

N° d'ordre 364

50376  
1973  
15

50376  
1973  
15

# THESE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

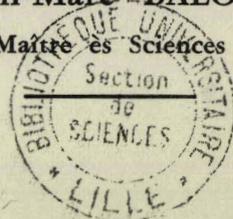
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ  
MENTION CHIMIE PHYSIQUE

par

Jean-Marc BALOIS

Maître es Sciences



**ETUDE CINÉTIQUE DE LA COADSORPTION DE  
CO ET O<sub>2</sub> SUR ZnO - ACTIVATIONS  
THERMIQUE ET PHOTOCHEMIQUE**

*soutenue le 28 Février 1973, devant la Commission d'examen*

MM. J. P. BEAUFILS, Président  
J. P. BONNELLE Examineurs  
P. GOUDMAND

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

-----

DOYENS HONORAIRES

de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,  
Directeur de l'Institut de Biologie  
Maritime et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHION Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparations aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée

M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me.	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Me	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M.	SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Me	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRE DE CONFERENCES

(et Chargés de Fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENI Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M <sup>e</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M <sup>e</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales

M.	MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques
M.	PECQUE Marcel	Chimie
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
Me	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
M.	SALMER Georges	Radio Electricité Electroniques
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Me	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

À MES PARENTS.

À ANNIE.

*A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,*

*Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de  
Lille, qui a suggéré cette étude.*

*Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude  
pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.*

*A Monsieur Jean-Pierre BONNELLE,*

*Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques  
de Lille, qui m'a apporté, en dirigeant ce travail, une aide constante  
et enthousiaste.*

*En témoignage de ma grande reconnaissance et de mon estime  
sincère.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je remercie particulièrement Monsieur J.P. BONNELLE de sa présence dans le jury de cette thèse.*

*Je remercie très vivement Monsieur le Professeur P. GOUDMAND qui a bien voulu examiner ce travail.*

*Que mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de toute ma sympathie.*

# SOMMAIRE

—○○○○○○—

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I - PARTIE EXPERIMENTALE -

#### I - LE SOLIDE

A) Préparation

B) Mise de l'oxyde de zinc dans un état de référence

#### II - LA BALANCE :

A) Description

B) Utilisation

C) Prise d'essai

#### III - LE SYSTEME D'INTRODUCTION DES GAZ :

A) Description du système :

1° - *Circuit de traitement*

2° - *Circuit de stabilisation*

B) Mode opératoire

#### IV - LE SYSTEME D'IRRADIATION

### CHAPITRE II - METHODE DE CALCUL DE LA VITESSE DE LA REACTION D'OXYDATION -

## CHAPITRE III - ÉTUDE DE LA RÉACTION THERMIQUE D'OXYDATION -

### I - INTRODUCTION

### II - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

A) Etude aux températures de 100, 160 et 275°C pour le ZnOM :

1° - *Température de 100°C*

2° - *Température de 160°C*

3° - *Température de 275°C*

B) Etude pour le ZnOAC<sub>3</sub> aux températures comprises entre 250° et 300°C :

1° - *Valeur de l'ordre par rapport à l'oxygène :  $\alpha$*

2° - *Valeur de l'ordre par rapport à l'oxyde de carbone :  $\beta$*

3° - *Valeur de l'énergie d'activation*

### III - DISCUSSION

### IV - AMELIORATION DU MECANISME PROPOSE DANS LE CAS DE L'OXYDATION THERMIQUE ENTRE 250 ET 300°C

## CHAPITRE IV - ÉTUDE DE LA RÉACTION PHOTOCATALYTIQUE -

### I - GENERALITES

### II - EFFETS POSSIBLES DE L'IRRADIATION POUR DIFFERENTS MECANISMES THERMIQUES :

A) Cas d'un mécanisme d'oxydation ne faisant pas intervenir les porteurs minoritaires

B) Cas du mécanisme thermique proposé

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

A) Température de 100°C

B) Température de 160°C

C) Température de 275°C

### IV - DISCUSSION :

A) Températures 100 - 160°C

B) Température 275°C

## CONCLUSION

## INTRODUCTION

---

J.P. BEAUFILS et J.P. BONNELLE (1) ont étudié la chimisorption du couple hydrogène-oxygène sur l'oxyde de zinc. Dans le cadre de la théorie électronique de la catalyse (2), ils ont proposé un mécanisme réactionnel faisant intervenir le couplage de deux étapes -l'un acceptrice, l'autre donatrice- par l'intermédiaire de la barrière de potentiel à la surface du solide. Les ordres par rapport aux deux réactifs ont été déterminés grâce à une étude cinétique réalisée par thermogravimétrie. L'accord entre la théorie et les résultats obtenus est satisfaisant avec toutefois un ordre expérimental par rapport à l'hydrogène plus important que celui prévu par la théorie. Ce phénomène est sans doute lié à une dissolution de l'hydrogène dans le solide.

Nous basant sur la similitude des propriétés réductrices de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, nous avons réalisé des expériences de coadsorption avec le couple oxygène-oxyde de carbone, une dissolution de l'oxyde de carbone dans le réseau étant ici exclue.

La comparaison des résultats obtenus par M. GUELTON (3) en résonance paramagnétique électronique et de nos résultats nous conduit à proposer un mécanisme d'oxydation plus détaillé, commun à l'hydrogène et à l'oxyde de carbone, qui fait intervenir les porteurs minoritaires de l'oxyde de zinc -les trous-. Pour confirmer le rôle de ces porteurs dans le mécanisme, nous avons réalisé une étude de l'influence de l'irradiation sur la cinétique de coadsorption.

# CHAPITRE I

—○○○○○○—

## PARTIE EXPERIMENTALE

---

Les manipulations consistent essentiellement en des mesures pondérales de quantités de gaz chimisorbés sur une poudre. La lecture des courbes enregistrées -masse adsorbée en fonction du temps-, ainsi que la pureté des gaz et la précision des valeurs de leurs pressions partielles doivent être soigneusement maîtrisées.

### I - LE SOLIDE -

#### A) Préparation :

La méthode a été mise au point par B. GRAS et J.P. BONNELLE (4). Ils ont opté pour une préparation par décomposition du carbonate de zinc.

A partir de nitrate de zinc (Prolabo pur) et de carbonate d'ammonium (P.R. Prolabo), tous deux dissous séparément à froid dans une quantité minimale d'eau bidistillée, le carbonate est obtenu par coprécipitation. Durant huit jours, le précipité est lavé sur verre fritté à l'extracteur pour l'élimination des ions ammonium. La décomposition thermique se fait en deux étapes :

1° - A 210°C, décomposition du carbonate sous courant d'oxygène sec pendant trois heures.

2° - Puis chauffage à 270°C pendant quinze heures pour décomposer le nitrate d'ammonium. Le précipité est ensuite lavé douze heures pour éliminer le nitrate de zinc formé pendant cette étape.

Un traitement définitif à 430°C sous courant d'oxygène sec de durée de cinq heures stabilise l'aire spécifique de l'oxyde.

Cette méthode présente deux avantages :

- l'élimination totale des réactifs par un traitement thermique modéré
- l'obtention d'un oxyde de zinc d'aire spécifique convenable, 20 m<sup>2</sup>/g environ.

Nous avons utilisé trois types d'oxyde de zinc :

Les oxydes de référence AC<sub>31</sub> et AC<sub>32</sub> ont été préparés par B. ALLUARD. Ils proviennent du même précipité, mais ont subi séparément le traitement thermique définitif - 430°C sous oxygène-.

L'oxyde de référence M a été préparé par Madame RIGOLE.

#### B) Mise du solide dans un état de référence :

Dans le but d'obtenir des mesures reproductibles, il est nécessaire de stabiliser le catalyseur par chauffage à 420°C pendant quarante huit heures dans un courant d'azote U + 1% d'oxygène. L'oxyde acquiert ainsi une répartition uniforme de défauts, dans tout le solide, et l'eau est totalement éliminée (5).

