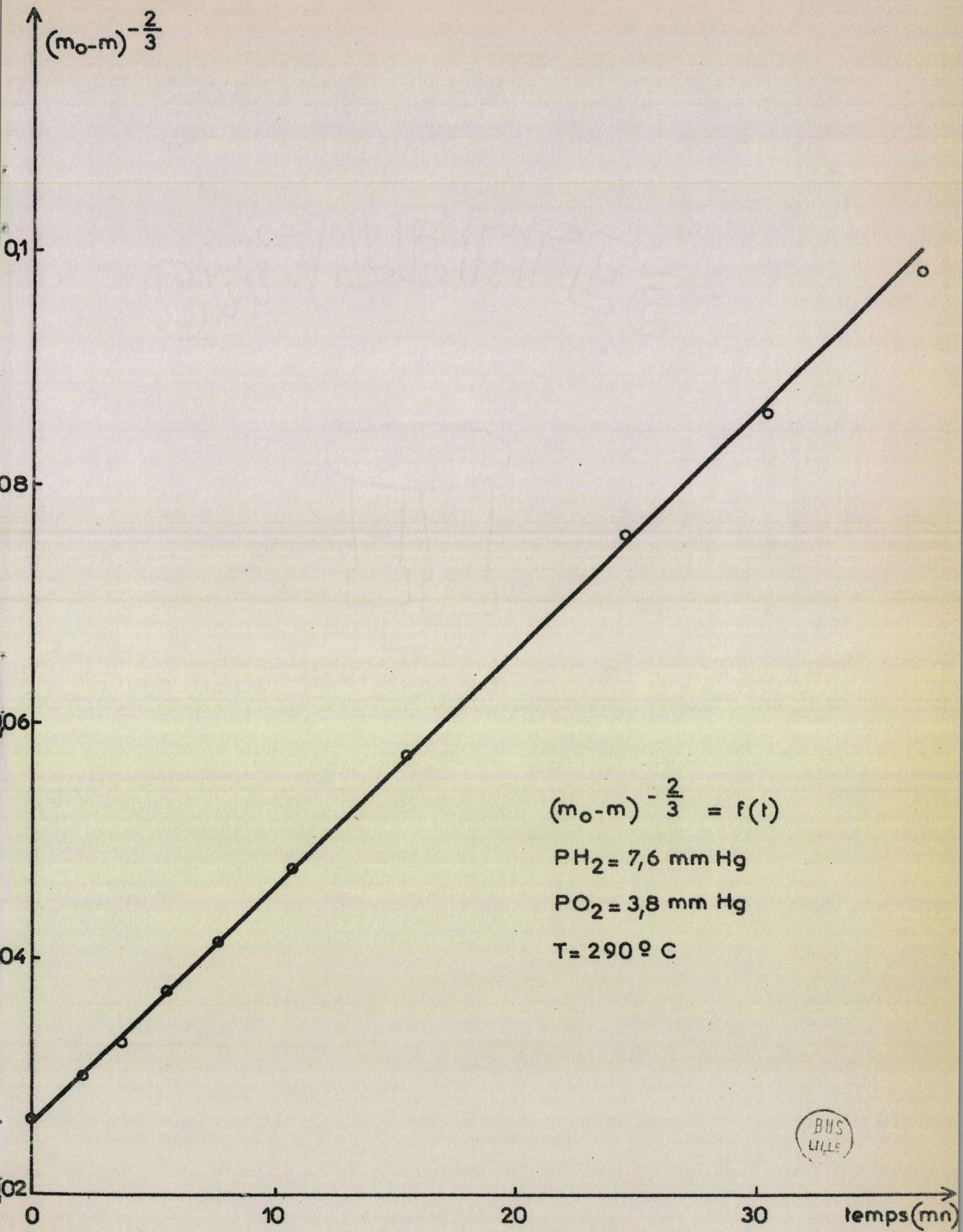


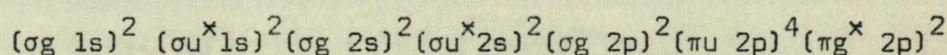
Fig 20

TABLEAU IX

t(mn)	m (µg)	(m <sub>0</sub> -m)(µg)	(m <sub>0</sub> -m) <sup>-2/3</sup>
0	0	250	0,0263
2,25	50	200	0,0302
3,75	75	175	0,0331
5,60	100	150	0,0372
7,94	125	125	0,0417
10,9	150	100	0,0478
15,6	175	75	0,0575
24,4	200	50	0,076
30,8	210	40	0,085
37,4	215	35	0,098

### 3.- Justification du mécanisme modifié.

Le fait de considérer l'ion  $O_2^{--}$  dans le mécanisme peut être justifié en examinant les orbitales moléculaires de  $O_2$  :



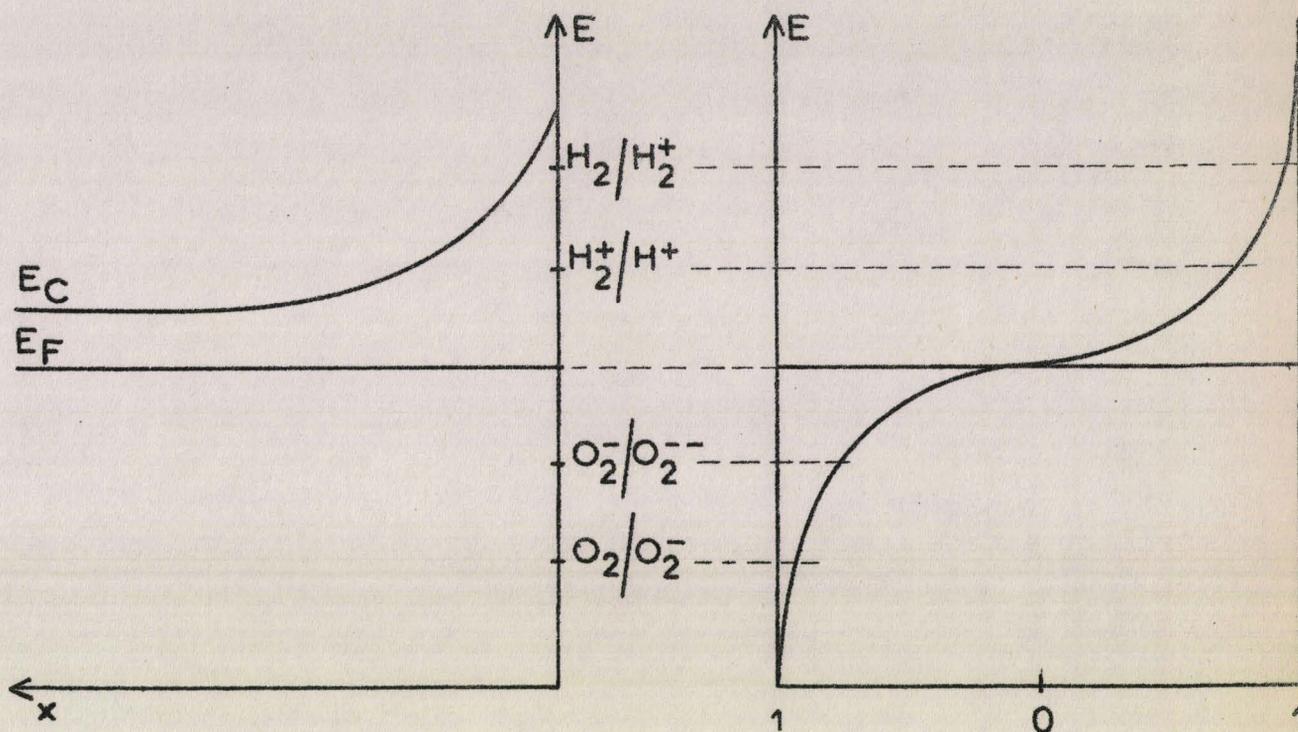
On voit que l'orbitale moléculaire  $(\pi_g^* 2p)$  est incomplètement remplie, en ajoutant deux électrons on obtient une configuration électronique stable où toutes les orbitales moléculaires sont remplies avec 10 électrons liants et 8 antiliants.

L'énergie de dissociation de cet ion est plus petite que celle de  $O_2$  (10 électrons liants, 6 antiliants) mais il est possible que le deuxième site d'adsorption nécessaire à la rupture de la liaison n'apporte pas l'énergie capable de provoquer la dissociation ou que la réaction 5 soit très rapide à ce stade de l'adsorption.

Par contre, pour l'hydrogène, dans le domaine de température où a lieu l'adsorption synergique, de nombreuses mesures expérimentales prouvent une dissociation de la molécule :

- Mesures d'échanges isotopiques : O PARRAVANO et M. BOUDART (25).
- Mesures infra-rouge: EISCHENS et coll. (26).

Dans ces conditions, le diagramme suivant indique la disposition des différents niveaux d'énergie et leur degré d'occupation.



Fig, 21

### III - VERIFICATION EXPERIMENTALE

#### 1.- Principe.

L'expression de  $(e)$ ,  $K \left( \frac{P_{H_2}}{P_{O_2}} \right)^{1/3} (m_0 - m)^{1/3}$  peut être exploitée expérimentalement.

Pour les pressions partielles et la température constantes, on ne peut pas mesurer directement  $\sigma = f(m_0 - m)$  mais on mesure  $\sigma = g(t)$  et  $(m_0 - m) = h(t)$ . On doit donc éliminer le temps ce qui n'est possible que pour des échantillons de masse identique.

On note les valeurs de  $\sigma$  ( $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ ) pour des temps ( $t_1, t_2, \dots$ ) déterminés à partir de l'instant où on introduit les réactifs ( $O_2 + H_2$ ). Dans les mêmes conditions de température et de pressions partielles, à partir de la courbe gravimétrique  $m = f(t)$ , on ajuste  $m_0$  pour obtenir une droite  $(m_0 - m)^{-2/3} = f(t)$ . Pour le temps  $t_1$ , on connaît alors  $(m_0 - m_1)^{-2/3}$ , ordonnée pour l'abscisse  $t_1$  d'où :

$$(m_0 - m_1)^{1/3} = \left[ (m_0 - m_1)^{2/3} \right]^{-1/2}$$

Il suffit alors de porter sur un graphique les points :  $\sigma_1, \dots$  en fonction de  $(m_0 - m_1)^{1/3}, \dots$

Le tableau X donne les valeurs obtenues à partir des fig.(19) et (20) pour  $ZnO BC_8$  :

$$P_{H_2} = 7,6 \text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = 3,8 \text{ mmHg}$$

$$T = 290^\circ C$$

T A B L E A U X

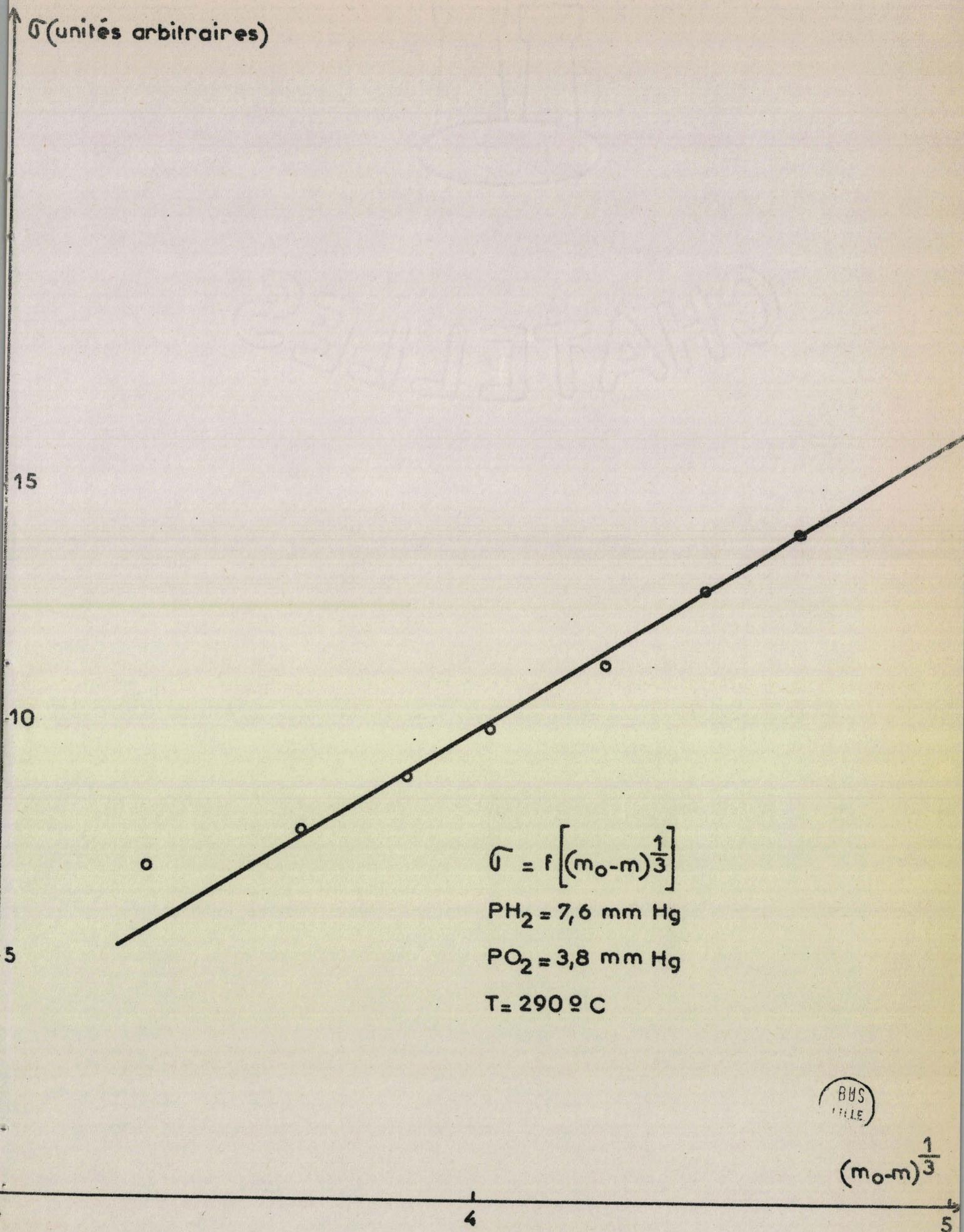
t(mn)	$\sigma$ (unités arbitraires)	$(m_0 - m)^{-2/3}$ $m_0$ et $m$ en $\mu g$	$(m_0 - m)^{1/3}$ $m_0$ et $m$ en $\mu g$
7	16,5	0,0395	5,03
10	14,2	0,046	4,66
12	13	0,05	4,47
14,5	11,35	0,055	4,26
18	10	0,062	4,02
21	9	0,0675	3,85
25	7,85	0,076	3,62
33	7	0,092	3,3

On constate un alignement correct des points expérimentaux en régime stationnaire fig.(22). On peut calculer la pente P de ces droites.

Théoriquement  $P = K \left( \frac{P_{H_2}}{P_{O_2}} \right)^{1/3}$ , il est donc possible de vérifier expérimentalement les ordres  $1/3$  et  $-1/3$  par rapport à  $H_2$  et à  $O_2$ .

## 2.- Résultats.

Cette étude a été réalisée sur  $ZnO BC_8$  à  $290^\circ C$  et  $275^\circ C$ . Suivant le principe établi précédemment, les figures (23) (24) donnent l'ensemble



BUS  
FILE

Fig 22

de courbes obtenues à 290°C avec  $P_{O_2} = 3,8$  mmHg,  $P_{H_2} = 1,9 - 3,8 - 7,6 - 15,2$  mmHg.

On constate que pour  $P_{H_2} = 15,2$  mmHg il est impossible d'aligner les points expérimentaux dans le cadre de la loi  $\sigma = f(m_0 - m)^{1/3}$ , ce sera également le cas lorsque  $P_{O_2} = 0,95$  mmHg et  $P_{H_2} = 7,6$  mmHg. Par contre, dans toutes les autres expériences on obtient une droite dont on peut calculer la pente : P. Tableaux XI et XII.

T A B L E A U X I

290°C.

$P_{O_2} = 3,8$ mmHg $P_{H_2} :$ (mmHg)	P (unités arbitraires)	$P_{H_2} = 7,6$ mmHg $P_{O_2} :$ (mmHg)	P (unités arbitraires)
1,9	3,5	0,95	-
3,8	4,4	1,9	7,7
7,6	6	3,8	6
15,2	-	7,6	4,8

T A B L E A U X I I

275°C.