## II - LA BALANCE -

### A) Description : (Fig. 1)

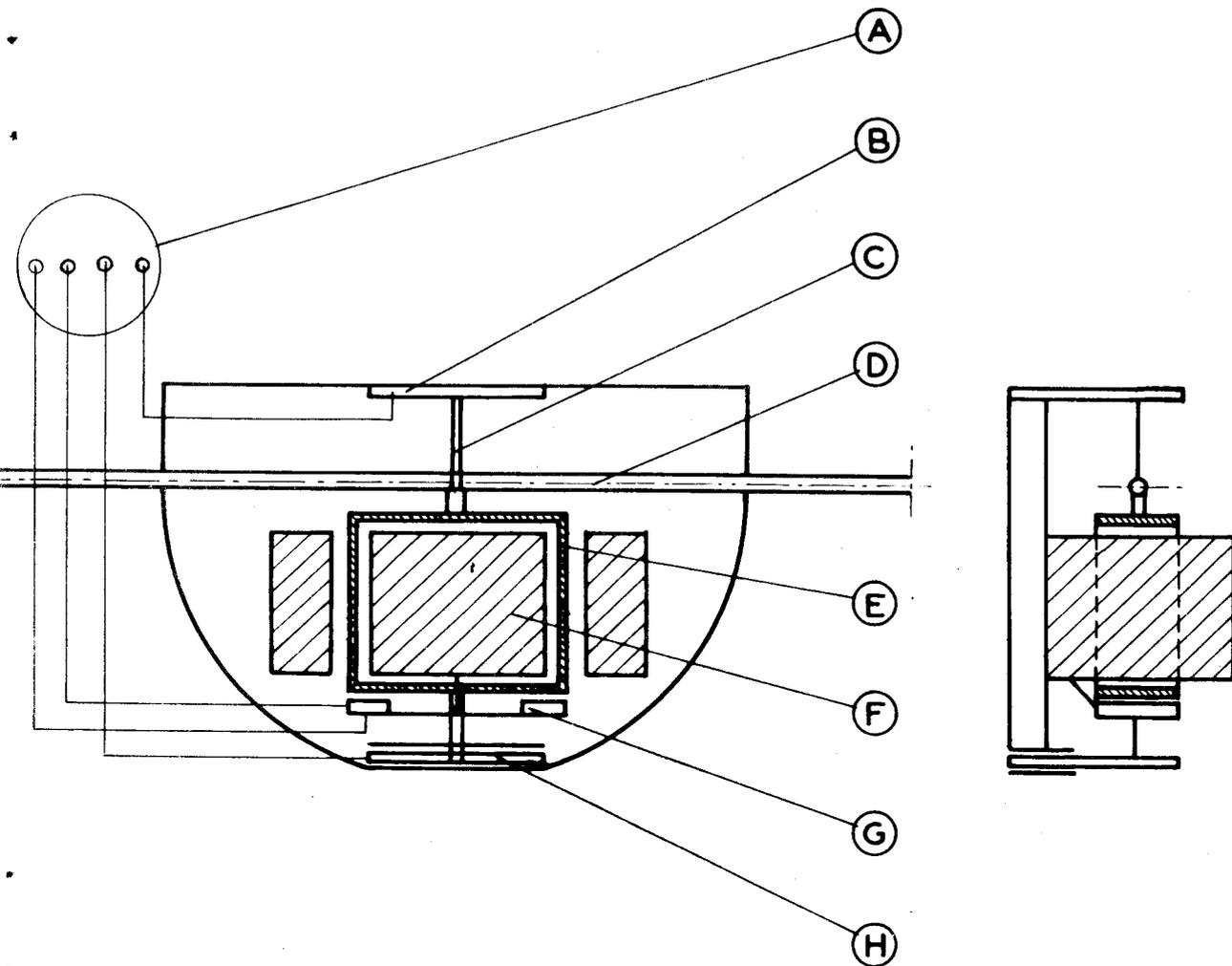
Nous avons utilisé une microbalance électronique sous vide SARTORIUS 4102. Cette balance fonctionne suivant le principe de compensation de poids automatique. Un couple de redressement électromagnétique compense le couple de torsion produit par une différence de poids.

Le fléau est un tube de quartz fixé en son milieu à une bobine à cadre mobile. L'ensemble est maintenu par deux rubans tendeurs servant à l'alimentation en courant du cadre. La bobine oscille dans le champ magnétique d'un aimant permanent. Deux bobines plates sont fixées à ce dernier perpendiculairement au cadre. Elles sont soumises à un courant alternatif H.F.. En position d'équilibre, les tensions induites dans la bobine à cadre mobile s'annulent tandis qu'une tension alternative est produite à ses extrémités lorsque l'équilibre est rompu. Il résulte alors un courant continu induit dans la bobine à cadre mobile qui provoque un couple de compensation. Le fléau reprend sa position d'équilibre. La valeur du courant est directement proportionnelle à la différence de poids des nacelles.

La cage du fléau ainsi que les suspensions sont réalisés en acier inoxydable, de même que les tubulures de raccordement. Le système de pesée est insensible à la température jusqu'à 100°C.

VUE DE DESSUS

VUE DE GAUCHE



- (A) Vers le regulateur electrique
- (B) Support
- (C) Fil de torsion
- (D) Fléau
- (E) Bobine à cadre mobile
- (F) Aimant
- (G) 2 bobines
- (H) Support isolé



BALANCE SARTORIUS

B) Utilisation :

La détection de la chimisorption nécessite le chauffage de l'échantillon sous courant gazeux. L'apparition de courants de convection dans les tubes laboratoire de la balance provoque un bruit de fond dans le signal enregistré. Il s'avère donc nécessaire de procéder à un réglage minutieux pour atteindre un fonctionnement correct de l'appareillage :

- Les gaz sont introduits dans les tubes de la balance par le bas afin de ne pas contrarier les courants chauds.

- Le chauffage est symétrique : deux fours électriques identiques -résistance 20 $\Omega$ - sont montés en série. Leur position en hauteur et leur centrage sont réglés au mieux. Des thermocouples chromel-alumel fixés contre les tubes permettent la régularisation et la lecture de la température qui est identique dans les deux fours.

- Un ventilateur permet le refroidissement des gaz avant leur entrée dans la cage de la balance.

C) Prises d'essai :

Nous évitons les corrections de poussée d'Archimède ; pour cela, dans l'une des nacelles, nous déposons le catalyseur et dans l'autre un mélange d'or et de billes de verre de telle sorte que les masses et les volumes soient très proches :

$$m = m_1 + m_2$$

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

avec  $m, m_1, m_2$  les masses d'oxyde, d'or et de verre

$d, d_1, d_2$  les densités de l'oxyde, de l'or et du verre.

Le verre et l'or ont été choisis pour leur faible pouvoir adsorbant.

Les prises d'essais ont été de l'ordre de 300 mg et de 30 mg.

Dans ces conditions, le bruit de fond était dans le premier cas de 5  $\mu\text{g}$  maximum, à la température de traitement et pour une quantité adsorbée d'environ 400  $\mu\text{g}$  ; dans le deuxième cas, relativement plus important car nous nous trouvions à la limite de la sensibilité de l'appareillage.

### III - LE SYSTEME D'INTRODUCTION DES GAZ -

#### A) Description du système :

Le système comporte deux circuits gazeux indépendants (fig.2).

##### 1° - Le circuit de traitement :

Il est balayé par de l'azote U purifié par passage dans des pièges à garnissage de verre, maintenus à la température du mélange acétone-carboglace -essentiellement piégeage de l'eau résiduelle < 10 v.p.m.-. Deux systèmes de robinets B et C permettent l'injection, dans le courant d'azote, soit de l'oxygène, soit de l'oxyde de carbone, soit des deux à la fois. Ces deux gaz sont purifiés de la même façon que l'azote U. Ils sont introduits à des pressions partielles faibles par rapport à celle de l'azote qui sert de gaz vecteur. Ce dernier est inerte vis-à-vis de la chimisorption. De cette façon la balance travaille toujours dans les mêmes conditions.

- L'oxygène est produit par l'électrolyse d'une solution de soude à 15% dans une cellule à trois électrodes. L'électrode centrale est mise au même potentiel que l'anode pour éviter toute diffusion dans l'oxygène, de l'hydrogène produit.

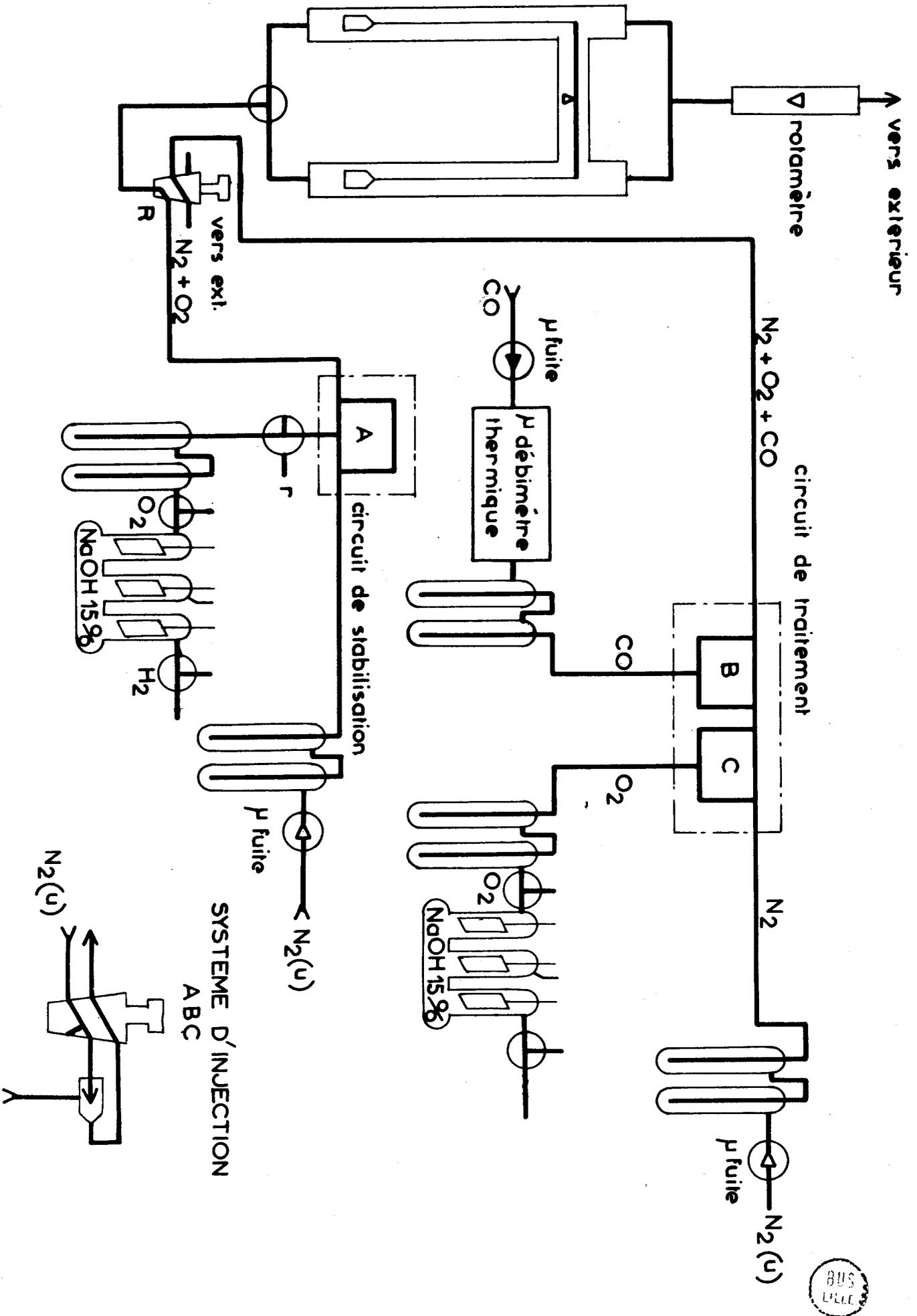
Un milliampèremètre permet de vérifier le courant d'alimentation des cellules réglé par un potentiomètre -le courant peut varier de 0 à 400 mA.

- L'oxyde de carbone (pureté 99,99%) provient de bouteilles. Son débit est réglé par une microfuite, puis plus finement à l'aide d'un microdébitmètre thermique UGINE U60. Nous les contrôlons sur un enregistreur -le débit est primitivement étalonné-.

##### 2° - Le circuit de stabilisation :

Le circuit est analogue au circuit de traitement. Il peut être balayé par un mélange d'azote U et d'oxygène ou par de l'azote seul. L'oxygène est produit et introduit de la même façon que précédemment.

Les deux circuits aboutissent à un robinet R de commutation qui met l'un d'eux en contact avec l'atmosphère, l'autre avec les tubes de la balance. L'échantillon de catalyseur et les circuits sont en permanence sous courant gazeux, l'équilibre des différents mélanges de gaz est ainsi assuré. Les circuits ne comportent pas de volume mort. Le débit total des gaz est réglé à  $6 \text{ l.h}^{-1}$ . Deux rotamètres en permettent la vérification. Tout le montage est réalisé en PYREX et les robinets et rodages sont graissés à l'APIEZON N.



BUS  
LILLE

SCHEMA APPAREILLAGE

Fig. 2.

CO ou O<sub>2</sub>

B) Utilisation :

La standardisation du catalyseur est obtenue à l'aide du circuit 2. Puis nous abaissons la température sans modifier le mélange azote-oxygène. A la température de travail, l'oxygène est éliminé en purgeant la balance sous azote seul. La masse de l'échantillon ne change pas durant cette étape. Nous introduisons alors le mélange de gaz de traitement en commutant le robinet R, le circuit de stabilisation est alors mis à l'atmosphère.

Après avoir obtenu l'enregistrement de la chimisorption ( $m = f(t)$ ) sur un enregistreur potentiométrique PHILIPS -expérience terminée-, nous inversons les deux circuits : la balance est sous mélange azote U et oxygène, le circuit de traitement est à l'atmosphère. La température est alors élevée jusqu'à 420°C.

Le catalyseur est stabilisé entre chaque expérience. Cette étape dure environ trois heures ; elle permet de retrouver l'état initial du catalyseur.

IV - LE SYSTEME D'IRRADIATION -

Les mesures sont effectuées aux températures de 100°, 160° et 275°C.

Nous conservons donc le système des fours.

Un compromis a été réalisé pour permettre une irradiation suffisante du catalyseur et un fonctionnement normal de l'appareillage. Pour cela les tubes laboratoire ont été modifiés (fig. 3), ainsi que les nacelles de telle sorte qu'ils présentent une surface plane, la plus grande possible, aux rayons lumineux.

Le catalyseur 30 mg est déposé dans le fond de la nacelle sous forme d'une couche mince, après broyage dans le tétrachlorure de carbone. Son épaisseur est de 30 $\mu$ . La masse de 30 mg d'oxyde de zinc est pour notre appareillage la masse limite au-dessous de laquelle le rapport signal sur bruit est tel que toute mesure devient impossible.

Le tube et la nacelle sont réalisés en quartz.

Comme source d'irradiation, nous avons utilisé une lampe à vapeur de mercure SP 500W PHILIPS. Cette lampe, à rayonnement dirigé, est montée dans un support qui permet son refroidissement par l'eau. Le système optique, également en quartz, est composé de cette lampe placée au foyer d'une première lentille (F = 10 cm) et d'une deuxième lentille (F = 20 cm) qui permet la focalisation du faisceau sur la nacelle. Le système d'irradiation est ajusté suivant l'axe