$P_{O_2} = 3,8$ mmHg $P_{H_2} :$ (mmHg)	P (unités arbitraires)	$P_{H_2} = 7,6$ mmHg $P_{O_2} :$ (mmHg)	P (unités arbitraires)
1,9	2,3	0,95	-
3,8	2,75	1,9	5,2
7,6	3,7	3,8	3,7
15,2	-	7,6	2,9

$$(m_0 - m)^{-\frac{2}{3}}$$

$$(m_0 - m)^{-\frac{2}{3}} = f(t)$$

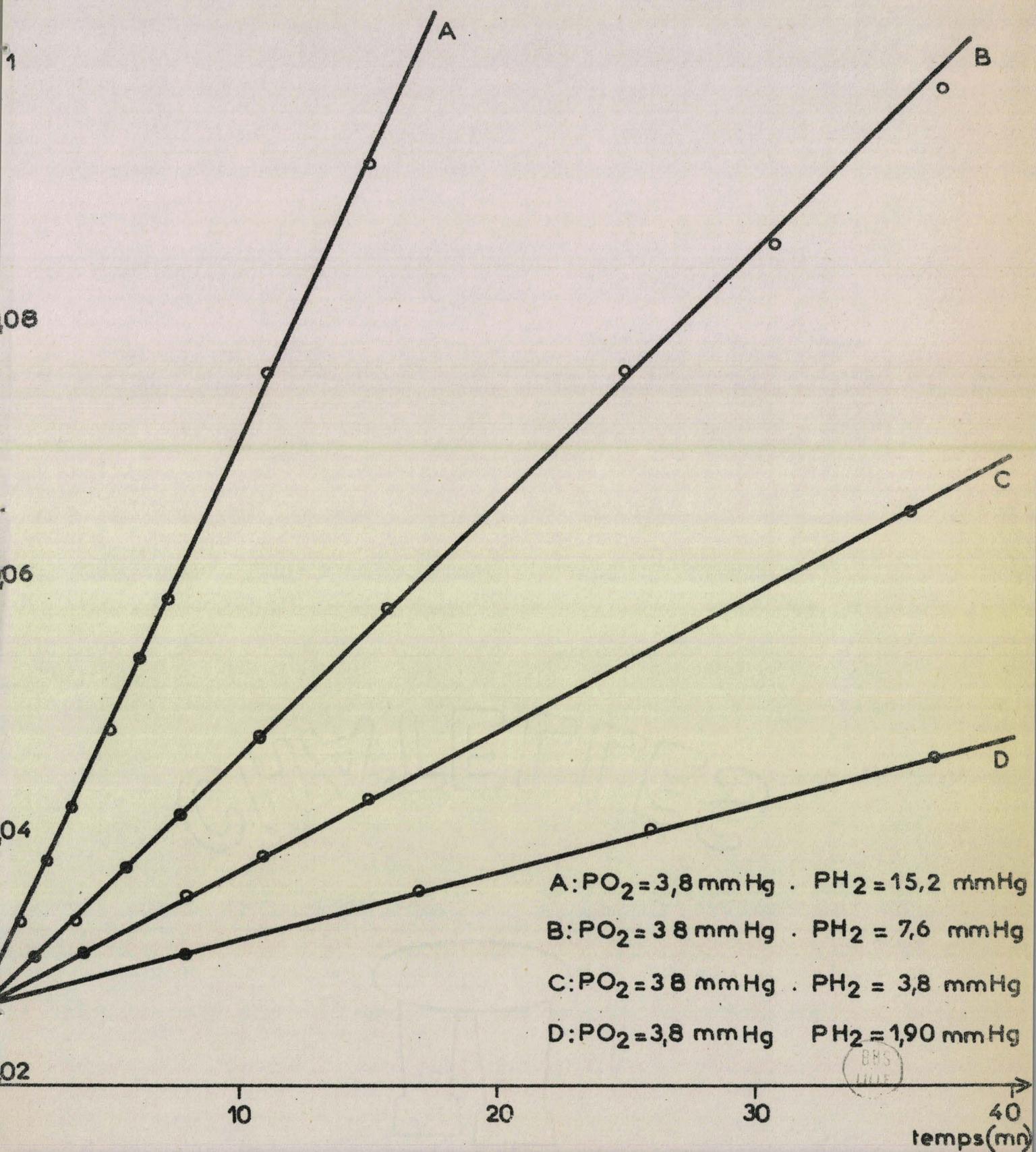


Fig 23

(unités arbitraires)

$$r = f \left[ (m_0 - m)^{\frac{1}{3}} \right]$$

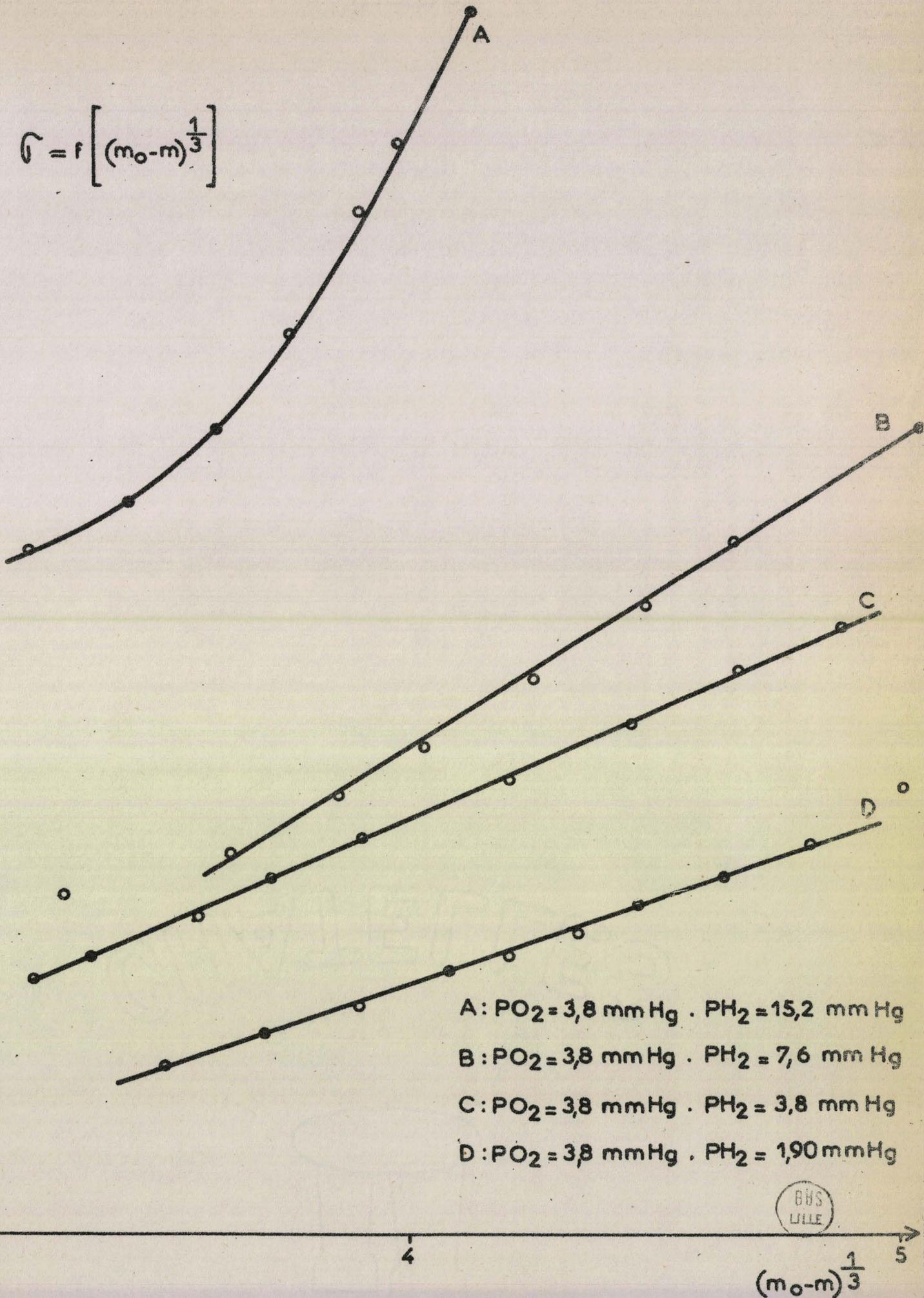


Fig 24

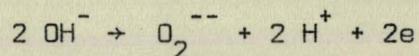
Le tableau XIII donne la valeur des ordres déduits des fig.(25) et (26).

T A B L E A U    X I I I

T(°C)	ordre/O <sub>2</sub>	ordre/H <sub>2</sub>
290	- 0,33	0,4
275	- 0,39	0,36

L'écart entre les résultats expérimentaux obtenus par conductivité et ceux donnés par la théorie peut être dû aux manipulations intermédiaires qui entraînent fatalement des erreurs inhérentes aux systèmes de mesure. L'ensemble des résultats est toutefois cohérent.

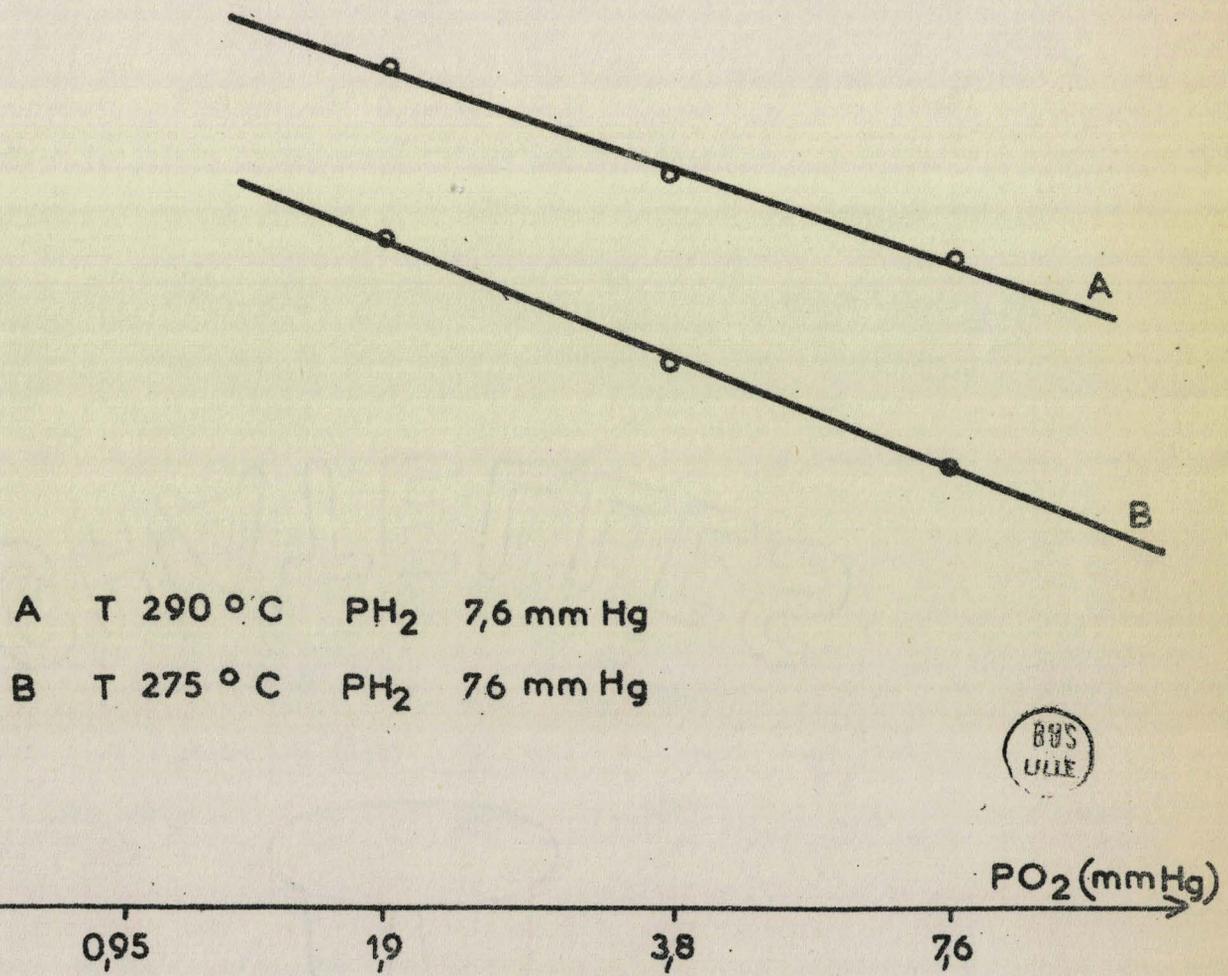
Seul l'ordre par rapport à l'hydrogène trouvé par les mesures gravimétriques de l'adsorption synergique est toujours trop grand par rapport à celui donné par la théorie ou par les mesures de conductivité, on peut en donner une explication qualitative. Lorsque le recouvrement de l'oxyde de zinc par les molécules adsorbées augmente ( $\epsilon$ ) décroît ce qui peut entraîner une réversibilité de la réaction 5 :



La recombinaison des ions devenant plus délicate, on peut avoir une diffusion des ions H<sup>+</sup> dans le réseau de l'oxyde de zinc (28), ce qui a pour effet de diminuer la barrière de potentiel. On s'aperçoit d'ailleurs que les derniers points expérimentaux se placent légèrement au-dessus de la droite  $\sigma = f \left[ (m_0 - m)^{1/3} \right]$ . De plus, lorsque la pression d'hydrogène devient nettement plus grande que la pression d'oxygène, on relève des valeurs de  $\sigma$  nettement trop grandes, l'effet précédent étant certainement beaucoup plus accentué. Dans ces conditions, il est probable que l'ordre par rapport à H<sub>2</sub> augmente car son adsorption devient plus difficile.

$P$  (unités arbitraires)

ORDRE PAR RAPPORT à  $O_2$   
ZnO  $BC_8$



A T 290 °C  $P_{H_2}$  7,6 mm Hg  
B T 275 °C  $P_{H_2}$  76 mm Hg



$PO_2$  (mmHg)

0,95

19

38

76

Fig 25

P (unités arbitraires)

ORDRE PAR RAPPORT à  $H_2$

ZnO  $BC_8$

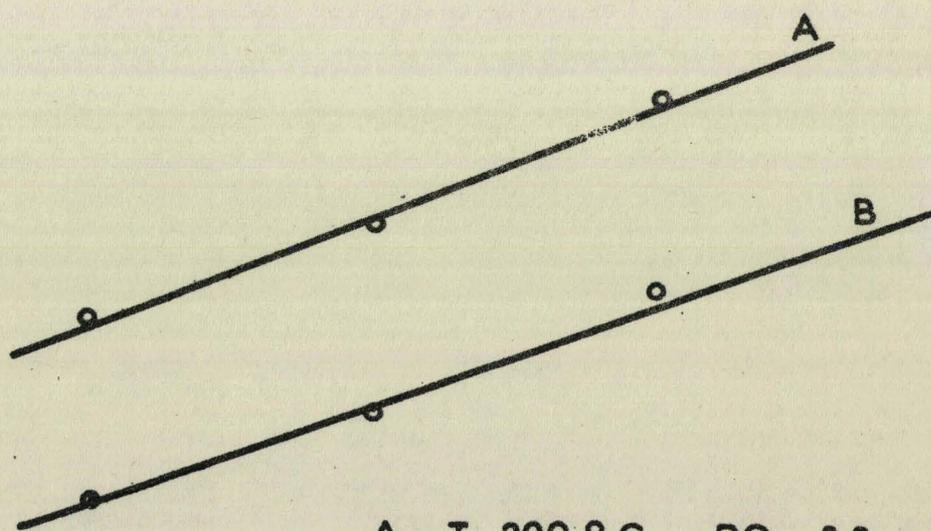
10

5

3

2

1



A = T. 290 °C .  $PO_2$  3,8 mmHg

B = T. 275 °C .  $PO_2$  3,8 mmHg



$PH_2$ (mmHg)

1,9

3,8

7,6

15,2

Fig 26

## IV - C O N C L U S I O N

Les mesures de conductivité ont permis de justifier les hypothèses émises dans le chapitre II, en particulier, le rôle joué par les variations de la barrière de potentiel a été mis en évidence.

Elles ont conduit à modifier légèrement le mécanisme qui est alors compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Ce mécanisme n'est cependant pas prouvé et il est certain que la détermination des espèces ioniques à la surface du solide serait alors d'un grand secours.

--oo 0 oo--

SOLIDE -  
MONTAGES EXPERIMENTAUX

--00 0 00--

## CHAPITRE I

## LE SOLIDE

--oo O oo--

## I - PREPARATION

1.- Choix de la préparation.

La préparation de l'oxyde de zinc a déjà fait l'objet de nombreuses études GERMAIN et coll.(29-30), ROHMER (31-32). Dans la plupart des cas on part du nitrate de zinc et on précipite soit le tartrate, l'oxalate, le carbonate, l'hydroxyde, l'acétate ou le formiate de zinc par le sel d'ammonium correspondant que l'on décompose ensuite thermiquement. Certaines de ces étapes de précipitation ou de décomposition thermique sont mal définies (33).

a) L'hydroxyde peut précipiter en même temps que le tartrate ou l'oxalate d'où deux sortes de cristaux observés au microscope électronique.

b) L'oxalate de zinc est sublimable d'où difficulté pour le décomposer.

c) Les oxydes de zinc obtenus par décomposition de l'hydroxyde, de l'acétate, du formiate donnent des aires spécifiques très faibles.

Cette mise au point rapide nous a conduit à choisir la décomposition du carbonate de zinc. L'observation a posteriori par diffraction X, diffraction et microdiffraction électronique justifiera la validité du choix. En effet, l'échantillon est formé de cristallites de forme quasi-circulaire de taille régulière, le diamètre moyen de ces particules est de  $0,06\mu$  (34).

2.- Préparation.

L'oxyde de zinc a donc été préparé à partir de nitrate de zinc Prolabo pur (impuretés  $<10^{-4}$ ) et du carbonate d'ammonium (R.P. Prolabo).

Le nitrate de zinc et le carbonate d'ammonium sont dissous séparément dans la quantité minimum d'eau bidistillée à froid. Ces solutions saturées sont filtrées sur verre fritté.

On verse alors la solution de  $Zn(NO_3)_2$  dans celle de  $(NH_4)_2CO_3$ . La précipitation est instantanée et s'accompagne d'un fort dégagement gazeux de  $CO_2$ . Après agitation de dix minutes, le précipité est filtré et lavé avec de l'eau bidistillée sous trompe à eau pour éliminer les eaux-mères. Le verre fritté est ensuite placé dans un laveur extracteur, le lavage dure 8 jours en changeant quatre fois l'eau de lavage.

La décomposition thermique se fait en deux étapes :

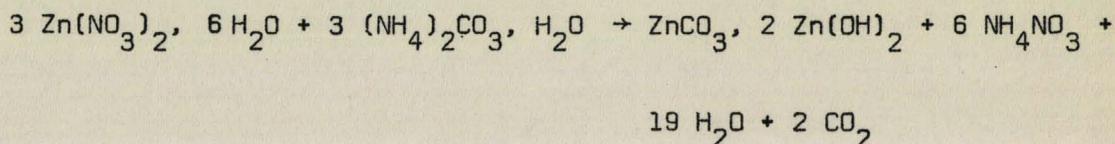
$\alpha$ ) Traitement à  $270^\circ C$  sous courant d'oxygène pendant environ 15h. Le précipité est de nouveau lavé pendant 12h.