# DISPOSITIF D'IRRADIATION.

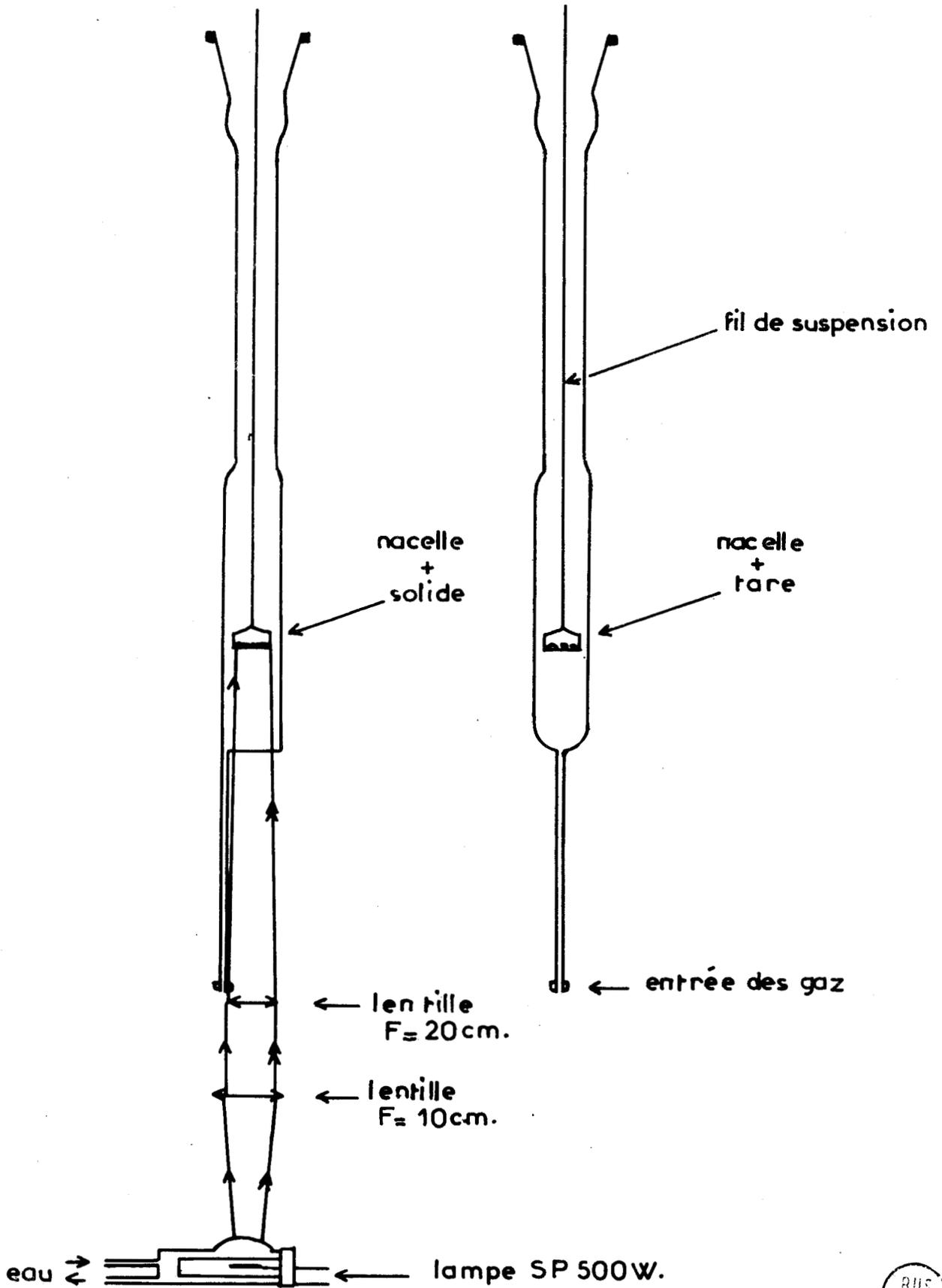


Fig 3



du tube laboratoire contenant l'oxyde. La lampe émet des radiations de longueur d'onde comprise entre 230 et 500 m $\mu$  avec une intensité relativement élevée aux environs de 385 m $\mu$  (6), ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite du semiconducteur - 3,2 eV (fig. 4).

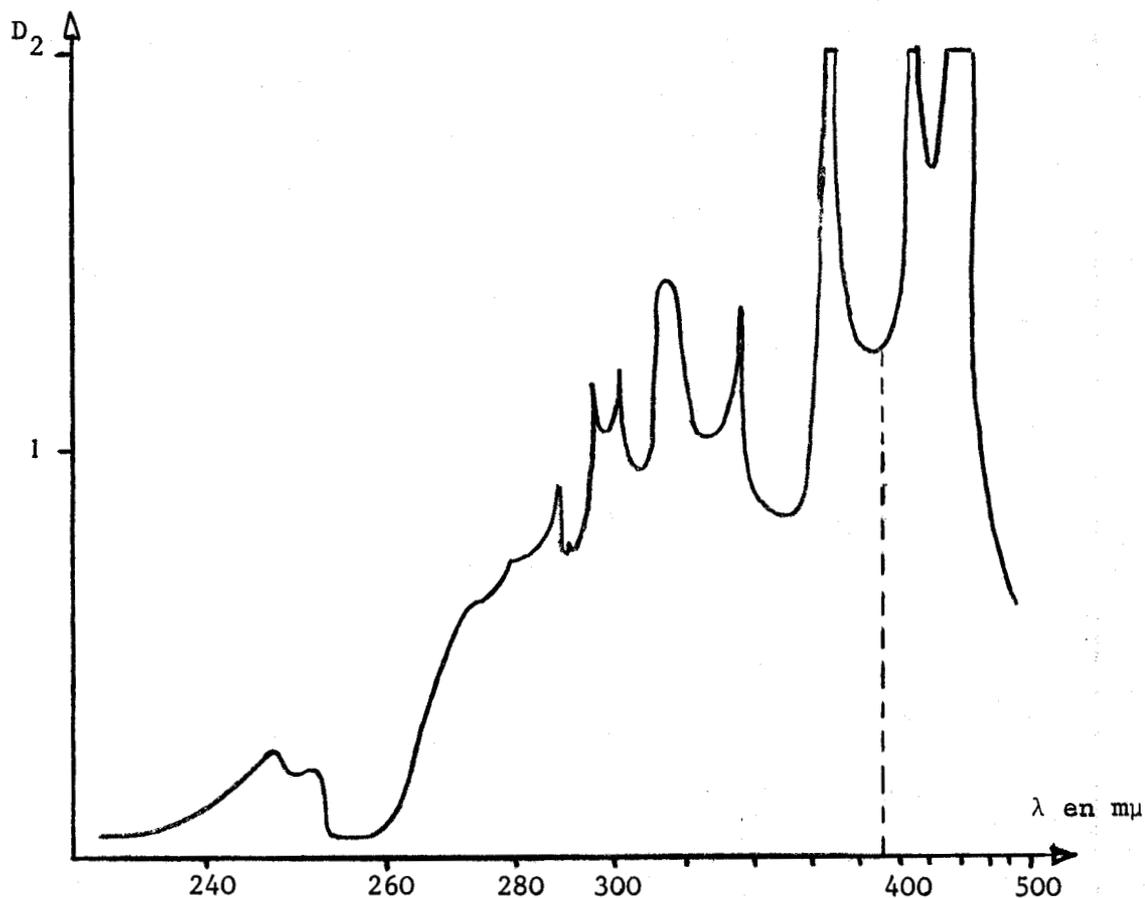


Figure 4 - Densitogramme du spectre d'émission de la lampe Philips SP 500W.

L'irradiation du solide est effectuée avant l'introduction des réactifs durant huit minutes. Nous avons vérifié que l'atmosphère-mélange azote et oxygène ou azote seul n'a pas d'influence notable sur la vitesse de coadsorption. Nos manipulations sont donc menées avec l'irradiation de l'oxyde sous azote seul.

#### REMARQUES :

1° - Nous observons, lors du début de l'irradiation, une perte de poids d'environ 15  $\mu$ g, très rapide - la masse adsorbée totale est de 60  $\mu$ g-. Ce phénomène est réversible et semble indépendant de la composition du mélange gazeux en présence du catalyseur. Il pourrait donc s'agir d'un effet d'origine mécanique.

2° - Au bout d'un certain nombre d'expériences, l'activité du catalyseur chute de façon irréversible. Toutefois, tous les points concernant une même température sont effectués sur le même échantillon. Des vérifications d'échantillon à échantillon pour un même oxyde de zinc ont montré une bonne reproductibilité.

--00000000--

## CHAPITRE II

—ooo0ooo—

## METHODE DE CALCUL DE LA VITESSE DE LA REACTION D'OXYDATION

---

Dans le cas du mélange hydrogène-oxygène, J.P. BONNELLE (1) calculait la vitesse de coadsorption à l'origine -sites non occupés- à l'aide d'une transformée linéaire de la courbe de chimisorption  $m = f(t)$  obtenue par enregistrement. En effet, la définition directe de la pente de la courbe d'adsorption à l'origine n'est pas très précise : la mise en équilibre des réactifs est gênée par la diffusivité de l'hydrogène beaucoup plus grande que celle de l'oxygène. Dans notre cas, cette limite n'existe plus : les pressions partielles d'oxygène et d'oxyde de carbone atteignent leurs valeurs prescrites en moins de deux minutes au niveau du catalyseur. Il est donc possible de déterminer la vitesse initiale de coadsorption par mesure directe de la pente de la courbe de chimisorption au bout de deux minutes d'expérience.

De façon générale, la vitesse apparente de coadsorption s'écrit :

$$v = K(m_0 - m) - km$$

avec  $m_0$  = masse du composé oxydé adsorbé lorsque tous les sites sont occupés.

$m$  = masse du composé oxydé adsorbé au temps  $t$ .

Dans le cas du mélange hydrogène-oxygène, la constante de vitesse  $k$  est très petite devant la constante de vitesse  $K$  : on peut négliger la vitesse de désorption  $km$  devant la vitesse de coadsorption  $K(m_0 - m)$  jusqu'à un recouvrement de la surface de l'ordre de 90% du recouvrement total. Ceci n'est plus vrai pour le mélange oxyde de carbone-oxygène : la vitesse de désorption du gaz carbonique n'est plus négligeable devant la vitesse de coadsorption pour des recouvrements d'environ 40% à 50% du recouvrement total.

Dans ces conditions, la seule possibilité d'obtenir la valeur de K est de mesurer la pente de la courbe de coadsorption à l'origine.

Des essais préliminaires effectués pour une masse de catalyseur de 300 mg ont montré que l'erreur sur la mesure de la pente -en moyenne 5%- donne une incertitude maximale de 5% sur la valeur des ordres. Par contre, pour une masse faible de 30 mg, dans nos conditions de travail, l'erreur sur la valeur des ordres est voisine de 20%.

--ooo0ooo--

CHAPITRE III

—○○○○—

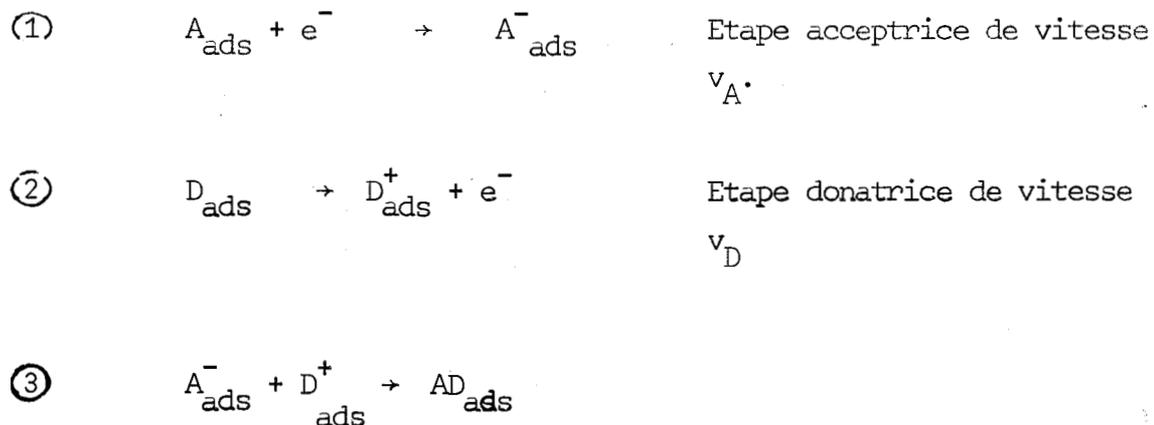
## ETUDE DE LA REACTION THERMIQUE D'OXYDATION

---

### I - INTRODUCTION -

Les expériences de coadsorption réalisées par J.P. BONNELLE étaient interprétées (1) dans le cadre de la théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs.

Contrairement à un raisonnement de cinétique classique, nous avons affaire ici à un mécanisme qui fait intervenir un transfert de charge électronique entre le solide et l'adsorbat que nous schématisons :



Ce transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel créée par les charges accumulées à la surface (7). Les étapes de vitesses  $v_A$  et  $v_D$  produisent respectivement l'accumulation de charges négatives et positives. Un excès de charges positives accroît la constante de vitesse  $k_A$  et inversement. Un équilibre est atteint lorsque les deux vitesses  $v_A$  et  $v_D$  sont identiques. Si nous supposons que la vitesse de l'étape ③ est rapide par rapport aux deux autres, "l'étape déterminante" est alors l'ensemble des deux étapes ① et ②. Soit pour la vitesse globale de la réaction :  $v = v_A = v_D$ .

Ce schéma appliqué au cas de la coadsorption de l'hydrogène et de l'oxygène amenait J.P. BEAUFILS et J.P. BONNELLE au résultat théorique suivant :

$$v = - \frac{dN}{dt} = k \cdot P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} \cdot N$$

où N représente le nombre de sites libres pour l'espèce "H<sub>2</sub>O".

Les ordres expérimentaux trouvés par J.P. BONNELLE pour des températures comprises entre 275 et 315°C sont proches de

- 0,32 par rapport à l'oxygène et
- 0,90 par rapport à l'hydrogène.

Pour des températures inférieures ou égales à 250°C, les phénomènes observés deviennent plus lents et moins reproductibles.

Nous observons que l'ordre par rapport à l'oxygène correspond à l'ordre théorique, tandis que celui par rapport à l'hydrogène est beaucoup trop fort. Toutefois, le désaccord entre les valeurs expérimentale et théorique de l'ordre par rapport à l'hydrogène peut être dû à une dissolution de celui-ci dans l'oxyde de zinc.

Les propriétés réductrices de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont très comparables ; par exemple, leur potentiel d'ionisation observé par spectrométrie de masse est respectivement de 15,4 et 14 ev. (8). De plus, un effet de dissolution de l'oxyde de carbone dans l'oxyde de zinc peut être considéré comme exclu. Sur cette base, nous avons entrepris l'étude de la coadsorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de zinc.

Pour le couple hydrogène-oxygène, J.P. BONNELLE a défini la composition de l'adsorbat lors de la coadsorption à l'aide de mesures volumétriques (9). L'hydrogène et l'oxygène sont adsorbés dans les proportions stoechiométriques de la formation d'eau :



Nous supposons que ceci est également vrai pour la coadsorption oxygène-oxyde de carbone :



En fait, nous vérifions expérimentalement qu'une adsorption d'oxyde de carbone seul a lieu ; cette adsorption correspond à une masse d'oxyde de carbone nécessaire pour réagir avec l'oxygène préadsorbé sur l'oxyde de zinc suivant la réaction précédente.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

La vitesse initiale de coadsorption -masse adsorbée nulle-, s'écrit d'une façon générale :

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

où  $m_0$  correspond à la masse adsorbée lorsque tous les sites disponibles de l'oxyde de zinc sont occupés par l'adsorbat "CO<sub>2</sub>".

Dans notre cas, l'expression de la vitesse devient, en explicitant la constante :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{m=0} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot P_{O_2}^\alpha \cdot P_{CO}^\beta \cdot m_0$$

Cette équation montre que la vitesse dépend du nombre de sites libres pour le composé final "CO<sub>2</sub>", soit de l'aire spécifique du catalyseur. En fait, l'aire spécifique est stabilisée au bout de deux à trois manipulations comme le montrent les expériences réalisées par la méthode volumétrique.

### A) Etude aux températures de 100, 160 et 275°C pour le ZnOM :

Dans ce cas la masse de l'échantillon de catalyseur est de 30 mg.

#### 1° - Température de 100°C :

Nous observons une vitesse de coadsorption très faible, de l'ordre de 0,20 µg.mn<sup>-1</sup>. Elle est indépendante des pressions d'oxygène et d'oxyde de carbone.

#### 2° - Température de 160°C :

La vitesse de coadsorption est faible et peu reproductible.

Une étude de la variation de la vitesse en fonction des pressions partielles de chacun des deux réactifs présente une dispersion relativement importante. La valeur de la vitesse varie aux alentours du µg.mn<sup>-1</sup>.

#### 3° - Température de 275°C :

Les valeurs des ordres sont obtenues graphiquement en portant le logarithme de la vitesse initiale en fonction de la pression partielle du gaz considéré -la pression partielle de l'autre gaz et la température sont maintenues constantes-.

Nous obtenons pour  $\alpha$ , ordre par rapport à l'oxygène, 0,30 et pour  $\beta$ , ordre par rapport à l'oxyde de carbone, 0,65 -cela en fixant respectivement à 11 torr la pression partielle d'oxyde de carbone et celle de l'oxygène à 5,5 torr-. (Fig. 5-6).