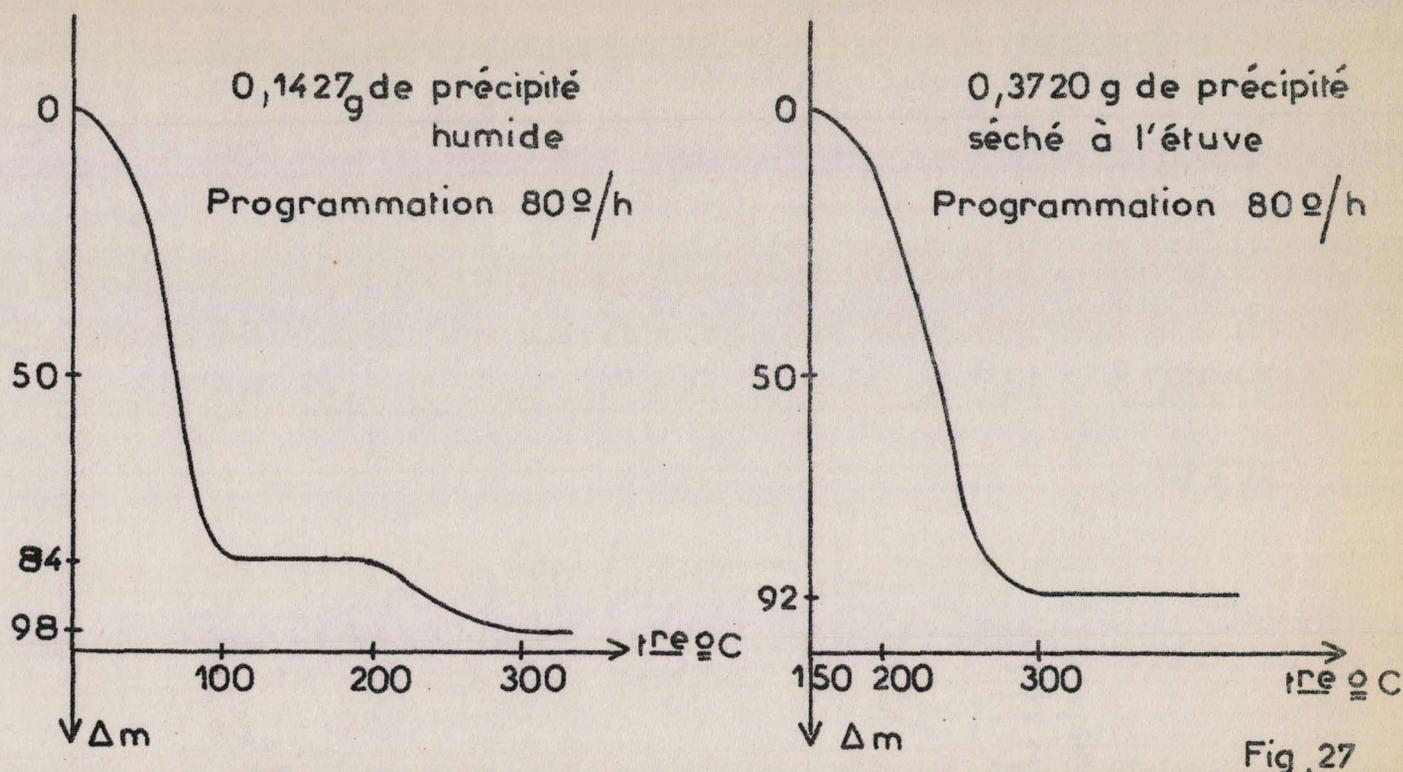
$\beta$ ) Traitement thermique définitif à  $430^\circ C$  sous courant d'oxygène pendant 5h.

Le ZnO ainsi obtenu est tamisé :  $d \leq 40\mu$ .

### 3.- Etude des différentes étapes de cette préparation.

L'étude du composé obtenu par précipitation a été faite par thermogravimétrie. Les deux thermogrammes fig.(27) effectués sous courant d'oxygène sur le précipité humide obtenu après lavage et sur un précipité préalablement séché à l'étuve montrent l'existence d'un seul composé. Un dosage du  $CO_2$  à la sortie de la balance dans deux absorbeurs à amiante sodés en série, après piégeage de l'eau à la température de la carboglace, a permis de définir sans ambiguïté la composition de ce corps :  $ZnCO_3 \cdot 2 Zn(OH)_2$ , la réaction de précipitation peut donc s'écrire :





Fig, 27

L'existence de ce carbonate basique a été vérifiée sur plusieurs préparations légèrement différentes dans les proportions des réactifs de départ. On précise que ce carbonate basique est bien stable et se trouve dans la nature sous le nom de zincolise.

La décomposition thermique de ce carbonate basique se fait donc entre 200 et 250°C. ROHMER et coll. (31-32) ont montré que le solide précipité retient du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  non éliminé par lavage. Ce nitrate se décompose vers 270°C mais il réagit avec l'oxyde de zinc pour redonner du  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . La nécessité du chauffage à 270°C est donc prouvée et ensuite il faut de nouveau laver pour éliminer le nitrate de zinc formé. Le test à la brucine en solution sulfurique sensible aux ions  $\text{NO}_3^-$  sert de contrôle aussi bien dans les eaux de lavage que sur l'oxyde de zinc lui-même.

Le traitement à 430°C sous courant d'oxygène 6 l/h a été dicté par des considérations catalytiques (7). Il a également pour but de stabiliser l'aire spécifique qui décroît de 50  $\text{m}^2/\text{g}$  à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## II - ETUDE TEXTURALE DE L'OXYDE DE ZINC PAR LA METHODE B.E.T. (35)

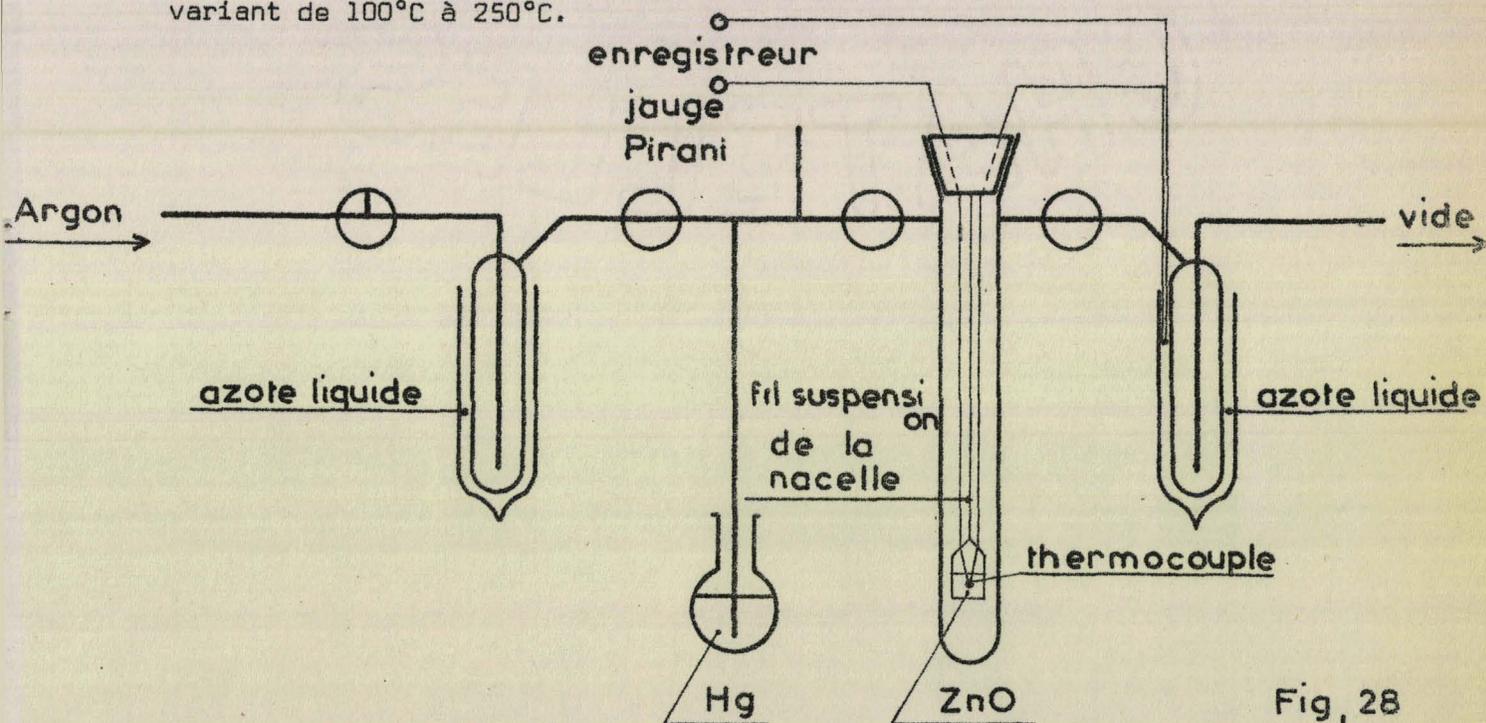
### 1.- Comparaison de mesures volumétriques et gravimétriques.

Le problème expérimental pour la détermination de la surface B.E.T. consiste à mesurer  $m$  : masse de gaz adsorbée pour une pression  $p$  de gaz. Ces mesures

peuvent être faites volumétriquement ou gravimétriquement. Une étude détaillée de la méthode gravimétrique a été faite par OSTYN (36) sur une balance Ugine-Eyraud, elle présente de nombreux avantages par rapport à la méthode volumétrique en particulier celle de suivre toutes les étapes de la manipulation : dégazage, équilibres d'adsorption.

Dans le cas des faibles aires spécifiques  $< 20 \text{ m}^2/\text{g}$  nous avons constaté un léger désaccord entre mesures volumétriques et gravimétriques avec l'argon. Une hypothèse pour expliquer cette différence vient du fait que dans la méthode volumétrique l'échantillon est directement au contact de l'azote liquide, alors que dans la méthode gravimétrique la nacelle contenant l'échantillon est séparée de la source de chaleur ou de froid par un espace vide ou rempli de gaz sous basse pression.

Un montage auxiliaire fig.(28) nous a permis de montrer que sous  $10^{-3}$  torr, la température du solide est inférieure de  $10^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  pour un dégazage variant de  $100^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ .



Fig, 28

Le tube laboratoire et la nacelle contenant ZnO sont identiques à ceux utilisés lors des mesures B.E.T. sur la thermobalance Ugine-Eyraud. Le fil de suspension de la nacelle est en cupron 2/100 mm.

Le thermocouple est en constantan 4/100 mm et en cuivre 4/100 mm. Les fils très fins limitent au maximum les transferts de chaleur. La température de l'échantillon est mesurée directement par rapport à celle de l'azote liquide.

Le tube toujours sous vide étant plongé dans l'azote liquide un écart de 80°C subsiste après 1 h.

Si on admet alors l'argon, cet écart de température décroît très vite pour s'annuler seulement à des pressions supérieures à 2 cm de mercure.

Il est donc évident que suivant les dimensions du tube laboratoire et la forme de la nacelle, il faudra veiller lorsqu'on travaille avec des gaz de faible pression de vapeur saturante ( $P_0 \gtrsim 20$  cm de mercure à la température de l'azote liquide) à avoir un bon équilibre de température entre l'azote liquide et l'échantillon dans le domaine B.E.T. soit  $0,1 < P/P_0 < 0,3$

Dans ces conditions, de très bons accords sont intervenus entre mesures faites par volumétrie sur le montage schématisé fig.(37) et les mesures gravimétriques effectuées sur une balance Uguine-Eyraud et également sur une balance Sartorius.

## 2.- Résultats.

Une étude systématique des aires spécifiques d'échantillons préparés et traités de la même façon montre une dispersion importante fig.(29).

Dans la suite, seul le  $ZnO BC_8$  sera employé pour éviter la présence d'un facteur textural supplémentaire.

D'après les deux courbes, on voit que le traitement thermique de l'oxyde de zinc sous oxygène 6 l/h produit une diminution d'aire spécifique d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Un traitement réducteur sous hydrogène à 420°C provoque également une baisse de l'aire spécifique de l'ordre de 30 % lorsque le traitement précédent sous oxygène a eu lieu à 430°C. Par contre, ce traitement réducteur ne modifie pas les aires spécifiques des échantillons qui ont subi un traitement préalable sous  $O_2$  à plus de 500°C.

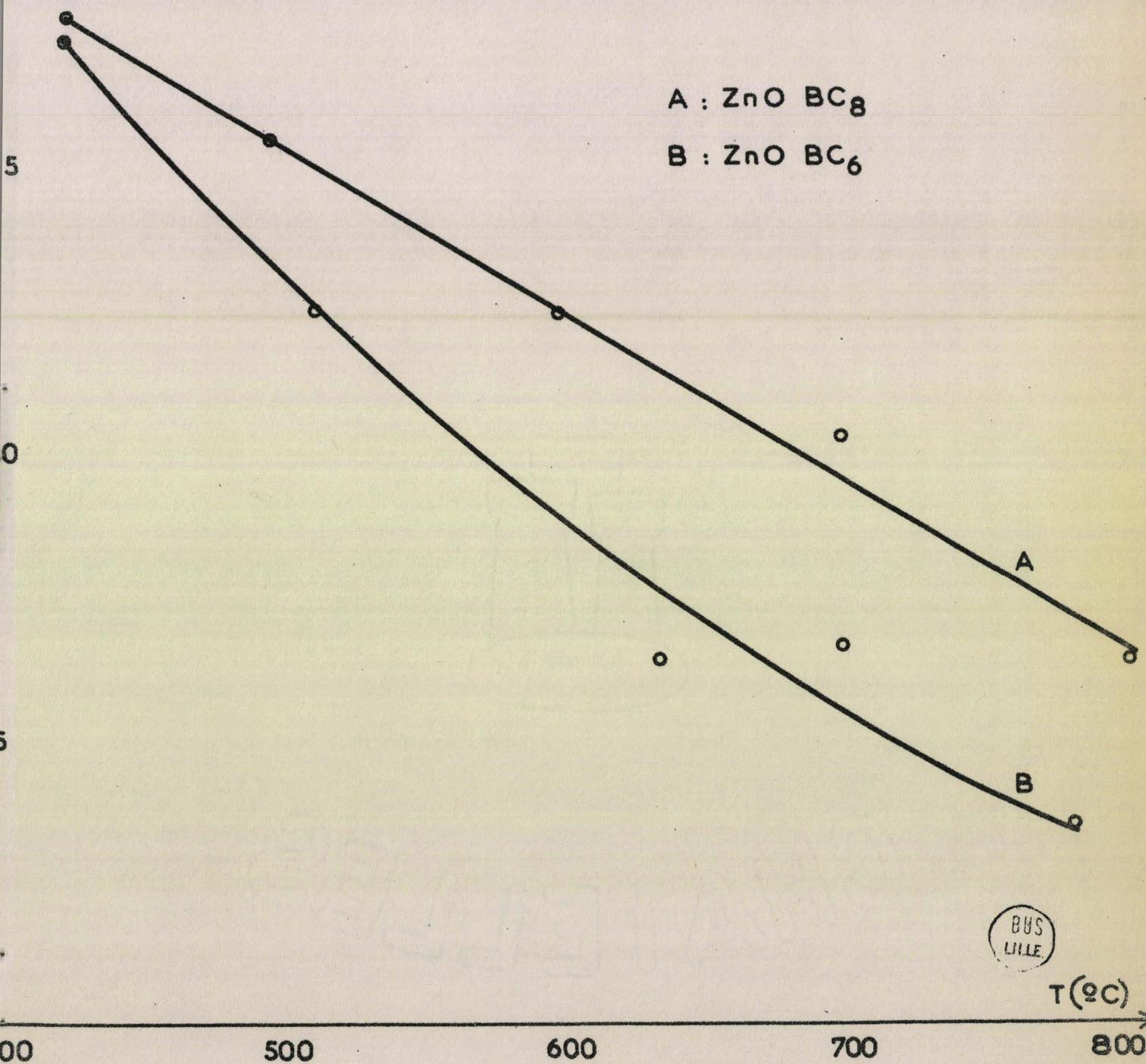
On tient compte de ces effets thermiques ou réducteurs sur l'aire spécifique dans la description de l'adsorption synergique.

## III - M I S E   D U   S O L I D E   D A N S   U N   E T A T   D E R E F E R E N C E

On constate qu'en laissant le solide 48 h à 420°C sous courant d'oxygène 6 l/h très sec, on obtient une masse qui a diminué d'environ 1 %

A. S. (m<sup>2</sup>/g)

AIRES SPECIFIQUE EN FONCTION DE LA  
TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS O<sub>2</sub>



BUS  
LILLE

T(°C)

0

500

600

700

800

Fig 29

par rapport à la masse initiale et qui reste stable si on augmente la température de quelques dizaines de degrés ou si on baisse la température. Des mesures de conductivité ou de potentiel de contact (16) montrent également que le solide obtenu peut être pris comme référence, en effet, les phénomènes observés en fonction de la température (20°C - 420°C) sont alors reproductibles.

Dans le cas de la gravimétrie, l'azote sec + 1 % d'oxygène présente les mêmes avantages que l'oxygène seul, on a vérifié que l'oxyde de zinc ainsi traité se comportait vis à vis de la réaction test "adsorption synergique" de la même façon que le précédent.

La stabilisation ainsi obtenue, est liée à un phénomène qu'on a précisé par une étude comparée de diverses techniques appliquées à des catalyseurs obtenus par des préparations identiques ou mieux sur le même échantillon. Il permet de définir d'une manière plus précise la structure de l'oxyde de zinc de départ.

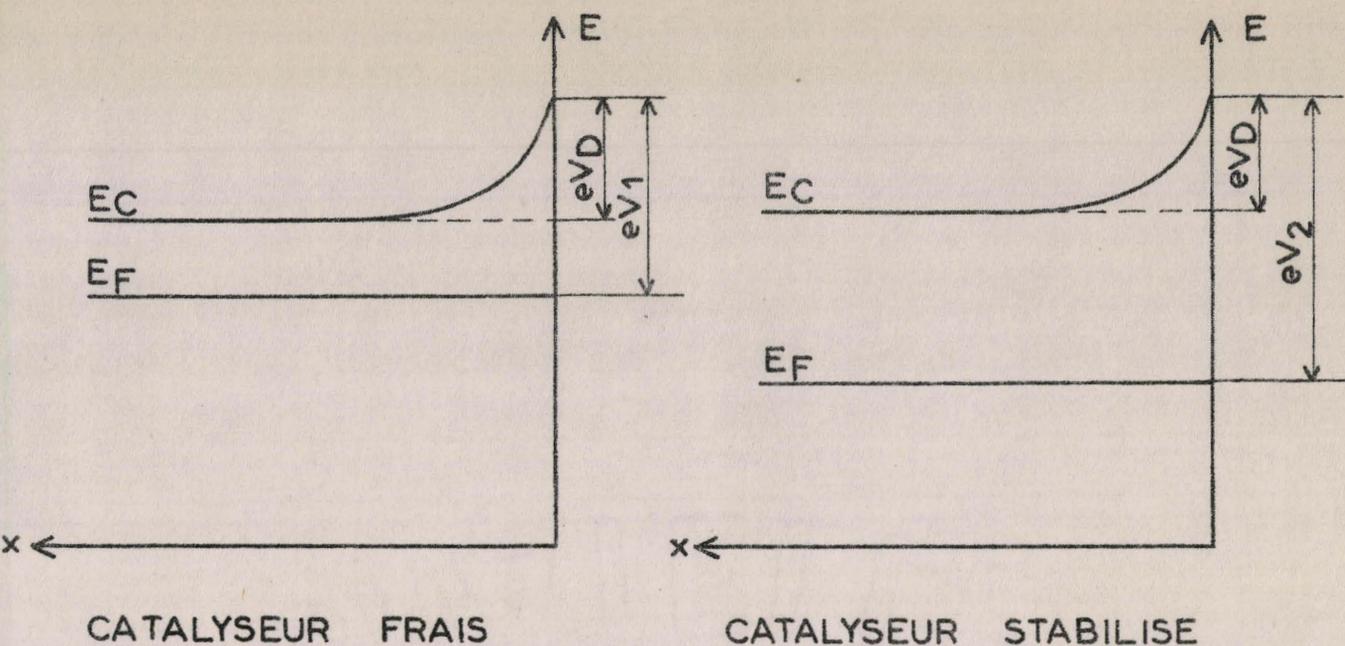
#### 1.- Potentiel de volta.