Fig 6

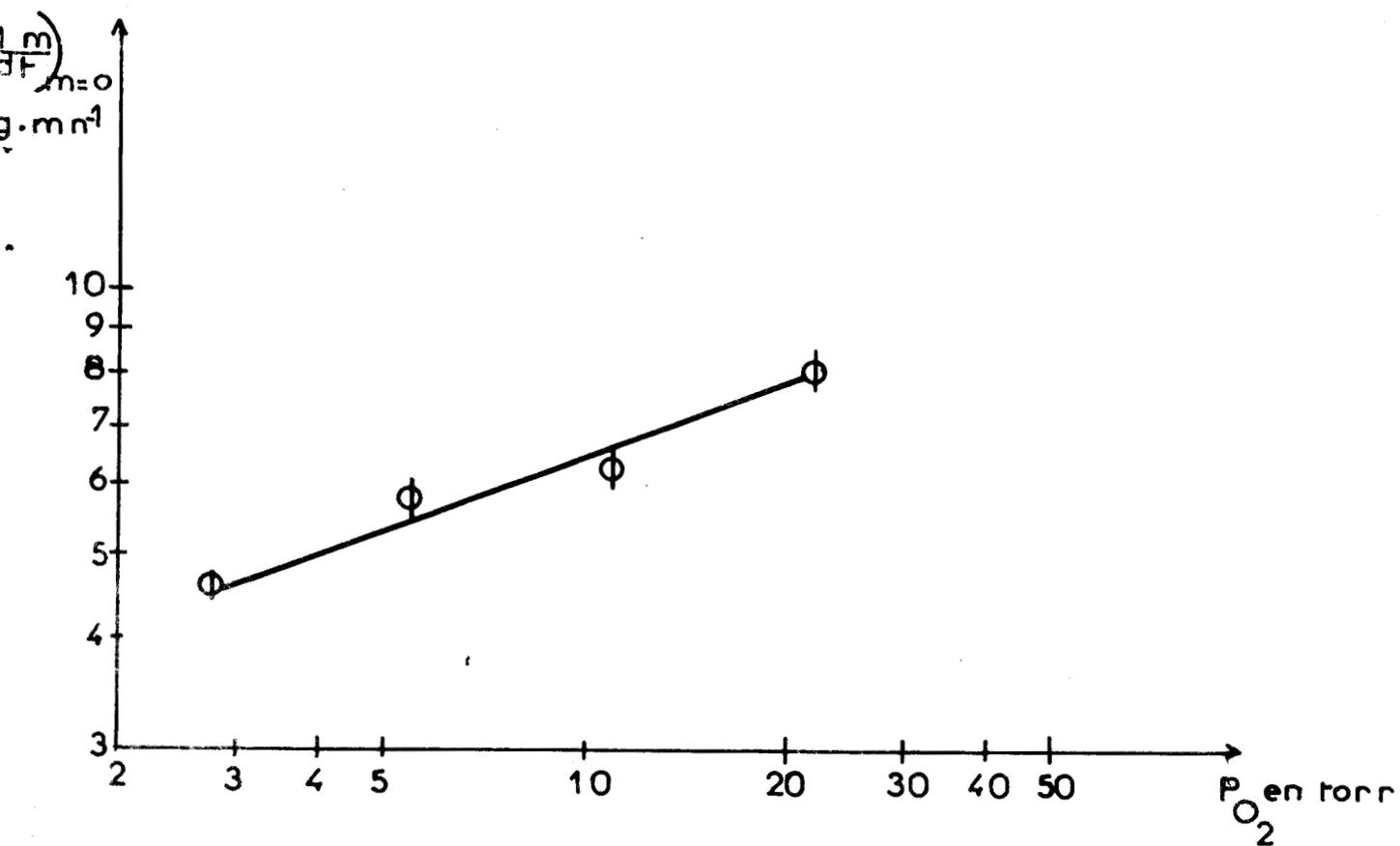
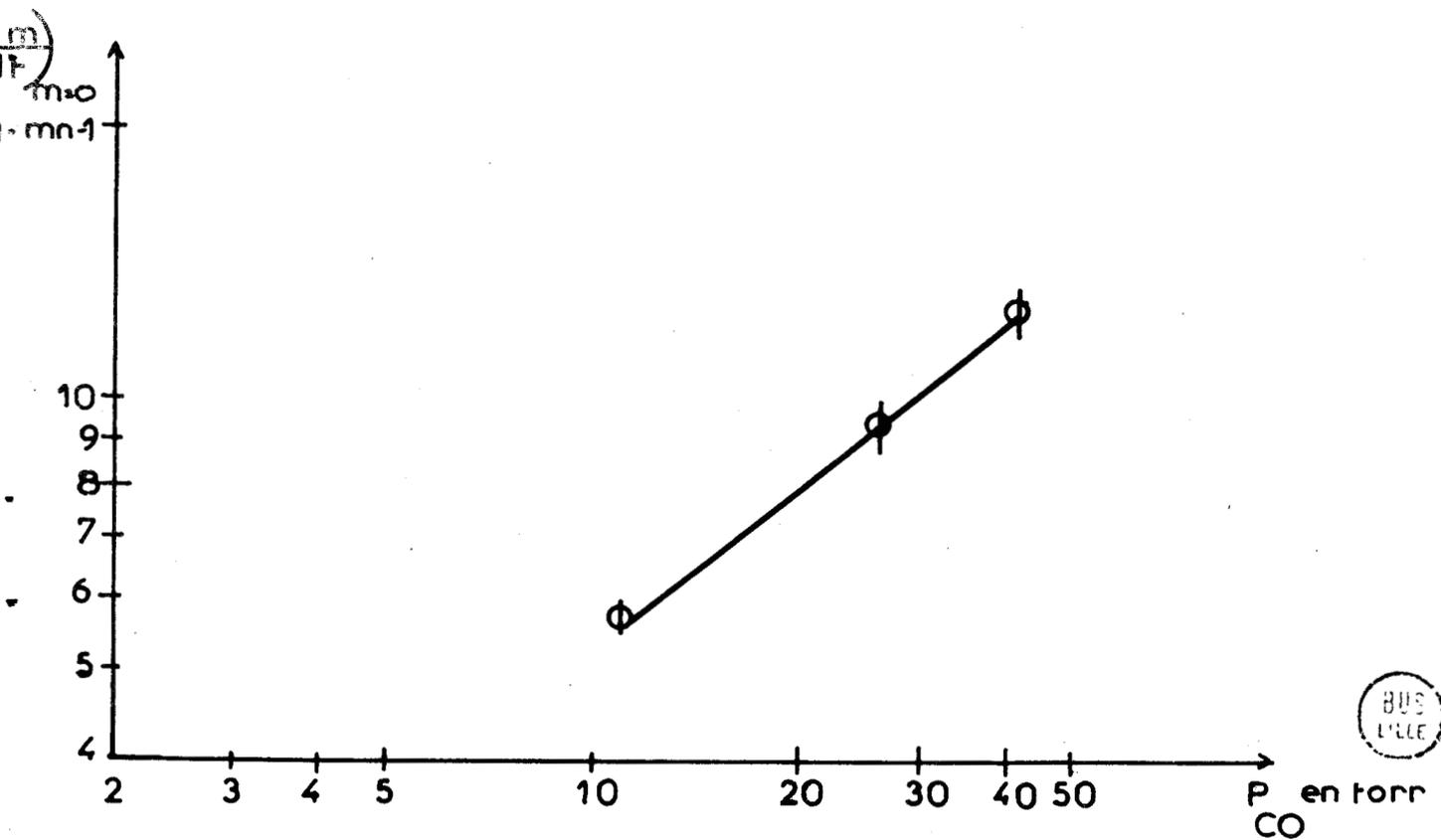


Fig 5



B) Etude pour le  $ZnOAC_3$  aux températures comprises entre 250° et 300°C :

1° - Valeur de l'ordre par rapport à l'oxygène =  $\alpha$  :

Nous rassemblons, dans deux tableaux, les différentes valeurs obtenues. Les lettres A, B et C contenues dans ces tableaux renvoient aux courbes.

-  $ZnOAC_{32}$  - Fig. 7 :

La température est fixée à 275°C.

Nous avons fait varier le paramètre pression d'oxyde de carbone.

$P_{CO}$ en torr	11 : A	5,5 : B	2,75 : C
Valeur de $\alpha$	0,31	0,30	0,33

-  $ZnOAC_{32}$  - Fig. 8 :

Le paramètre pression d'oxyde de carbone est fixé : 5,5 torr.

Nous avons fait travailler le catalyseur à trois températures différentes : 300°C, 275°C, 250°C.

Temps en d°C	300 : A	275 : B	250 : C
Valeur de $\alpha$	0,35	0,30	0,12

2° - Valeur de l'ordre par rapport à l'oxyde de carbone =  $\beta$  :

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux suivants :

-  $ZnOAC_{31}$  - Fig. 9 :

La température de travail est fixée à 275°C

Le paramètre : pression d'oxygène varie.

$P_{O_2}$ en torr	11 : A	5,5 : B	2,75 : C
Valeur de $\beta$	0,74	0,75	0,74

Fig 7

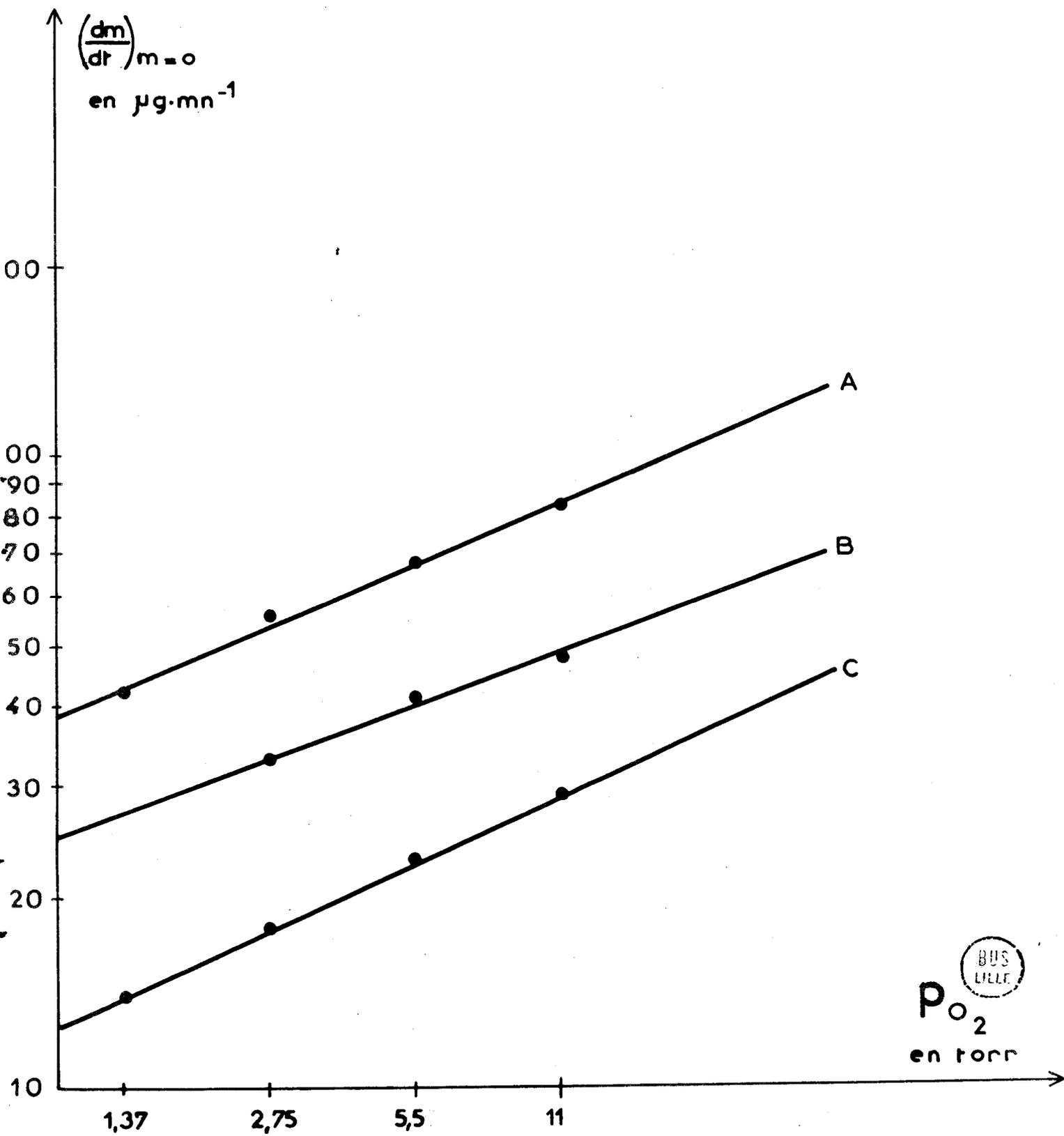
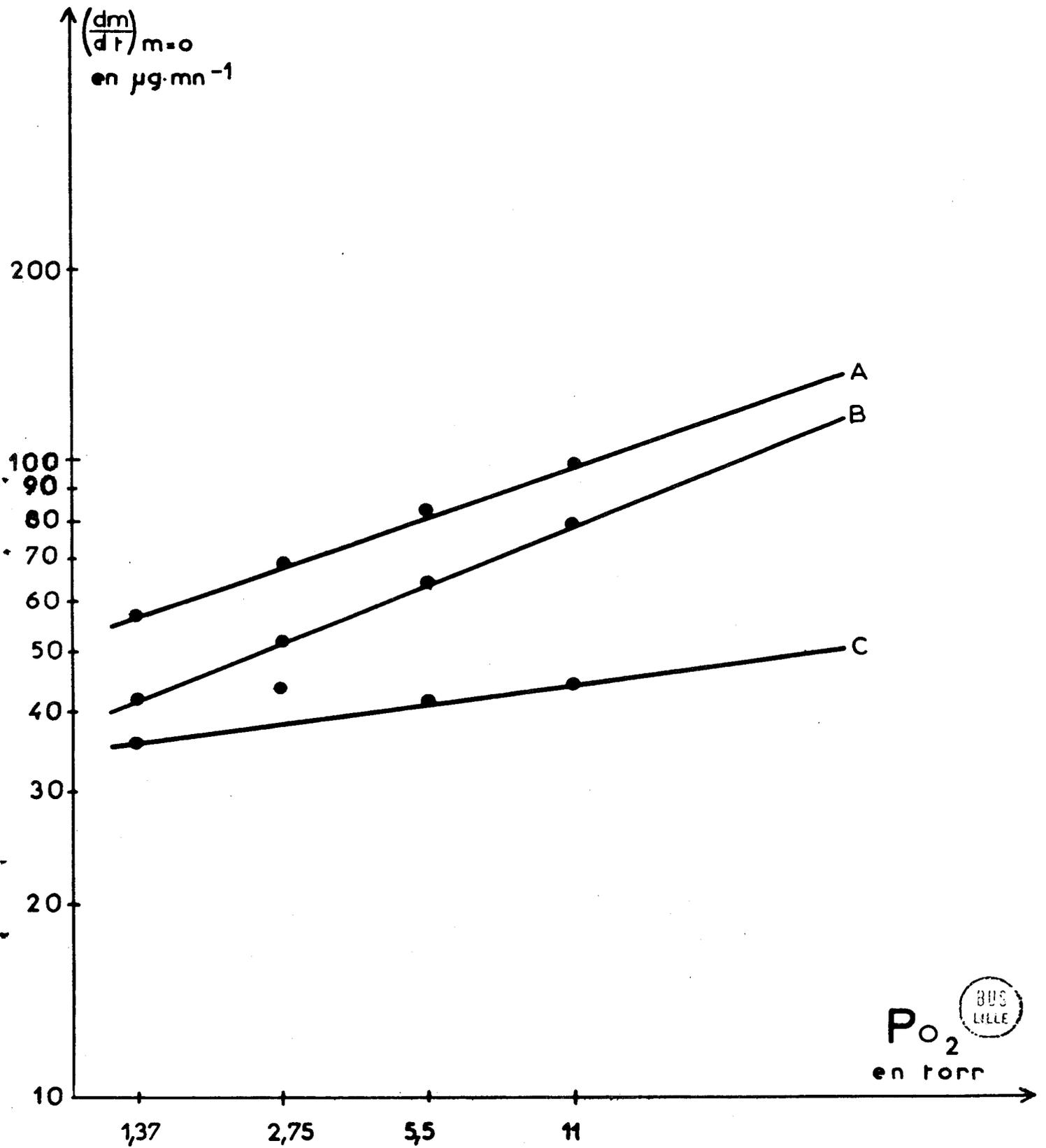