BEAUFILS (16), à l'aide d'une cellule de mesure basée sur la méthode de Kelvin "condensateur vibrant", a effectué des thermopotentiogrammes: variation du potentiel de volta de l'oxyde de zinc en fonction de la température sous atmosphère invariable (oxygène 24 l/h). Il a montré que c'est seulement après trois semaines de cycles entre 120°C et 410°C que le potentiel de volta  $V$  prend une valeur stable à 120°C. En effet, avant cette stabilisation,  $V$  décroît pour une même température et par exemple à 120°C il passe de 0,4 Volt à -0,25 V pendant tout le cycle d'essais alors que dans un seul essai entre 120°C et 410°C il varie seulement de 0,5 Volt. Cette modification du solide est importante et il s'agit sans doute d'une évolution de l'intérieur du solide, la surface restant inchangée car les thermopotentiogrammes sont alors seulement translatés. Sachant que  $eV$  est proportionnel à  $\Delta E_F^C + eV_D$  (appendice), la figure (30) résume cette transformation.

$e$  : charge de l'électron.

$V_D$  : hauteur de la barrière de potentiel.

$\Delta E_F^C$  : différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi.



$$eV_2 > eV_1$$

Fig , 30

Ce phénomène lent s'interprète par une modification structurale du solide qui abaisse le niveau de Fermi, c'est-à-dire par la disparition de donneurs.

## 2.- Dosages de l'écart à la stoechiométrie.

Ce travail a été fait avec la collaboration de GRIMBLLOT (23). Le dosage est effectué par une solution sulfurique de bichromate de potassium et les résultats sont exprimés en équivalents de zinc en excès dans l'oxyde de zinc (ppm en poids de zinc par rapport au poids de ZnO). Ces dosages confirment la présence d'espèces réductrices en quantité importante sur un catalyseur frais. Un exemple de courbe obtenue après chauffage de 17h sous oxygène débit 6 l/h environ à une température déterminée est présenté fig.(31). La complexité des phénomènes ne permet pas une interprétation complète mais on peut retenir deux points qui ont été précisés par des expériences supplémentaires.

### a) Décroissance de l'écart à la stoechiométrie à 225°C.

Cette décroissance brutale de l'écart à la stoechiométrie a pu être expliquée par une étude cinétique. En effet, le tableau XIV montre :

Durée du traitement	1 h	2 h	4 h	7 h	16 h
ppm de Zinc	3540	3285	2540	1400	750

ppm de zinc

O<sub>2</sub> + 15 à 20 ppm d'H<sub>2</sub>O

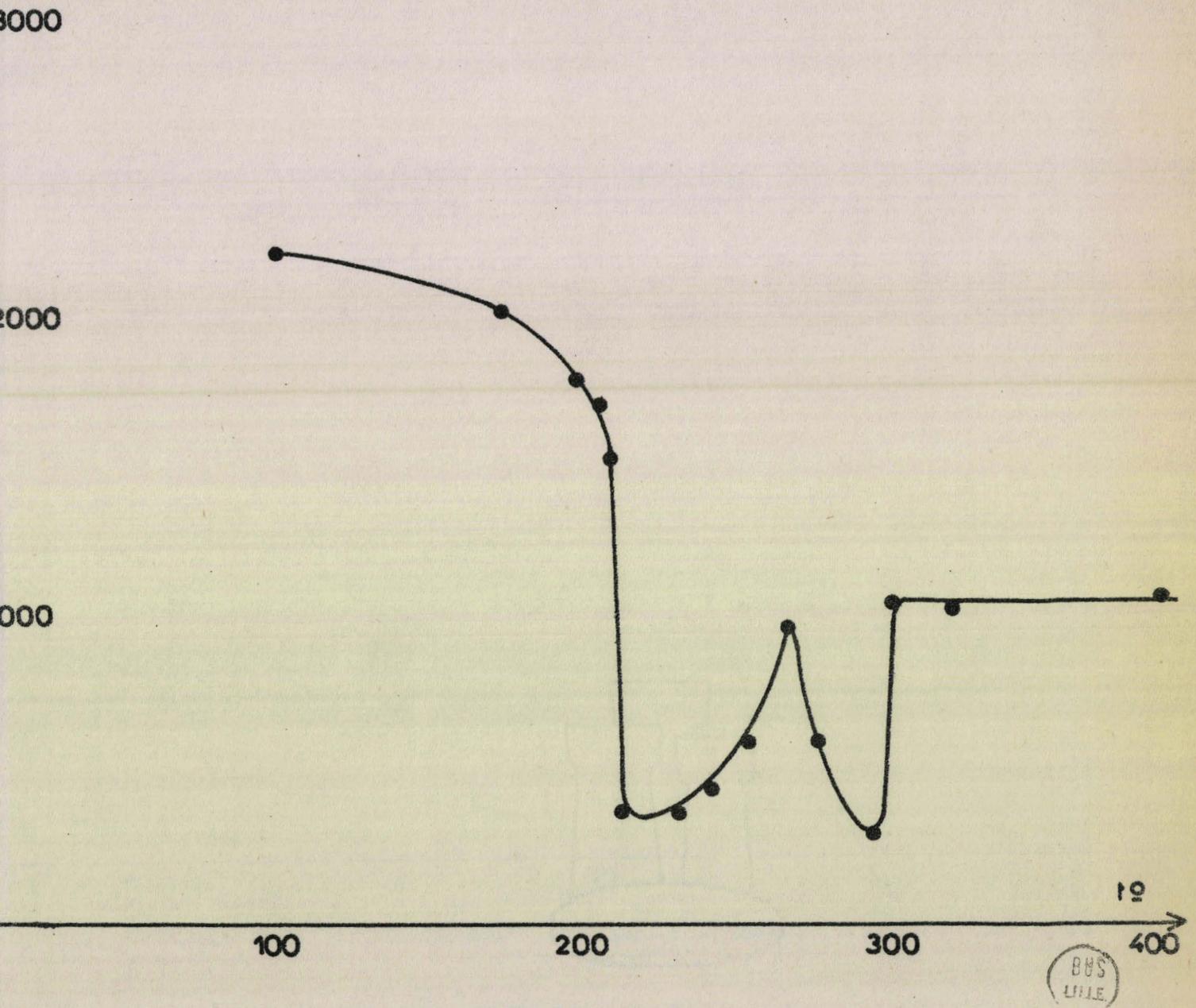


Fig 31

BUS  
LILLE

l'influence d'un traitement à 225°C pendant des intervalles de temps variables sous  $N_2(U)$  (6 l/h), on signale l'accessibilité complète de l'oxyde de zinc au gaz de traitement.

L'influence d'un traitement d'une heure par l'oxygène après passage sous  $N_2(U)$  également 1h est précisée par un dosage.

On constate que la quantité d'espèces réductrices décroît linéairement en fonction du temps sous  $N_2(U)$  et décroît fortement au bout d'une heure seulement sous  $O_2$  fig.(32).

L'azote (U) et l'oxygène ont à peu près la même teneur en eau (15 à 20 ppm) et la seule manière d'expliquer les résultats est de considérer les traces d'oxygène dans l'azote (U), la présence de 8 ppm suffit pour provoquer la diminution de l'écart à la stoechiométrie par adsorption d'oxygène.

b) Décroissance de l'écart à la stoechiométrie à haute température.

T A B L E A U XV

Traitement	ppm Zinc
17h. $O_2$ . 400°C	1000
72h. $O_2$ . 400°C	400

Ce point confirme l'évolution du solide observée lors des mesures de potentiel de contact. La disparition d'un donneur quel qu'il soit entraîne une diminution de l'écart à la stoechiométrie.

3.) Conductivité.

La figure (33),  $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , souligne la différence qui existe entre la première montée en température sous oxygène (1) et les courbes suivantes (2) qui sont alors reproductibles. ARGHIROPOULOS (37), CIMINO et coll. (38) ont déjà remarqué ce phénomène sous air ou sous oxygène. CIMINO pense que le maximum observé vers 150°C est dû à une inversion type p à

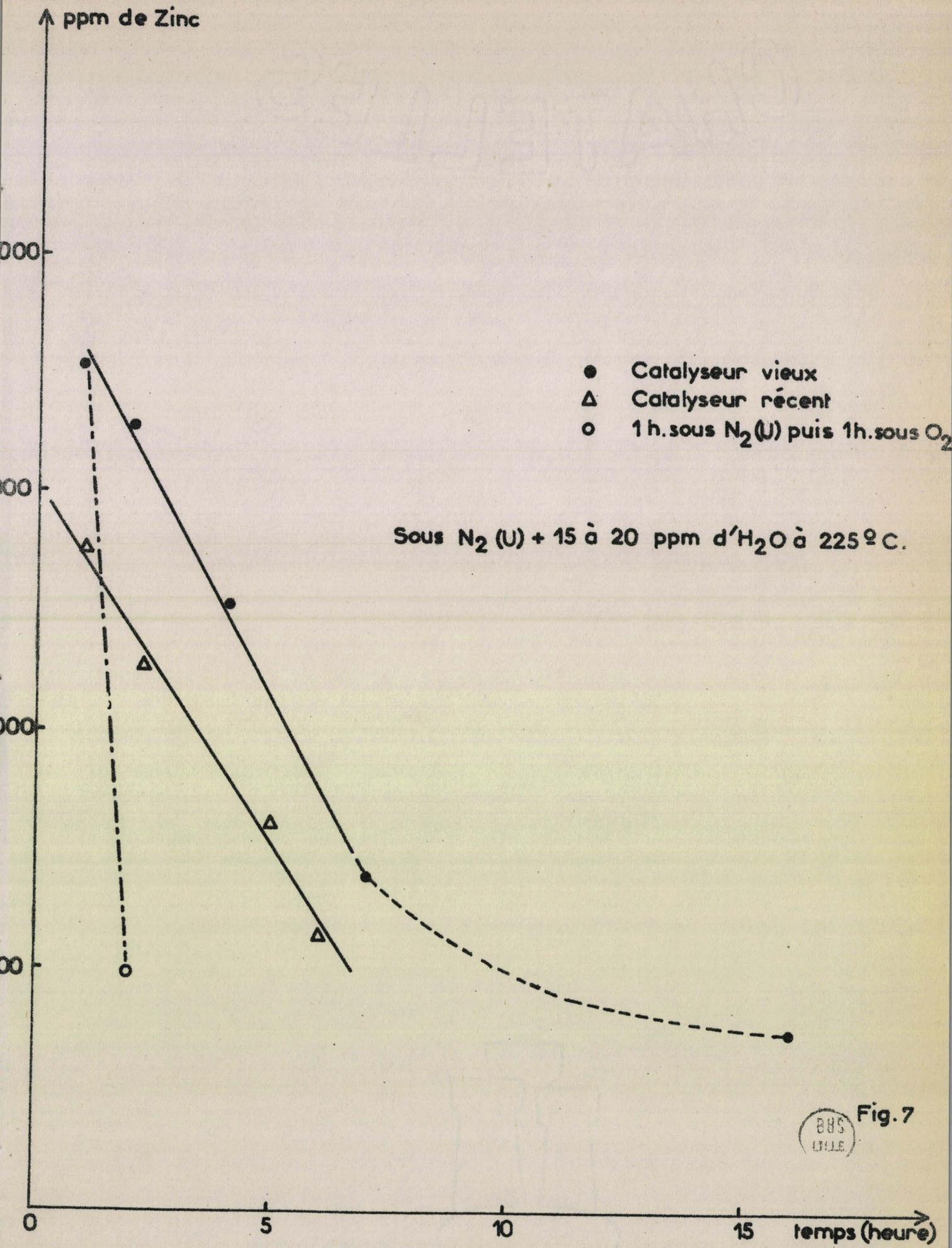


Fig. 7

type n mais cette inversion n'a jamais été prouvée. Par contre, ARGHIROPOULOS décrit le phénomène par une diffusion de donneurs vers la surface qui entraîne une nouvelle adsorption d'oxygène. Il précise que dans l'intervalle de température 25-500°C une compensation intervient à la surface entre la consommation d'électrons par adsorption d'oxygène et la libération d'électrons due à l'activation thermique des donneurs. Suivant l'état de la surface et les traitements précédents, le maximum et le minimum de conductivité interviennent à des températures variables.

Sur nos catalyseurs, l'adsorption d'oxygène prouvée par les dosages de l'écart à la stoechiométrie, entraîne la chute de conductivité observée vers 200°C.

L'oxyde de zinc stabilisé ne présente plus ce phénomène aussi bien en conductivité que lors des dosages.

On constate également que sous azote (U) 6 l/h à partir de 200°C, la conductivité de l'oxyde de zinc croît fortement jusqu'à devenir immesurable (pont de mesure limité à  $R > 3 \text{ k}\Omega$ ). La présence de faibles quantités d'oxygène entraîne une chute rapide de celle-ci. Dès que la pression d'oxygène devient presque nulle la conductivité croît de nouveau.

Cet oxyde de zinc, après chauffage sous azote (U) à une température supérieure à 200°C prend une teinte grisâtre, significative d'un excès de zinc. Un chauffage brutal à 400°C donne même une conductivité métallique, ce n'est plus du tout le cas lorsque le catalyseur est stabilisé.

#### CONCLUSION.

Le principal but de la stabilisation est donc de diminuer l'écart à la stoechiométrie d'un oxyde de zinc frais par la disparition de donneurs, ceci peut se résumer par le tableau suivant :

$\text{ZnO}_F$  : ZnO frais.

$\text{ZnO}_S$  : ZnO stabilisé.

masse  $\text{ZnO}_F >$  masse  $\text{ZnO}_S$

$\sigma \text{ ZnO}_F >$   $\sigma \text{ ZnO}_S$

Potentiel de volta  $\text{ZnO}_F >$  potentiel de volta  $\text{ZnO}_S$

Ecart à la stoechiométrie  $\text{ZnO}_F >$  écart à la stoechiométrie  $\text{ZnO}_S$

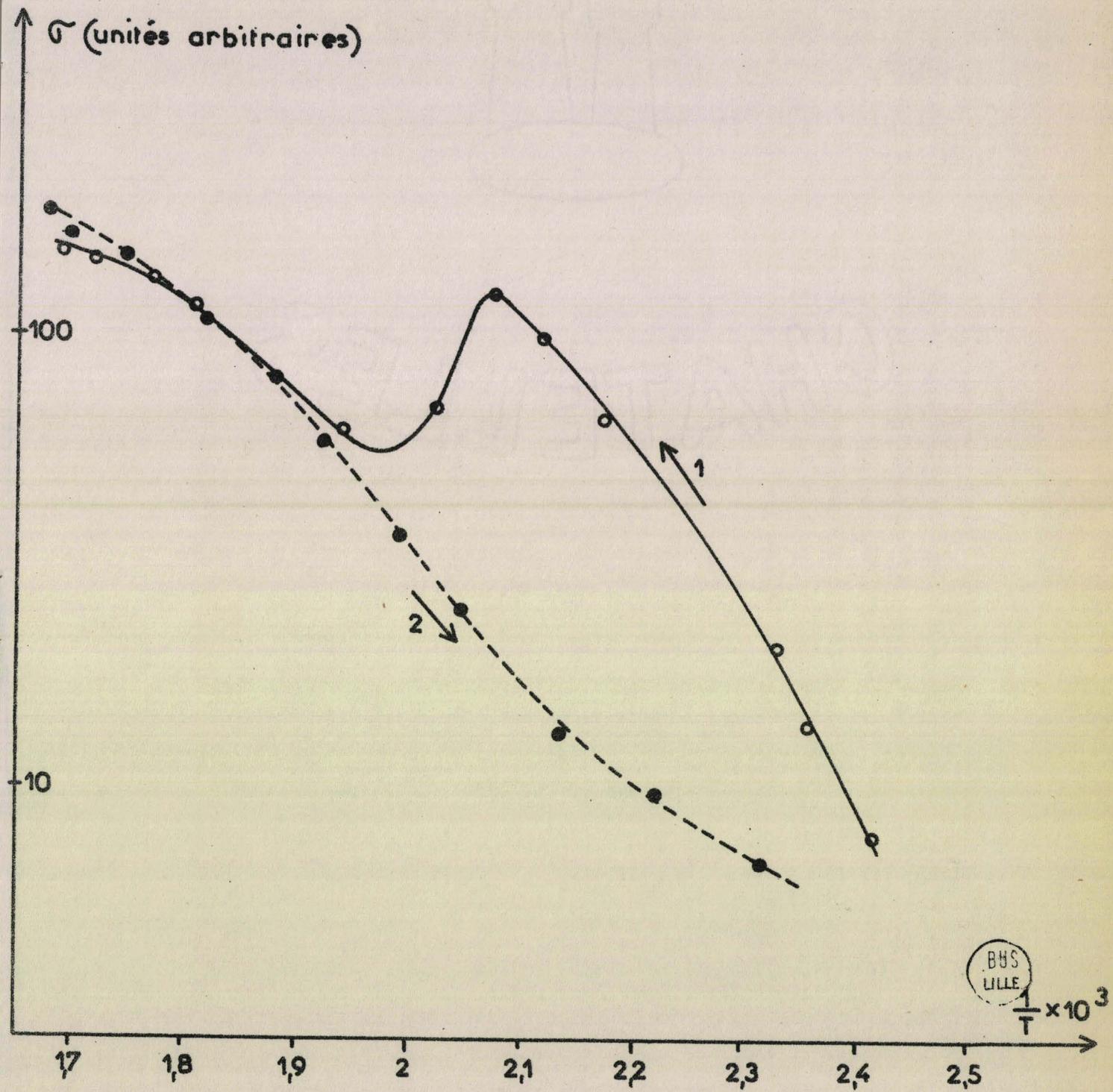


Fig 33

Ces quatre résultats expérimentaux sont compatibles.

La température élevée et le champ électrique dû à la barrière provoquent la migration de défauts chargés qui sont oxydés en surface. On tend ainsi vers une concentration uniforme des défauts dans tout le solide soit une structure stable et reproductible.

--oo 0 oo--

## C H A P I T R E    I I

D E S C R I P T I O N   E T   U T I L I S A T I O N   D E   L A  
M I C R O B A L A N C E   S A R T O R I U S

-oo 0 oo-

## I - D E S C R I P T I O N   D E   L A   M I C R O B A L A N C E

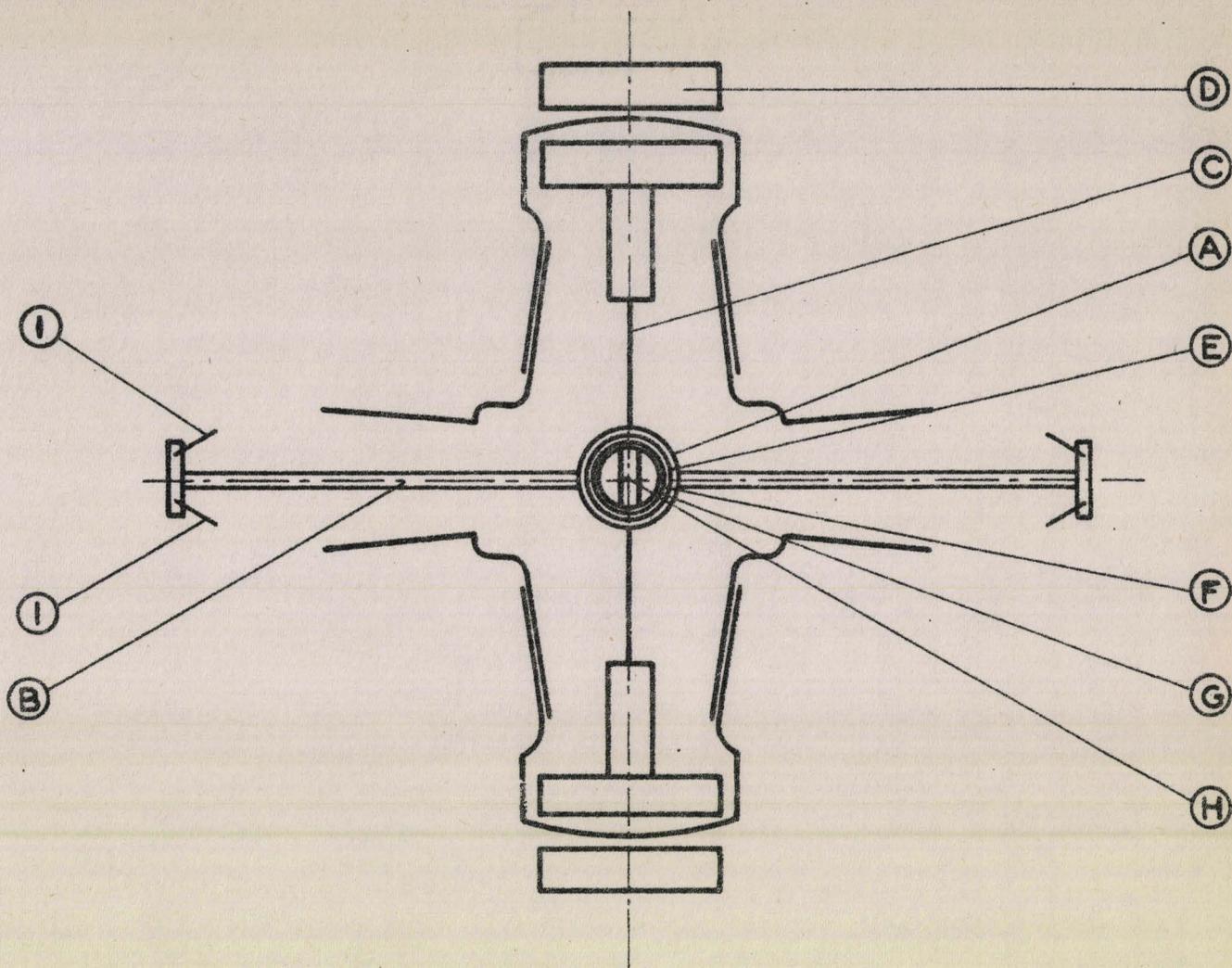
Les mesures de cinétique et d'équilibre de chimisorption ont été faites pour la plupart sur une balance Sartorius Electrono I, modèle sous vide fig.(34). Cette balance fonctionne selon le principe de la compensation automatique, c'est-à-dire que le couple produit par la charge est compensé par un couple antagoniste électrique. Les deux bras du fléau sont soudés sur un cadre mobile maintenu par deux fils tendeurs en platine irridié qui servent en même temps à l'alimenter en courant. Ce cadre est soumis à l'influence d'un aimant permanent supportant lui-même un autre cadre traversé par un courant alternatif haute fréquence. Sous l'action d'un poids, il se produit un signal haute fréquence dans le cadre mobile qui est transmis à un appareil régulateur, celui-ci le retransmet sous forme d'un courant continu dans le cadre mobile. Ce courant est directement proportionnel à la force qui a provoqué l'inclinaison du fléau.

Dans le domaine de mesure le plus sensible, on détecte  $10^{-6}$  g pour une portée maximum de 1g. La compensation de poids électrique s'élève jusqu'à 20 mg.

Pour éviter les erreurs dues aux différences d'adsorption et de poussée d'Archimède, le système d'oscillation est monté symétriquement. Une attention particulière doit être apportée à son installation pour qu'elle puisse fonctionner dans les meilleures conditions.

I I - M I S E   E N   P L A C E   E T   F O N C T I O N N E M E N T   D E  
L A   M I C R O - B A L A N C E

La micro-balance est installée au sous-sol, elle est fixée sur un rail profondément scellé dans le sol. Dans ces conditions, on constate une



- (A) Anneau de quartz
- (B) Fleau en quartz
- (C) Fils de torsion
- (D) Aimants de torsion
- (E) Anneau de téflon recouvert de fils de cuivre
- (F) Corps en pyrex
- (G) Aimant permanent
- (H) Enroulement haute fréquence
- (I) Pointes de saphir

BVS  
LILLE

Fig 34

# MICRO BALANCE SARTORIUS

totale absence de vibrations. La présence d'un aimant permanent, coefficient de température de l'ordre de  $10^{-3}$  par degré, dans le système de détection impose une constance de la température dans le carter, ce qu'on réalise par une circulation d'eau maintenue à  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Dans des conditions de mesure normales ce système donne entière satisfaction.

La détection de la chimisorption nécessite un chauffage des nacelles contenant l'échantillon sous courant gazeux et là, d'autres phénomènes perturbateurs apparaissent. Une étude systématique des précautions particulières à prendre dans de nombreux cas est décrite par SANDSTETE et ROBENS (39). On examinera celles qui sont apparues nécessaires dans nos propres mesures.

### 1.- Courants de convection.

Malgré la symétrie de la balance, les effets thermiques peuvent être extrêmement importants. Sous courant gazeux, des oscillations, un mauvais repérage du poids interviennent. Pour remédier au maximum à ces inconvénients, le gaz doit pénétrer dans les tubes laboratoire par le bas pour éviter de contrarier les courants chauds qui ont tendance à monter. Le chauffage doit être aussi symétrique que possible et on règle minutieusement la hauteur des fours. Ceux-ci, rigoureusement identiques, sont alimentés en série (résistance  $20\Omega$ ). La régulation de la température est faite à partir d'un thermocouple chromel-alumel, placé dans le four entourant le tube laboratoire où il y a l'échantillon, par un régulateur phylatec. On constate que la température est alors la même dans les deux fours. On veille à un refroidissement efficace par ventilateur du gaz, avant son entrée dans la cage du fléau. Il est évident que tous ces réglages sont empiriques et dans les meilleures conditions, le bruit de fond est de l'ordre de  $5\mu\text{g}$  à  $400^\circ\text{C}$  pour une très bonne stabilité du signal.

### 2.- Charges électrostatiques.

L'effet des charges électrostatiques est faible lorsqu'on travaille à la pression atmosphérique même à haute température. Pourtant dans certains cas, par exemple sous vide, il est avantageux d'éliminer ces charges par un revêtement métallique (grille d'inox, mailles serrées ou aquadag à température plus faible) autour des tubes laboratoire, ce revêtement étant mis à la terre avec la cage de la balance.

### 3.- Prise d'essai.

Il est nécessaire de conserver au maximum la symétrie de la microbalance pour éviter des corrections de poussée d'Archimède. Pour cela, dans l'une des nacelles on introduit de l'oxyde de zinc et dans l'autre des billes de verre et de l'or de telle sorte que les masses et les volumes soient très proches :

$$m_1 + m_2 = m$$

$$\frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2} = \frac{m}{d}$$

$m$  : masse de l'oxyde de zinc.

$d$  : densité du ZnO  $\approx 5\text{g/cm}^3$ .

$m_1, d_1$  : masse et densité des billes de verre.

$m_2, d_2$  : masse et densité de l'or.

$$d_1 < d < d_2$$

L'or et les billes de verre ont été choisies pour leur très faible pouvoir adsorbant. La prise d'essai peut varier de 0 à 400 mg environ.

### 4.- Mesures d'aire spécifique.

On a d'abord procédé à quelques mesures d'aires spécifiques de l'oxyde de zinc pour comparer les résultats obtenus avec ceux donnés par une balance Ugine-Eyraud (35). Les résultats concordent à 3 % près ce qui, compte tenu de la précision des mesures sur la balance Ugine-Eyraud, est satisfaisant.

Un essai de reproductibilité en fonction de la masse de catalyseur dans la nacelle a été également tenté et prouve le bon fonctionnement de la balance.

$m$ (mg)	A.S. ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
231,5	22,8
117	22,4
57,6	22,3
28,4	22,2
14,6	22,5

### III - S Y S T E M E D ' I N T R O D U C T I O N D E S G A Z

Pour faire des mesures de chimisorption, la pureté des gaz introduits est primordiale. On a choisi d'introduire l'oxygène et l'hydrogène avec des pressions partielles relativement faibles dans un gaz vecteur inerte vis à vis de la chimisorption soit  $N_2(U)$  pureté 99,999 %. L'hydrogène et l'oxygène purs sont obtenus par électrolyse d'une solution de soude (15 % en poids). Le montage est réalisé en pyrex, robinets de commutation et rodages graissés à l'Apiezon.

#### 1.- Description du système fig.(35).

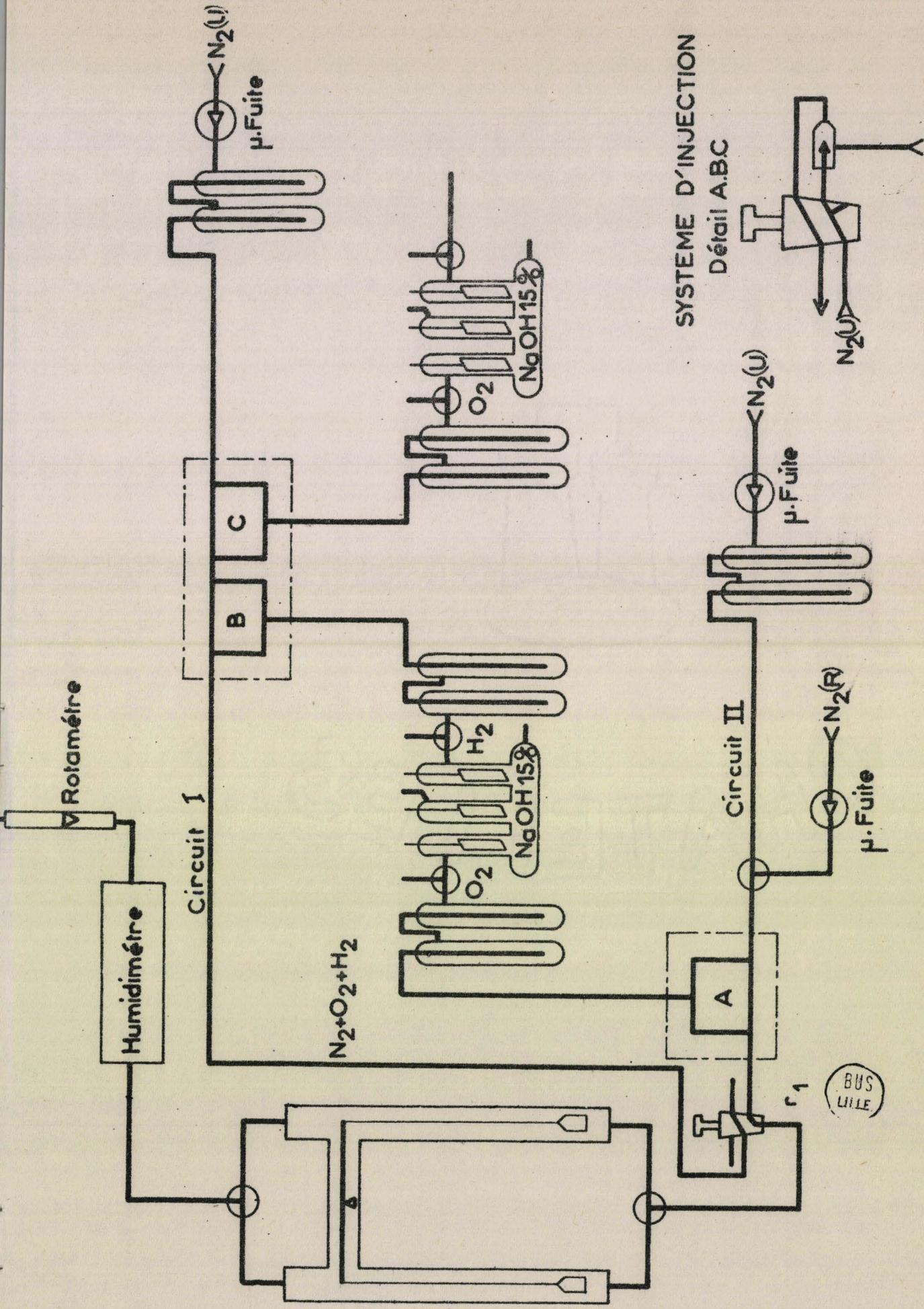
On constate la présence de deux circuits principaux I et II.

Prenons le cas du circuit I, l'azote U passe dans un tube en cuivre brasé sur la sortie du détendeur qui est branché directement sur la bouteille de gaz. Une microfuite Edwards règle finement le débit. Deux pièges consécutifs à garnissage métallique qui accroît le contact gaz-solide, maintenus à la température du mélange carboglace-acétone, ont pour but principal de piéger l'eau. Par un système d'injection dont le détail est présenté fig.(35), on peut introduire soit  $O_2$  soit  $H_2$ , soit les deux, dans le gaz vecteur. Ces gaz sont au préalable séchés dans des pièges identiques à ceux précédemment décrits. Le robinet de commutation  $r_1$  met alors le circuit en contact avec l'atmosphère ou avec les tubes laboratoire de la balance Sartorius. A la sortie de la balance, le gaz passe dans un humidimètre électrolytique C.E.C. et dans un rotamètre.

Le circuit II nécessaire pour la stabilisation de l'oxyde de zinc est semblable au circuit I mais ne comporte pas de circuit hydrogène en dérivation. Il est toutefois possible d'introduire de la vapeur d'eau dans ce circuit (1 à 300 ppm) par l'intermédiaire d'azote R dont la teneur en vapeur d'eau est de l'ordre de 300 ppm. Les proportions  $N_2(U)$ ,  $N_2(R)$  règlent d'une manière très souple cette teneur en eau. Le risque d'introduire des impuretés contenues dans  $N_2(R)$  limite toutefois l'emploi de ce système.

#### 2.- Avantages de ce montage expérimental.

- La balance travaille toujours dans les mêmes conditions car le débit d'oxygène et d'hydrogène est très faible devant celui du gaz vecteur.



SCHEMA APPAREILLAGE

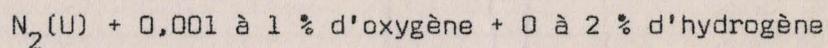
- Le montage ne comporte pas de volumes non balayés directement par les gaz.

- Chaque gaz possède son propre train de purification.

- La teneur du gaz vecteur en  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  est très bien définie.

- On a deux circuits principaux pour que l'échantillon soit toujours sous courant gazeux pendant l'obtention d'un régime permanent par exemple.

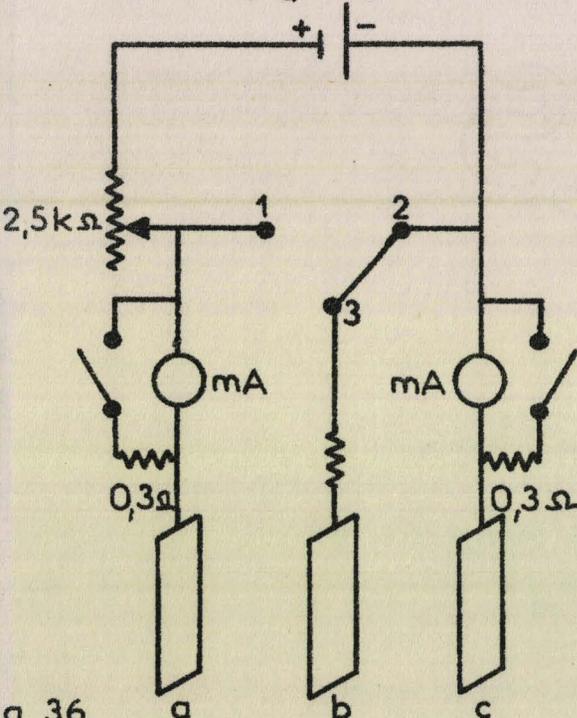
- On a toutes les combinaisons possibles :



### 3.- Alimentation de la cellule d'électrolyse fig.(36).

#### alimentation stabilisée

5 à 11 V



g 36

Ce montage permet de faire varier le courant d'alimentation de la cellule de 0 à 300 mA.

On constate la présence d'une électrode centrale b qui a pour but d'éviter les diffusions d'un gaz dans l'autre :

Si on connecte 1-3 l'électrode centrale est portée à un potentiel  $> 0$  par rapport à l'électrode C, elle empêche donc la diffusion de l'hydrogène vers l'électrode a. Au niveau de l'électrode a il se dégage de l'oxygène exempt d'hydrogène. Si on connecte 2-3 on a de l'hydrogène exempt d'oxygène à l'électrode C.

La présence de deux milli-ampèremètres est nécessaire pour éviter les erreurs dues au faible courant entre les électrodes a-b si par exemple la connection 1-3 est réalisée.

## IV - UTILISATION DE LA MICROBALANCE

### 1.- Mesures effectuées.

La stabilisation est obtenue à l'aide du circuit II azote U (débit 6 l/h) plus 1 % d'oxygène. Ce traitement de l'oxyde de zinc à  $420^\circ C$  est maintenu pendant environ 48 heures, à la fin, la teneur en eau du gaz à la sortie de la balance n'est plus que de 1 à 2 ppm.

Pendant ce temps, le circuit I, N<sub>2</sub>(U) (6 l/h) plus les pourcentages désirés d'oxygène et d'hydrogène, atteint un régime permanent jusqu'au robinet r<sub>1</sub> où il est évacué à l'atmosphère. Après stabilisation, la température est ramenée à celle de l'essai, et la commutation de r<sub>1</sub> met l'oxyde de zinc en présence des réactifs.

Un enregistreur potentiométrique Philips (0-10mV) donne directement la courbe : masse adsorbée en fonction du temps.

## 2.- Insuffisance des mesures gravimétriques.

Seule, l'étude de l'adsorption synergique est compatible avec la sensibilité de la balance. En effet, on peut calculer le recouvrement minimum en oxygène ou en hydrogène pour que le signal soit détectable, sachant que la masse limite de catalyseur introduit dans la nacelle est de 400 mg et que la limite de détection de la microbalance est très peu différente de 5µg; WEISZ (40) prend pour ordre de grandeur de la surface d'un site d'adsorption 4,6 Å<sup>2</sup>. Pour une molécule d'hydrogène ou d'oxygène, on supposera donc une surface occupée de l'ordre de 10 Å<sup>2</sup> soit 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>.

L'aire maximum accessible de l'oxyde de zinc dans la nacelle est proche de 5 m<sup>2</sup>/g.

Dans le cas de l'hydrogène, le recouvrement mesurable sera donc de l'ordre de :

$$\frac{5 \cdot 10^{-6} \times 6 \cdot 10^{23} \times 10^{-19}}{2 \times 5} = 3 \%$$

Pour l'oxygène :

$$\frac{5 \cdot 10^{-6} \times 6 \cdot 10^{23} \times 10^{-19}}{32 \times 5} = 2 \%$$

Dans ces conditions, sachant que la chimisorption ionique dépasse très rarement un recouvrement de 1 % (0,4 % d'après WEISZ), l'étude de ce phénomène est pratiquement impossible en gravimétrie. De plus, les mesures gravimétriques permettent de suivre avec beaucoup de facilité la cinétique de l'adsorption synergique mais n'apportent pas de renseignements sur la composition de l'adsorbat. Un montage volumétrique est mis au point pour pallier à ces insuffisances.

## CHAPITRE III

DESCRIPTION ET UTILISATION  
DU MONTAGE VOLUMETRIQUE

--00 0 00--

## I - PRINCIPE

La réalisation de ce montage a été faite pour deux objectifs bien précis :

- Détermination de la composition de l'adsorbat lors de l'adsorption synergique.
- Mesures de chimisorption ionique irréalisables par gravimétrie.

La quantité de gaz adsorbé par l'oxyde de zinc est déterminée par mesure de pression à l'aide d'une jauge de MacLeod, taux de compression 5 ou 10. La sensibilité de la détection est alors la même vis à vis de l'oxygène et de l'hydrogène ce qui n'était pas le cas en gravimétrie.

Connaissant a priori les limites d'utilisation nécessaires, les volumes, la sensibilité de la jauge ont pu être calculés avant la réalisation technique de l'ensemble.

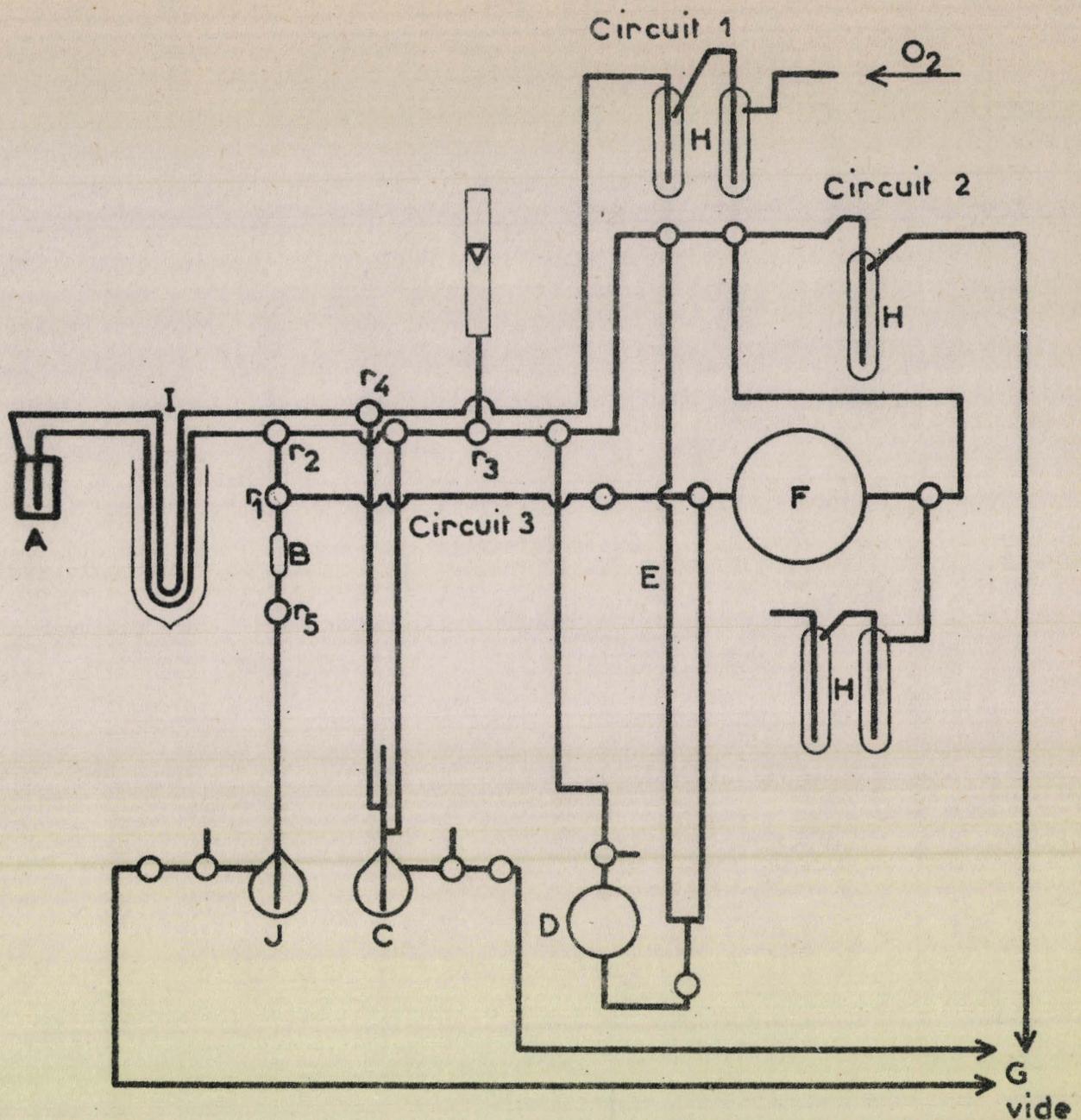
## II - MONTAGE EXPERIMENTAL

fig.(37).

1.- Description.

Ce montage entièrement réalisé en pyrex comporte trois sortes de circuits :

- Circuit 1 de stabilisation : oxygène purifié par deux pièges consécutifs à la température du mélange carboglace-acétone débit 6 l/h.
- Circuit 2 : vide primaire obtenu par une pompe à palettes Baudouin et mesuré par une jauge Pirani (vide de l'ordre de  $10^{-3}$  torr).



## MONTAGE VOLUMETRIQUE

- A Nacelle contenant l'échantillon
- B Volume calibré pour introduction des gaz
- C Jauge de MacLeod
- D Ballon contenant du phtalate de butyle
- E Manomètre à phtalate de butyle
- F Ballon de réserve de gaz
- G Pompe à palettes
- H Pièges à garnissage métallique
- I Tubes en U
- J Manomètre à mercure
- r Robinets de commutation

BUS  
LILLE

- Circuit 3 : introduction des réactifs.

La nacelle A contenant l'échantillon peut être soit portée à la température de l'azote liquide : mesure d'aires spécifiques, ou chauffée par un four, fil résistant gainé, Thermocoax, bobiné autour d'un cylindre de cuivre. La température est mesurée au niveau de l'échantillon par un thermocouple chromel-alumel. La régulation est obtenue par le réglage de la puissance de chauffe à l'aide d'un alternostat "Ferrix".

On réalise l'introduction des réactifs par un système de double détente. Le gaz à introduire est d'abord stocké dans le volume F sous la pression P lue au manomètre à phtalate de butyle. On a choisi ce liquide pour sa très faible tension de vapeur et pour la grande précision qu'il donne dans le domaine de pression utilisé, soit 4 à 5 cm de mercure.

Le volume  $V_B$  de l'ampoule B est déterminé par pesée de mercure ( $8,13\text{cm}^3$ ). Dans cette ampoule entre  $r_1$  et  $r_5$  on enferme alors une quantité de gaz à la pression P. Le manomètre J permet d'injecter ce gaz dans la nacelle et dans le système de mesure comprenant la jauge de MacLeod.

2.- Etalonnage.

L'étalonnage est réalisé avec la nacelle portée à la température de l'expérience et contenant des billes de verre et de l'or de volume et de masse égaux à ceux de l'échantillon.

Le nombre de molécules de gaz N contenues dans  $V_B$  est calculé à partir de la loi de MARIOTTE :

$$N = \frac{V_B \times P}{R \times T}$$

$V_B$  : exprimé en  $\text{cm}^3$ .

P : exprimée en atm.

$R = 82\text{ cm}^3 \times \text{atm}/^\circ\text{K} \times \text{mole}$ .

T : mesurée par un thermomètre à mercure, exprimée en  $^\circ\text{K}$ .

On tient compte d'une erreur due au maniement du robinet de commutation  $r_1$ , elle intervient pour 1 % sur le nombre N.

Après introduction, on mesure la pression à la jauge de MacLeod et on trace  $N$  en fonction de cette pression fig.(38).

Pendant toutes ces mesures, il est indispensable que le niveau de carboglace + acétone dans le piège I soit rigoureusement constant.

### III - UTILISATION

#### 1.- Critère de bon fonctionnement.

Des mesures d'aire spécifique ont été faites avec ce montage volumétrique et ont été comparées avec celles données par les deux thermobalances Ugine-Eyraud et Sartorius.

Dans un premier temps, l'étalonnage est réalisé lorsque la nacelle est immergée dans l'azote liquide jusqu'à un niveau constant. L'échantillon étant introduit, on le dégaze sous  $10^{-3}$  torr à  $200^{\circ}\text{C}$ , puis on plonge la nacelle dans l'azote liquide et on introduit un nombre de molécules d'argon connu  $N_1$ . Après adsorption, la pression lue à la jauge de MacLeod permet grâce à la courbe d'étalonnage de connaître le nombre de molécules restantes  $N_2$  :  $N_1 - N_2$  donne le nombre de molécules adsorbées.

Les résultats obtenus sont satisfaisants et le tableau XVIII suivant donne les valeurs moyennes de l'aire spécifique d'un même échantillon.

T A B L E A U XVIII

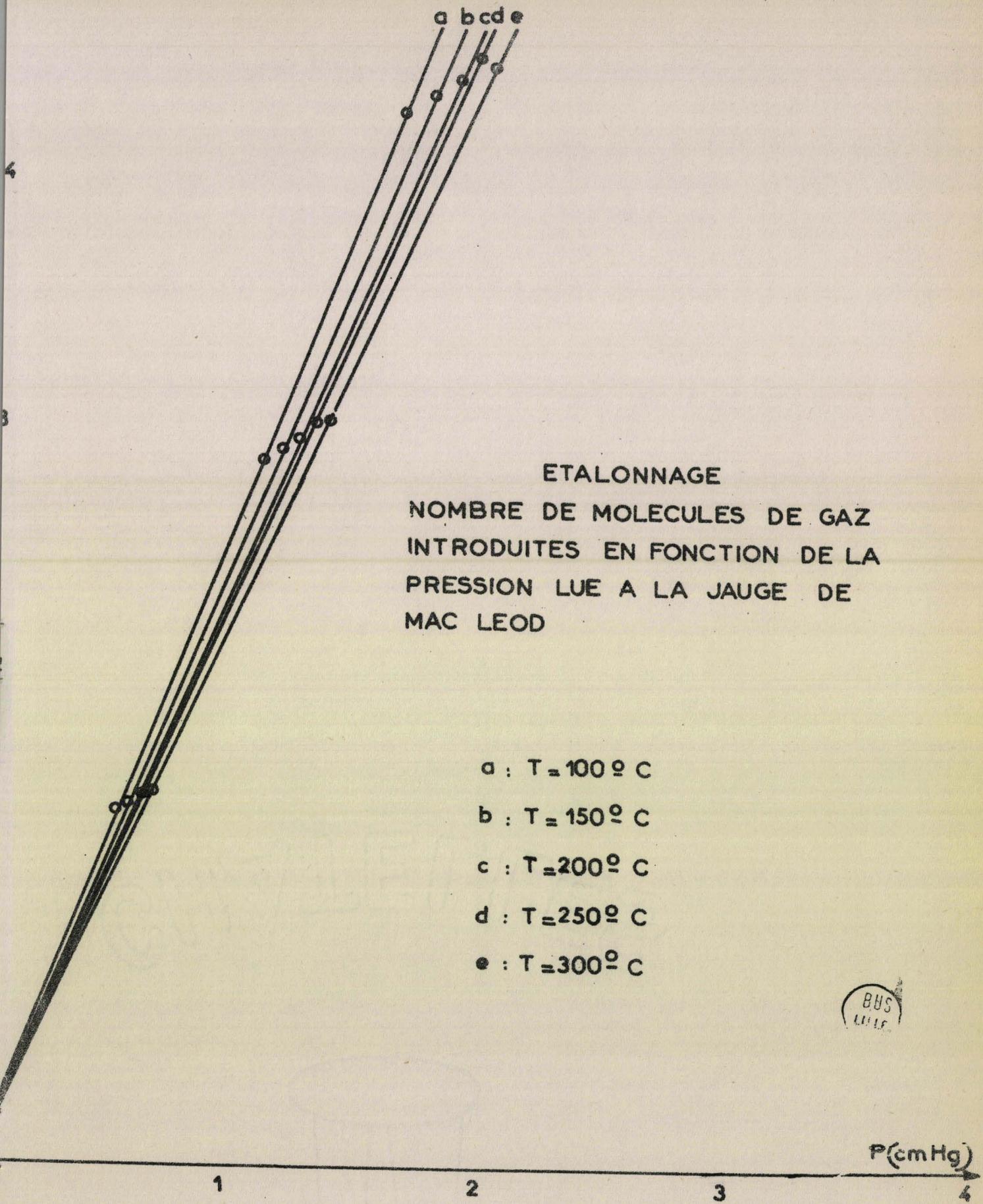
Balance Ugine-Eyraud	Balance Sartorius	Volumétrie
23,2 m <sup>2</sup> /g	22,45 m <sup>2</sup> /g	22,7 m <sup>2</sup> /g

#### 2.- Mesures de chimisorption.

La stabilisation est effectuée sous oxygène pur 6 l/h à  $420^{\circ}\text{C}$ . Pendant ce traitement les pièges en U ne sont pas refroidis pour ne pas piéger l'eau désorbée.

Quelques mesures d'adsorption d'hydrogène seul, ou des adsorptions alternées d'oxygène et d'hydrogène ont été réalisées. La technique

$NH_2 \times 10^5$



ETALONNAGE

NOMBRE DE MOLECULES DE GAZ  
INTRODUITES EN FONCTION DE LA  
PRESSION LUE A LA JAUGE DE  
MAC LEOD

- a :  $T = 100^\circ C$
- b :  $T = 150^\circ C$
- c :  $T = 200^\circ C$
- d :  $T = 250^\circ C$
- e :  $T = 300^\circ C$



$P$ (cmHg)

Fig 38

utilisée est pratiquement la même que lors des mesures d'aire spécifique.

Après stabilisation, l'oxyde de zinc est mis rapidement sous vide  $10^{-3}$  torr. L'hydrogène pur exempt d'oxygène obtenu par diffusion à travers un tube de palladium chauffé (appareil type H.P.O. 50 Engelhard) est stocké dans le ballon de réserve F, puis introduit dans la nacelle. Le nombre de molécules adsorbées est déterminé de la même façon que pour la mesure d'aire spécifique.

Pour effectuer des mesures alternées sous  $H_2$ ,  $O_2$ , il suffit d'éliminer très rapidement l'hydrogène sous vide et de le remplacer par  $O_2$ . Si le passage sous vide dure seulement quelques minutes, la désorption d'hydrogène est très faible ce qu'on peut contrôler en remattant l'oxyde de zinc en présence d'hydrogène et en constatant peu ou pas de réadsorption.

### 3.- Adsorption synergique.

Le solide toujours stabilisé est mis en présence d'une quantité d'oxygène connue à  $300^\circ C$ , on introduit alors des quantités plus faibles d'hydrogène, on suit les variations de pression avec la jauge de MacLeod d'où les variations du nombre total de molécules grâce à la courbe d'étalonnage faite à la température de l'expérience. On signale que les courbes d'étalonnage sous  $O_2$  ou  $H_2$  sont identiques.

La vapeur d'eau qui peut apparaître à la fin de l'adsorption synergique n'affecte pas les mesures car elle est piégée dans les deux tubes en U à la température du mélange carboglace-acétone.

Dans ces expériences, on suppose que tout l'hydrogène introduit est consommé, il est raisonnable de le penser si l'adsorption totale correspondant au palier de pression est faible par rapport à la limite de l'adsorption synergique. On peut alors tracer des courbes : nombre de molécules d'oxygène restantes en fonction du nombre total de molécules d'hydrogène introduites, tableau XIX.

T A B L E A U   X I X

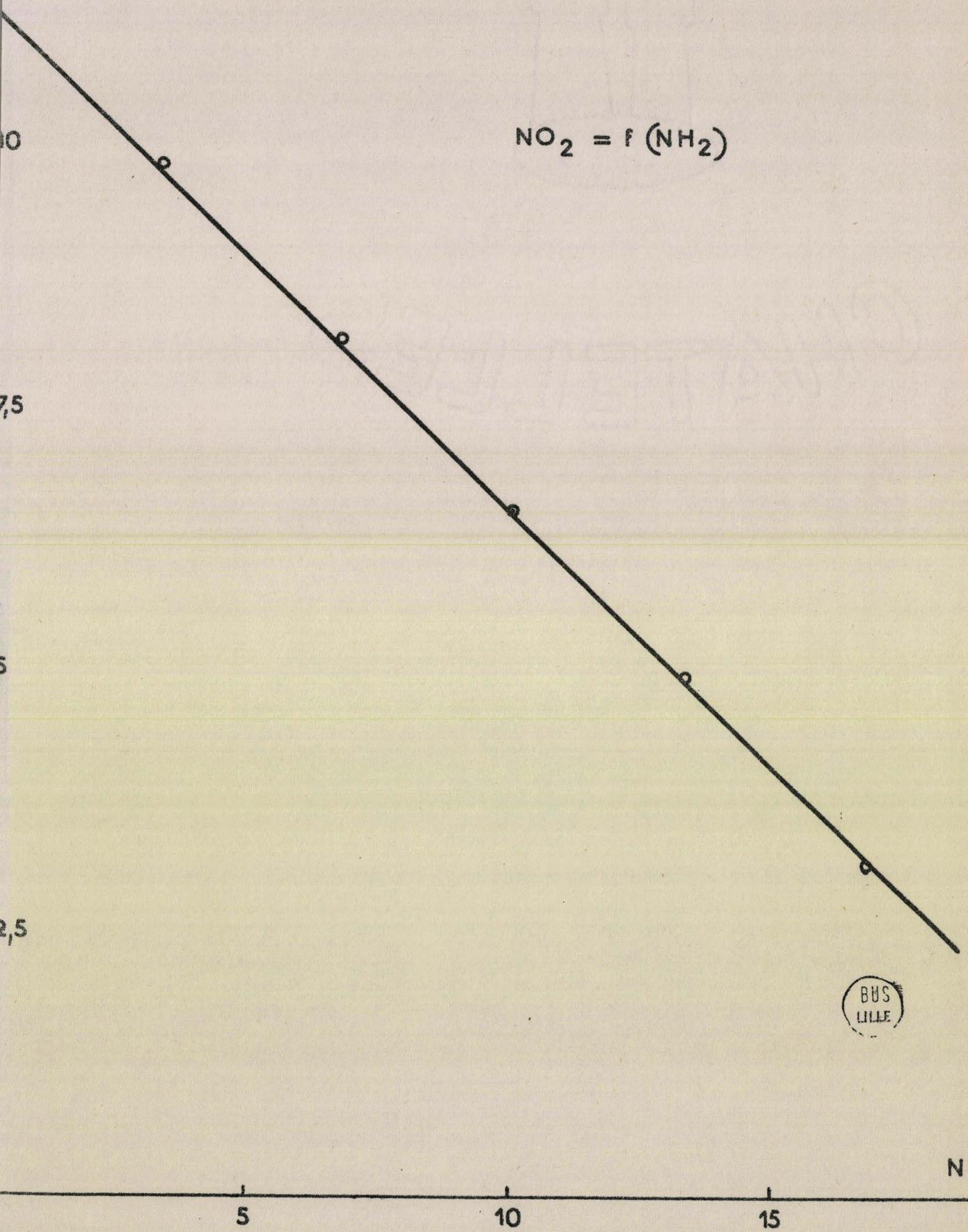
Introduction H <sub>2</sub>	N <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>5</sup>	N <sub>H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>5</sup> introduits	N <sub>H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>5</sup> total
	11,4	0	0
1ère introduction	9,84	3,37	3,37
2ème introduction	8,16	3,36	6,73
3ème introduction	6,55	3,34	10,07
4ème introduction	5	3,33	13,4
5ème introduction	3,15	3,32	16,72

La droite obtenue  $N_{O_2} = f(N_{H_2})$  fig.(39) a une pente de - 0,495.  
La manipulation reprise avec un excès d'hydrogène au départ donne une  
pente - 2.

Ces deux résultats prouvent que la consommation d'oxygène est  
deux fois plus faible que celle d'hydrogène. H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> s'adsorbent en pro-  
portions stoechiométriques de formation d'eau.

--oo 0 oo--

$\text{NO}_2 \times 10^5$



BBS  
LILLE

$\text{NH}_2 \times 10^5$

Fig 39

## CHAPITRE IV

DESCRIPTION ET UTILISATION  
DE LA CELLULE DE MESURE DE CONDUCTIVITE

--oo O oo--

On a vu comment l'interprétation théorique de l'adsorption synergique nous a conduit à effectuer des mesures de conductivité. Dans ce but, une cellule de mesure a été réalisée avec le concours de DEPOORTER et de CLEMENT.

## I - PRINCIPE DE MESURE

Electriquement parlant, l'oxyde de zinc se présente comme un mauvais isolant (ou diélectrique) que l'on insère entre les armatures d'un condensateur, il forme une pastille cylindrique. La conductivité inverse de la résistivité est égale à  $\frac{1}{R} \frac{1}{s}$ .

R : résistance de l'échantillon.

l : épaisseur de l'échantillon entre les deux armatures du condensateur.

s : section de l'échantillon.

De 100 Hz à 100KHz, la résistance R de l'échantillon peut être mesurée au moyen d'un pont de Schering G.R. 716 C qui permet de séparer les composantes capacitive et résistive du condensateur.

Les mesures effectuées sont faites à température constante ce qui élimine l'effet de variations éventuelles de l ou s en fonction de la température (dilatation du matériau). On peut tout de même noter que ces variations restent tout à fait négligeables dans la mesure où la conductivité de ZnO change fortement en fonction de la température.

## II - REALISATION TECHNIQUE DE LA CELLULE (fig.40).

Le métal de base utilisé pour la réalisation de la cellule est l'acier inoxydable 18/8. Les soudures sont réalisées par le procédé de l'arc sous atmosphère d'argon. Les cordons de soudure sont internes pour éviter des phénomènes de diffusion des gaz dans les interstices entre les pièces soudées.

Le corps de la cellule est fait à partir d'un cylindre de diamètre extérieur 70 mm et de hauteur 210 mm. A l'extrémité supérieure une bride est usinée, elle supporte le four. A la base on a une autre bride sur laquelle est soudée l'électrode de masse.

Dans la partie inférieure, on alèse trois trous de diamètre 10 mm, l'un axial sert à l'arrivée des gaz, les deux autres à la sortie des gaz. Ces deux derniers sont symétriques par rapport à l'axe et évitent la présence de volumes morts qui diminuent l'efficacité du balayage des gaz.

L'échantillon forme une pastille cylindrique de diamètre 15 mm et de hauteur 1,5 à 2 mm. Il est maintenu en place par une bague en quartz et par un disque en verre fritté qui permet la diffusion des gaz de traitement.

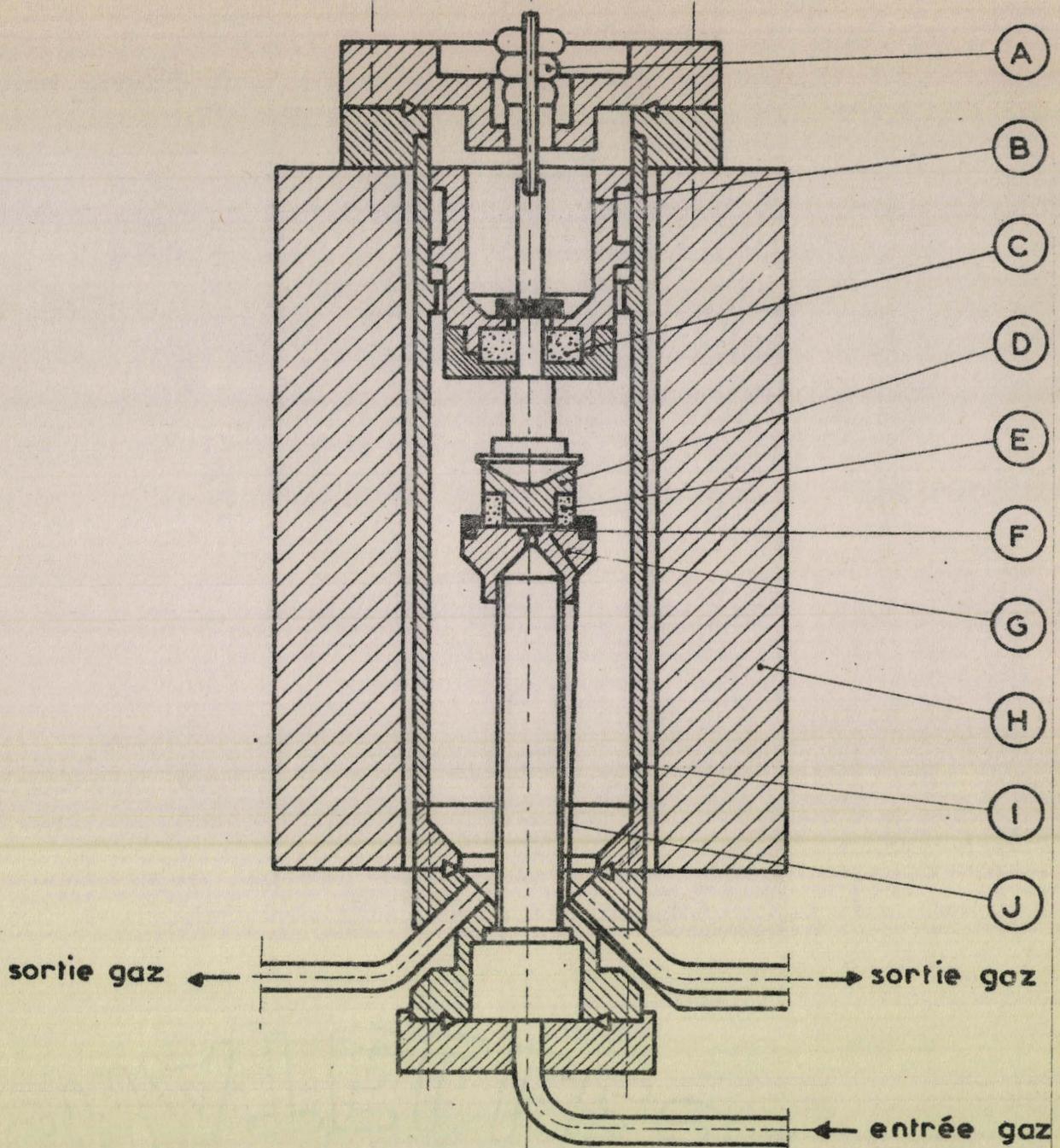
### 1.- Exigences électriques.

La structure coaxiale constitue un excellent blindage électromagnétique. L'électrode inférieure est solidaire du corps de la cellule c'est l'électrode de masse ou électrode passive. L'électrode supérieure, active, est isolée par une bague en alucor et par un passage verre-kovar. La connexion vers l'appareil de mesure est blindée par un cylindre en cuivre relié au corps de la cellule et servant de contact avec une des sorties de l'appareil de mesure.

Un tassement constant de la poudre est obtenu à l'aide d'un piston 600 g jouant le rôle d'un poids mort. N'ayant pas à comparer la conductivité de divers échantillons, ce système donne entière satisfaction.

### 2.- Exigences thermiques.

La température est déterminée par un thermocouple "Thermocoax" à soudure chromel-alumel située très près du catalyseur. La gaine est brasée



## CELLULE DE MESURE DE CONDUCTIVITE

- (A) Passage verre kovar
- (B) Piston de tassement
- (C) Bague de céramique
- (D) Electrode active
- (E) Bague de quartz
- (F) Pastille de verre fritté
- (G) Electrode de masse
- (H) Four
- (I) Corps de cellule
- (J) Thermo couple



à l'argent sur la bride inférieure de la cellule. Un autre thermocouple chromel-alumel glissé entre le four et la cellule jusqu'au niveau de l'échantillon sert de capteur pour la régulation du four assurée par un régulateur proportionnel Phylatec. Celle-ci peut être réalisée à  $\pm 1^\circ\text{C}$  malgré une inertie thermique de l'ensemble assez grande, le domaine d'utilisation dans notre cas est de 20 à 420°C.

L'étanchéité est assurée par des brides avec joints de cuivre, leur élévation de température ne provoque donc aucune contamination des gaz.

### 3.- Circuit de gaz.

Le démontage de la cellule pour changer d'échantillon ne s'effectue que par l'intermédiaire de la bride inférieure, l'entrée et les sorties de gaz restent ainsi en place.

Les circuits gazeux sont les mêmes que ceux utilisés pour l'étude de l'adsorption synergique en gravimétrie. Un seul problème consiste alors à vaincre la suppression due au passage du gaz à travers le solide, ce qui a pour effet de rendre les cellules d'électrolyse inutilisables. Une solution est apportée par un humidimètre électrolytique C.E.C. qui possède une pompe à vide incorporée permettant un débit de 6 l/h à une pression constante très voisine de la pression atmosphérique.

La lecture de la température et de la teneur en eau s'effectue sur enregistreur potentiométrique Philips (0 - 10 mV).

## III - UTILISATION DU PONT DE SCHERING

Le condensateur contenant l'oxyde de zinc est introduit dans un pont de Schering fig.(41) alimenté par un générateur Ribet - Desjardins et dont la détection est assurée par un amplificateur Général Radio (10 Hz-100 KHz).

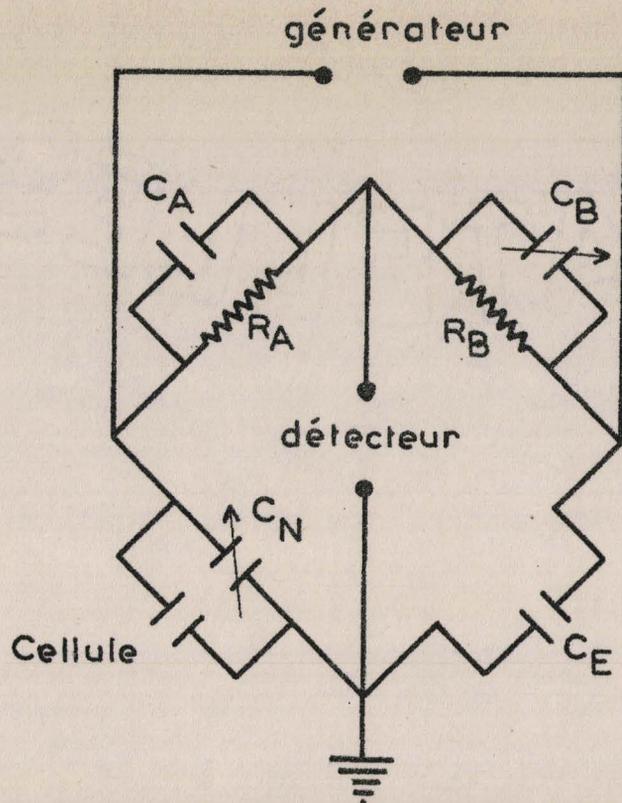


Fig , 41

On utilise une méthode de mesure par substitution.

Le condensateur variable  $C_N$  est toujours laissé dans le circuit et il est substitué en partie par le condensateur inconnu (méthode limitée à des capacités n'excédant pas 1050 pF ce qui est suffisant dans notre cas). Le condensateur inconnu étant déconnecté, on ajuste  $C_E$  de telle sorte que :

$$C_N = C'$$

et  $D'$  (angle de pertes) = 0

$C_B$  est réglé de telle sorte qu'on lit directement l'angle de pertes.

On équilibre de nouveau le pont lorsque les sorties de la cellule sont connectées, on obtient les valeurs : C et D.

L'expression :

$$R = \frac{1}{\omega C' D} \left| 1 + (D + 0,034 \frac{f}{f_0})^2 \right|$$

$f$  : fréquence de travail du générateur.

$f_0$  : fréquence de référence.

peut être simplifiée, le facteur  $(D + 0,034 \frac{f}{f_0})^2$  étant négligeable devant 1 dans toutes nos mesures (erreur < 3 %).

Dans ces conditions,  $\sigma$  proportionnelle à  $\omega D \cdot C'$  pourra être exprimée en unités arbitraires, celles correspondant à la lecture directe de D puisque les mesures sont faites à fréquence constante et  $C' =$  constante également.

L'effet électrochimique des électrodes d'inox semble peu probable car une variation du potentiel appliqué au condensateur, de 40 mV à 10 V ne perturbe pas la mesure.

#### IV - M E S U R E S

Une masse connue d'oxyde de zinc est introduite dans le condensateur (nécessité de connaître  $m_0$  pour comparer les mesures de conductivité et celles obtenues par gravimétrie pendant l'adsorption synergique).

La stabilisation s'effectue sous  $N_2(U) + 1\%$  d'oxygène 6 l/h à 420°C pendant 48 h. Pendant ce traitement, même si l'oxyde de zinc est modifié d'une manière importante, en particulier par désorption d'eau, la conductivité diminue mais relativement peu.

Malgré un bon piégeage de la vapeur d'eau dans le circuit gazeux de stabilisation, après 48 h ou plus de traitement, celle-ci se stabilise autour de 15 ppm à la sortie de la cellule. Il est pourtant probable qu'au niveau même de l'échantillon cette teneur est beaucoup plus faible (de l'ordre de 2 à 3 ppm), le reste de la cellule étant beaucoup plus difficilement purgé.

La stabilisation étant terminée, la température est ramenée à la valeur où est effectuée l'adsorption synergique toujours sous  $N_2(U) + O_2$ . La conductivité diminue et prend une valeur stable, on constate une excellente reproductibilité pour ces points particuliers après chaque expérience. Puis le circuit d'oxygène est court-circuité, la conductivité augmente alors très lentement. La cinétique et l'amplitude de ce phénomène décroissent en fonction du temps de stabilisation mais on n'arrive jamais à le faire disparaître complètement. Ces variations ont été également observées par d'autres auteurs, SALTZBURG et coll. (24) (41), ils les attribuent à des transitions lentes entre les espèces adsorbées à la surface. GLENZA et KOKES (42), qui ont réalisé des mesures de résonance paramagnétique électronique sur ce même phénomène pensent qu'il s'agit de diffusion de défauts entre l'intérieur et la surface du solide.

La purge de l'oxygène de la cellule demande une quinzaine de minutes, la conductivité croît donc légèrement pendant ce temps et d'une manière très reproductible d'un essai à l'autre. Cette variation reste cependant négligeable devant celle provoquée par l'adsorption synergique.

La pression régnant dans le circuit principal d'azote U plus les pourcentages désirés d'oxygène et d'hydrogène est réglé artificiellement de telle sorte qu'elle soit la même que celle existant dans la cellule de conductivité pour éviter les fluctuations de débit, dûes aux cellules d'électrolyse lors de l'introduction. Au temps  $t_0$ , cette introduction des réactifs est réalisée et on note les valeurs de la conductivité en fonction du temps.

Entre chaque expérience, le catalyseur est porté de nouveau à  $420^\circ\text{C}$  pendant une quinzaine d'heures sous  $\text{N}_2(\text{U}) + 1\%$  d' $\text{O}_2$  pour la désorption de l'eau provenant de l'adsorption synergique  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Après ce traitement, la conductivité reprend exactement la même valeur que lors de la première stabilisation.

Quelques mesures ont été effectuées sous oxygène pur ou sous  $\text{N}_2(\text{U})$  en fonction de la température, celle-ci variant par paliers.

--oo 0 oo--

## CONCLUSION GENERALE

--oo O oo--

Dans ce travail, l'utilisation de diverses techniques : gravimétrie, volumétrie, mesures de conductivité, a conduit à une description très détaillée tant expérimentale que théorique des conditions d'apparition, de la cinétique, de l'électrochimie, de l'adsorption synergique. L'oxyde de zinc utilisé pour ces expériences est mis dans un état de référence particulier, mais ses propriétés vis à vis de l'adsorption d'oxygène ou d'hydrogène sont comparables à celles décrites dans la littérature.

On a montré que la théorie électronique de l'adsorption permet de trouver un mécanisme réactionnel à la surface du solide compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Les lois cinétiques classiques ne permettent pas de traiter entièrement le problème qui doit faire appel à un principe supplémentaire qu'on peut appeler principe de charge stationnaire.

Les concepts introduits par VOLKENSTEIN de réactions de type donneur ou accepteur perdent leur sens dans ce cas. En effet, l'effet régulateur du potentiel de surface se manifeste, les deux étapes acceptrice ou donatrice sont simultanément déterminantes.

Par son côté fondamental, l'adsorption synergique constitue un test intéressant, son application à d'autres semi-conducteurs, de type p par exemple, pourrait apporter de nouvelles confirmations de ces bases théoriques et permettre d'accéder à la nature des espèces chimisorbées et aux réactions à l'échelle microscopique qui provoquent le phénomène macroscopique de catalyse hétérogène.

A P P E N D I C E

--00 0 00--

## R A P P E L S   T H E O R I Q U E S

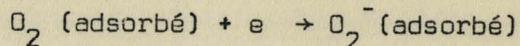
--oo 0 oo--

Le mécanisme élémentaire microscopique de l'adsorption synergique a été interprété dans le cadre de la "théorie électronique de la catalyse". L'oxyde de zinc permet un échange électronique entre les molécules de gaz adsorbées et lui-même et c'est seulement lorsque les ions sont formés qu'ils peuvent se combiner entre eux et donner par exemple des molécules "H<sub>2</sub>O". Une des phases importantes de ce mécanisme fait donc appel à une chimisorption ionique, on en rappelle brièvement les fondements théoriques qui sont utilisés dans la Ière partie, chapitre II.

Ce type de réaction a été développé en premier par VOLKENSTEIN (27) au moyen de la mécanique quantique. AIGRAIN, DUGAS (43), HAUFFE et ENGEL (44) et WEISZ (40) ont montré l'influence de la charge d'espace créée dans la région près de la surface du catalyseur sur la cinétique et la thermodynamique d'une telle chimisorption.

## I - C H I M I S O R P T I O N   I O N I Q U E

La chimisorption ionique est caractérisée par le transfert d'un électron du solide à l'adsorbat ou inversement. Par exemple :



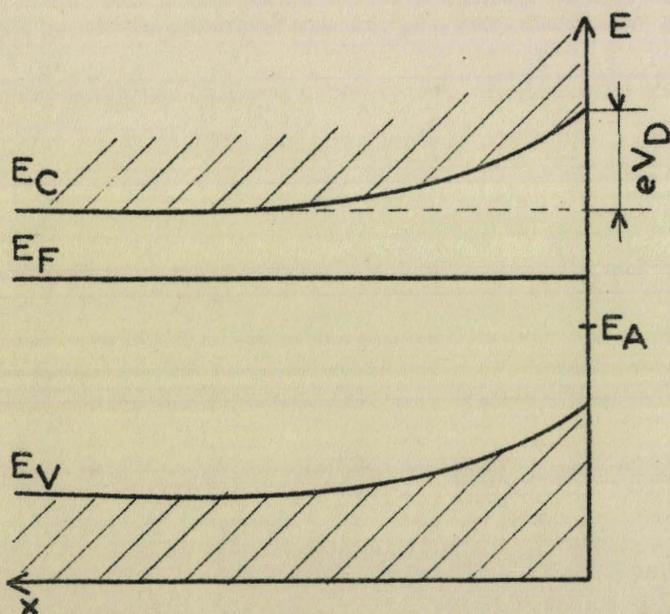
L'oxygène adsorbé crée un niveau accepteur d'électrons. Le solide perd une charge - au profit de la molécule O<sub>2</sub>. Il reste une charge + dans le solide qui est maintenue près de la surface par l'attraction de la charge -. Cette double couche de charges + et - provoque une perturbation du solide en changeant la valeur du potentiel à la surface du solide par rapport à l'intérieur.

L'aspect du problème peut être compliqué par la présence de plusieurs types de niveaux appartenant à la même espèce adsorbée par exemple O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> pour l'oxygène et d'autre part seule, la présence de la

surface peut créer l'apparition de niveaux discrets qui peuvent se détacher des bandes d'énergie, TAMM (45).

## II - CHARGE D'ESPACE - BARRIERE DE POTENTIEL

La capture des électrons d'un semi-conducteur de type n par les particules adsorbées modifie donc profondément le solide. En effet, il suffit d'un faible transfert électronique pour épuiser les électrons disponibles au voisinage de la surface. Pour un transfert électronique important, la charge d'espace correspondante à l'intérieur du solide, sera localisée dans une couche relativement épaisse. La différence qui existe alors entre le potentiel à l'intérieur du solide et à la surface, et la région sur laquelle elle s'étend sont appelées barrière de potentiel. La hauteur de la barrière est fonction de la charge superficielle  $q$ . L'ensemble de ces notions peut être visualisé sur la fig.(42) qui donne la position des différents niveaux d'énergie à la surface du solide et à l'intérieur, en fonction de la distance à la surface.



$eV_D$  : hauteur de la barrière de potentiel.

$E_C$  : bas de la bande de conduction.

$E_F$  : niveau de Fermi.

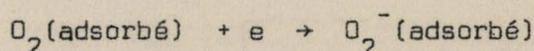
$E_V$  : haut de la bande de valence.

$E_A$  : niveau superficiel accepteur.

Fig, 42

## III - CONSEQUENCE CINETIQUE DE LA BARRIERE

On considère l'adsorption d'oxygène sur l'oxyde de zinc donnant une seule espèce ionique :



Au début, en l'absence de barrière (les bandes d'énergie sont plates), l'énergie d'activation du transfert électronique sera proportionnelle à  $(E_C - E_F) - (E_C - E_A)$ ,  $E_C - E_A$  reste constant pendant la chimisorption.

Par contre, lorsque la charge d'espace se crée, elle relève les niveaux énergétiques près de la surface et les électrons doivent franchir cette région, ils doivent acquérir une énergie plus grande que lorsque les bandes sont plates. Cette énergie d'activation sera alors de la forme :

$$E_C + eV - E_F - (E_C - E_A)$$

La vitesse de transfert électronique aura pour expression :

$$\frac{d(e)_S}{dt} = k (e)_O \exp \left( - \frac{E_C + eV - E_F - (E_C - E_A)}{kT} \right)$$

$(e)_O$  : concentration de dégénérescence des électrons libres, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi est confondu avec le bas de la bande de conduction.

La présence de la barrière a donc une conséquence très importante : l'énergie d'activation du transfert électronique du solide vers les niveaux superficiels varie linéairement avec la hauteur de la barrière de potentiel et dans le même sens que celle-ci.

Si on ne tient pas compte de la réaction inverse de l'adsorption d'oxygène, on aura pour expression de la vitesse :

$$\frac{d(O_2^-)}{dt} = k_O (O_2)_{ads} (e)_O \exp \left( - \frac{E_C + eV - E_F - (E_C - E_A)}{kT} \right)$$

Cette dépendance de la vitesse d'adsorption avec la hauteur de la barrière de potentiel conduit à deux constatations :

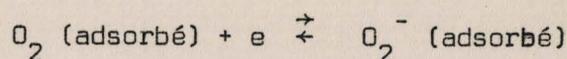
1) La chimisorption ionique fait varier la barrière de potentiel dans un sens tel qu'elle s'oppose toujours au transfert électronique nécessaire pour cette adsorption.

2) L'état du solide avant une chimisorption ionique est manifestement primordial. Si par exemple le solide possède une charge négative en surface due à n'importe quelle espèce ionique, la hauteur de la barrière de potentiel sera très grande et dans ces conditions la vitesse de transfert

électronique de l'intérieur vers les niveaux superficiels sera inexistante d'où l'impossibilité d'adsorber de l'oxygène.

#### IV - CONSEQUENCE THERMODYNAMIQUE DE LA BARRIÈRE

La présence de la barrière de potentiel va limiter l'équilibre d'adsorption :



L'équilibre correspond à une certaine distribution des électrons libres dans le solide : le courant de diffusion des électrons dû à un gradient de concentration est équilibré par un courant en sens opposé dû au gradient de potentiel résultant de la présence des charges - en surface. Du point de vue mathématique on traduit ces équilibres par l'égalité des potentiels électrochimiques entre la phase adsorbée et l'intérieur du solide :

$$\mu_{(\text{O}_2)_{\text{ads}}} + \bar{\mu}_{(e)} = \bar{\mu}_{(\text{O}_2^-)_{\text{ads}}} \quad (1)$$

$\mu$  : potentiel chimique.

$\bar{\mu}$  : potentiel électrochimique.

$\bar{\mu}_{(e)}$  : potentiel électrochimique de l'électron ou énergie de Fermi est constant dans tout le solide. Si on considère le potentiel électrostatique nul à l'intérieur on aura donc :

$$\bar{\mu}_{(e)} = \mu_{e_s} + eV_D = \mu_{e_i}$$

soit  $(e)_s = (e)_i e^{-\frac{eV_D}{kT}}$  équation de BOLTZMAN valable si la concentration des électrons libres n'est pas trop grande.

$(e)_i$  : concentration des électrons libres à l'intérieur du solide.

Elle est déterminée par la position du niveau de Fermi :

$$(e)_i = (e)_o e^{-\frac{\Delta E_F^C}{kT}}$$

$\Delta E_F^C$  : différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi.

L'équilibre 1 peut être récrit :

$$\mu_{(O_2)_{ads}} + \mu_{(e)_i} = \mu_{(O_2^-)} + eV_D$$

Soit en explicitant les potentiels chimiques en fonction des concentrations :

$$K = \frac{(O_2^-)_{ads}}{(O_2)_{ads} (e)_i} e^{\frac{eV_D}{kT}}$$

ou loi d'action de masse classique  $K = \frac{(O_2^-)_{ads}}{(O_2)_{ads} (e)_s}$

La détermination de  $V_D$  peut s'effectuer en intégrant l'équation de POISSON :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \text{ dans le système M.K.S.A.}$$

$\epsilon$  : constante diélectrique.

$\rho(x)$  : densité de la charge d'espace.

$\rho(x)$  dépend de la charge superficielle  $q$  donc des ions adsorbés et dans le cas particulier où  $eV_D \gg kT$  :

$$V_D = \frac{e}{2 \epsilon(e)_i} q^2$$

A partir de cette formule, on montre facilement qu'une petite variation de  $q$  entraîne une variation importante de  $V_D$ .

Il s'agit d'un problème self-consistant, la concentration des ions à la surface du solide agit sur la barrière de potentiel et inversement la barrière de potentiel agit sur la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption ionique. Ceci montre l'importance du passé de l'oxyde de zinc :

- Traitements thermiques qui modifient le nombre et la répartition des défauts du réseau. Ces défauts ont, en principe, une concentration uniforme dans tout le solide. Mais leur concentration près de la surface peut être différente. En particulier, lorsque ces défauts sont chargés, le champ électrique dans la barrière peut provoquer leur migration surtout à température élevée.

- Adsorptions ioniques.

- Espèces neutres ou chargées qui sous l'influence de modifications électroniques du solide peuvent passer à une forme d'adsorption ionique plus ou moins chargée.

Ces quelques remarques expliquent la diversité des résultats obtenus dans l'étude des semi-conducteurs. Dans notre travail, nous nous sommes attachés à obtenir un oxyde de zinc dont les propriétés d'adsorption sont reproductibles.

-oo 0 oo=-

B I B L I O G R A P H I E

--oo O oo--

- (1) K.TAMARU  
Actes Congrès International Catalyse 2, PARIS, 1,1960,p.325.
- (2) K.TAMARU  
Trans.Faraday Soc. 61,1963,p.979.
- (3) T.S.NAGARJUNAN - M.V.C. et J.C.KURIAKOSE  
J.of Catalysis 2,223,229 (1963).
- (4) F.H.CONSTABLE  
Proc.Roy.Soc.(LONDON) A.108,355,1923.
- (5) E.CREMER  
Advances in Catalysis VII p.75,1955.
- (6) D.A.DEGRAS  
Supplemento al Nuovo Cimento Série I, vol.5,p.420-432.
- (7) B.GRAS Thèse LILLE 1965.
- (8) V.A.KOMAROV - V.M.DROZDAM et G.A.SHIF  
Ser.Khim.Nauk 10,79,1951.
- (9) G.B.TAYLOR et H.W.STARKWATHER  
J.Am.Chem.Soc. 52,2314,1930.
- (10) J.SCHACHERL  
Gazz, Chem.Ital. 62,839,1932.
- (11) J.A.KITCHEMER et S.IGNATOWICKZ  
Trans.Far.Soc. 47,1278,1951.
- (12) H.S.TAYLOR et S.C.LIANG  
J.Am.Chem.Soc. 69,1306 (1947).
- (13) R.J.KOKES  
J.Phys.Chem. 66,99 (1962).
- (14) M.SANCIER  
J.of Catalysis 5,314 (1966).
- (15) KENNETH et M.SANCIER  
J.of Catalysis 9,331,335 (1967).
- (16) J.P.BEAUFILS - J.E.GERMAIN et B.GRAS  
J.Chim.Phys.1965, p.1390.

- (17) J.P.BEAUFILS et J.P.BONNELLE  
C.R.Acad.Sc.PARIS, 261,1965,p.4389.
- (18) S.ROY MORRISSON  
Advances in Catalysis VII, 260,300,1955.
- (19) K.HAUFFE  
Advances in Catalysis VII, 218,225,1955.
- (20) S.R.MORRISSON et P.H.MILLER  
Univ.Penn.Tech.Rept. n°6,1952.
- (21) J.P.BEAUFILS  
C.R.Acad.Sc.PARIS, 263,p.7-9,1966.
- (22) H.S.TAYLOR et C.O.STROTHER  
J.Am.Chem.Soc. 56,586 (1934).
- (23) GRIMBLOT D.E.A. Chimie-Physique, LILLE 1969.
- (24) H.SALTZBURG - D.P.SNOWDEN et M.C.GARRISSON  
J.Phys.Chem. 68,12 (1964).
- (25) O.PARRAVANO et M.BOUDART  
Advances in Catalysis VII, p.47,1955.
- (26) R.P.EISCHEMS - W.A.PLISKIN et M.J.D.LOW  
J.of Catalysis, 1,180,191 (1962).
- (27) Th.VOLKENSTEIN  
Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-conducteurs.  
Masson et Cie, Paris 1961.
- (28) E.MOLLWO  
Z.Physik 138,1954,p.478.
- (29) BIGOURD  
Thèse LILLE 1961.
- (30) KACZMARECK  
Thèse LILLE 1963.
- (31) R.ROHMER et M.RAULT  
Bull.Soc.Chim.de FRANCE 6,872,1958.
- (32) R.ROHMER et R.AVRILLON  
Ibid. 6,875,1958.
- (33) L.PONSOLLE  
Thèse LILLE 1962.
- (34) L.PONSOLLE - N.TAKAHASHI - J.P.BONNELLE  
6ème Congrès International de Microscopie Electronique, KYOTO 1966.
- (35) J.P.BEAUFILS - J.P.BONNELLE - B.GRAS  
J.Chim.Phys. 130,p.1005,1965.

- (36) J.E.GERMAIN - M.OSTYN - J.P.BEAUFILS  
J.Chim.Phys. 1964,61,686.
- (37) B.M.ARGHIROPOULOS et S.J.TEICHNER  
J.of Catalysis 3,477,487 (1964).
- (38) A.CIMINO - E.MOLINARI - F.CRAMAROSSA et G.GHERSINI  
J.of Catalysis 1,275,292 (1962).
- (39) G.SANDSTETE et E.ROBENS  
Chem.Ingr.Tech. 1960,32,n°6,413.
- (40) P.B.WEISZ  
J.Chem.Phys. 20,1483 (1952) 21,1531 (1953).
- (41) H.SALTZBURG et D.P.SNOWDEN  
J.Phys.Chem. 68,27 (1964).
- (42) R.GLEMZA et R.KOKES  
J.Phys.Chem. 66,566 (1962).
- (43) P.AIGRAIN et C.DUGAS  
Z.Elektrochem. 56,363 (1952).
- (44) J.HAUFFE et H.J.ANGELL  
Z.Elektrochem 56,366 (1952).
- (45) I.TAMM  
Physik Z.Sowjetunion 1,733 (1932).

--00 0 00--