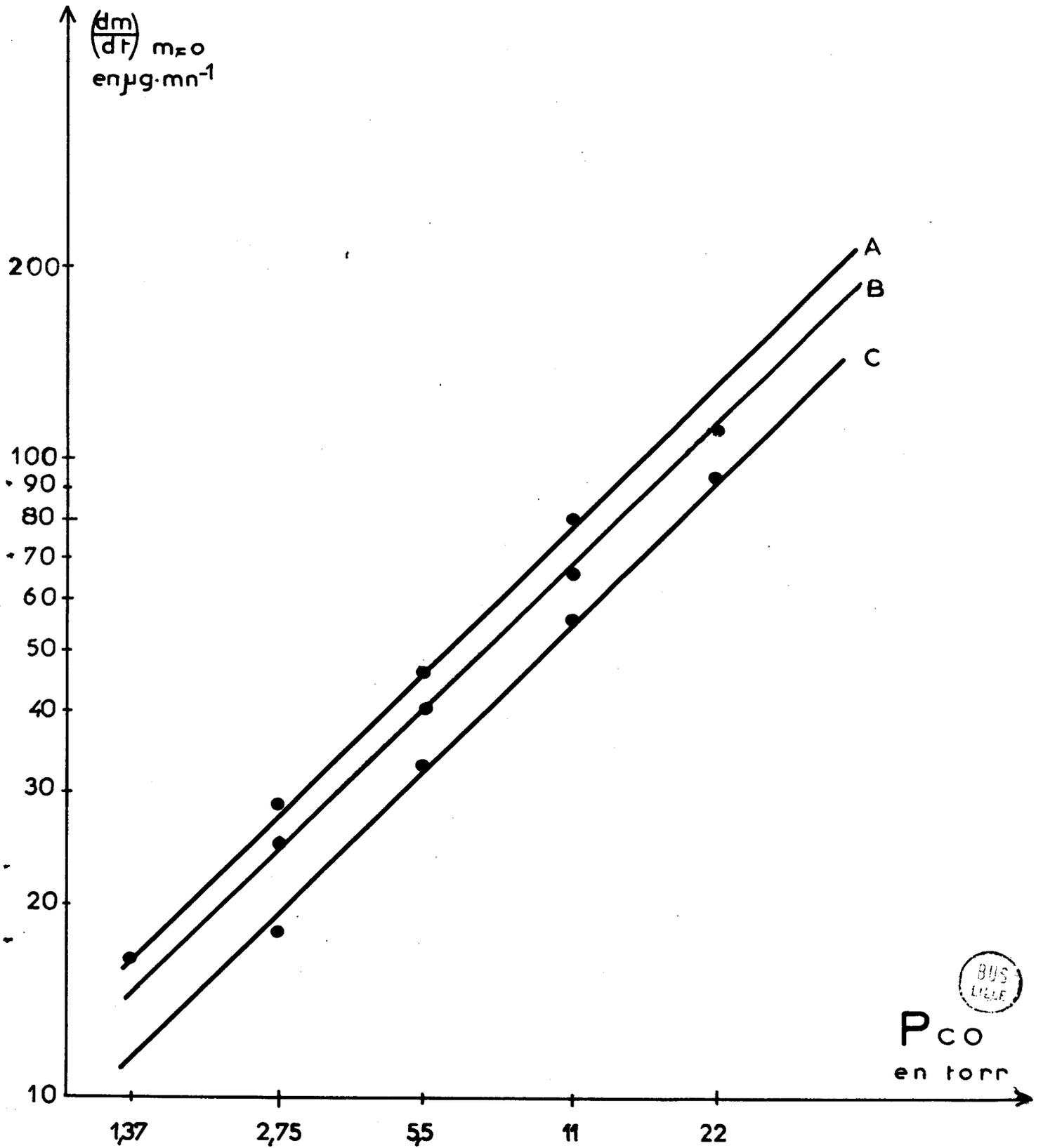
Fig 8



$P_{O_2}$   
en torr

BUS  
LILLE

Fig 9



- ZnOAC<sub>32</sub> - Fig. 10 :

La pression partielle d'oxygène est fixée à 5,5 torr.

Trois valeurs sont données à la température : 300°C, 275°C, 250°C

Temps en °C	300 : A	275 : B	250 : C
Valeur de $\beta$	0,77	0,75	0,64

3° - Valeur de l'énergie d'activation - Fig. 11 :

Nous déterminons également l'énergie d'activation graphiquement en traçant le logarithme de la vitesse initiale en fonction de  $\frac{1}{T}$ , où T est la température de travail du catalyseur en degrés absolus.

La pente de la droite expérimentale nous donne à un coefficient près, la valeur de l'énergie d'activation.

Nous avons effectué des mesures sur les deux types d'oxyde de zinc :

- ZnOAC<sub>31</sub> :

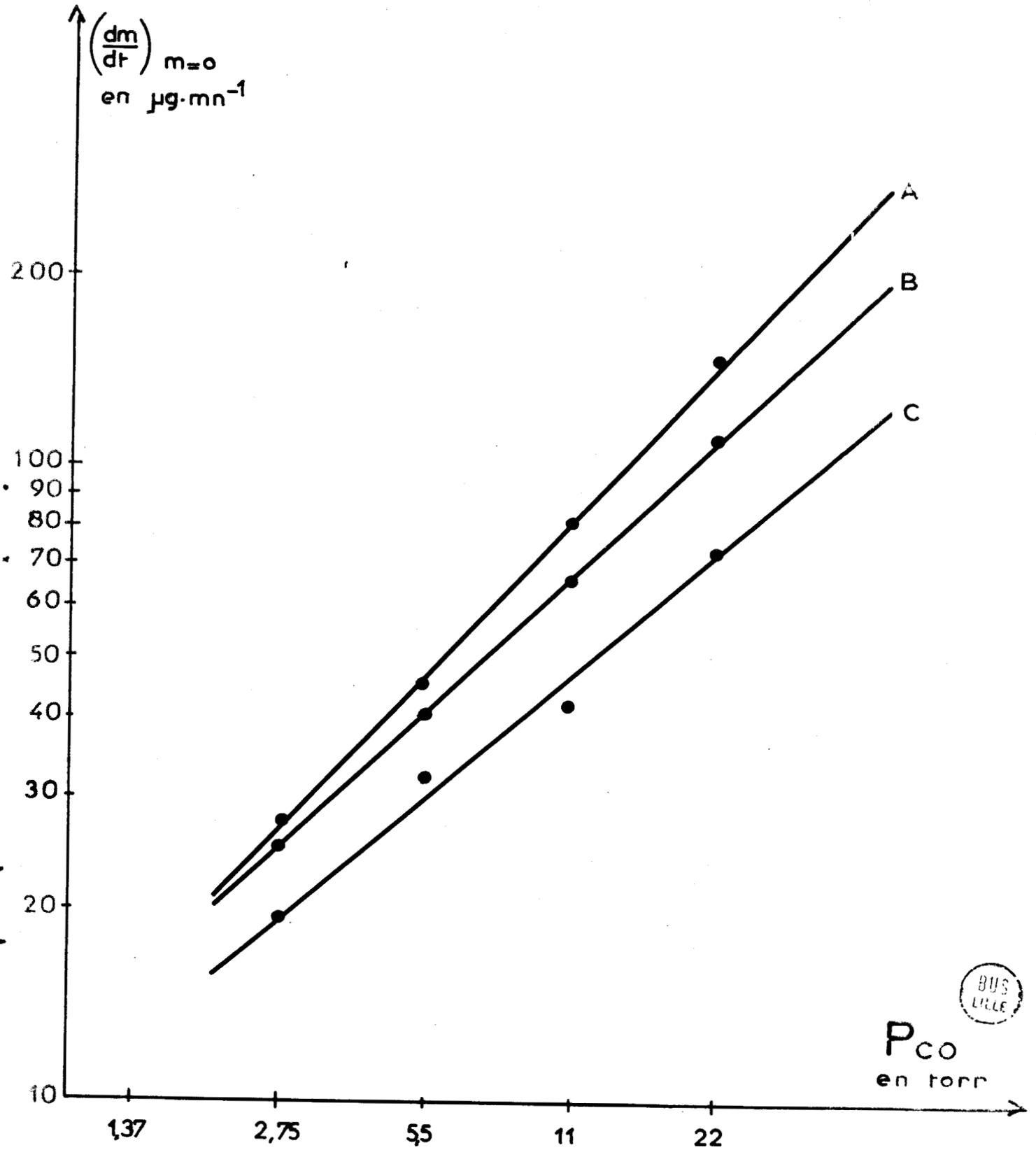
Pour des pressions partielles de 11 torr en oxyde de carbone et 5,5 torr en oxygène -soit à la stoechiométrie-, la valeur de l'énergie d'activation est de 10,9 kcal/mole. -A-

- ZnOAC<sub>32</sub> :

- Dans les mêmes conditions que précédemment, la valeur de l'énergie d'activation est ici de 9,9 kcal/mole. -B-

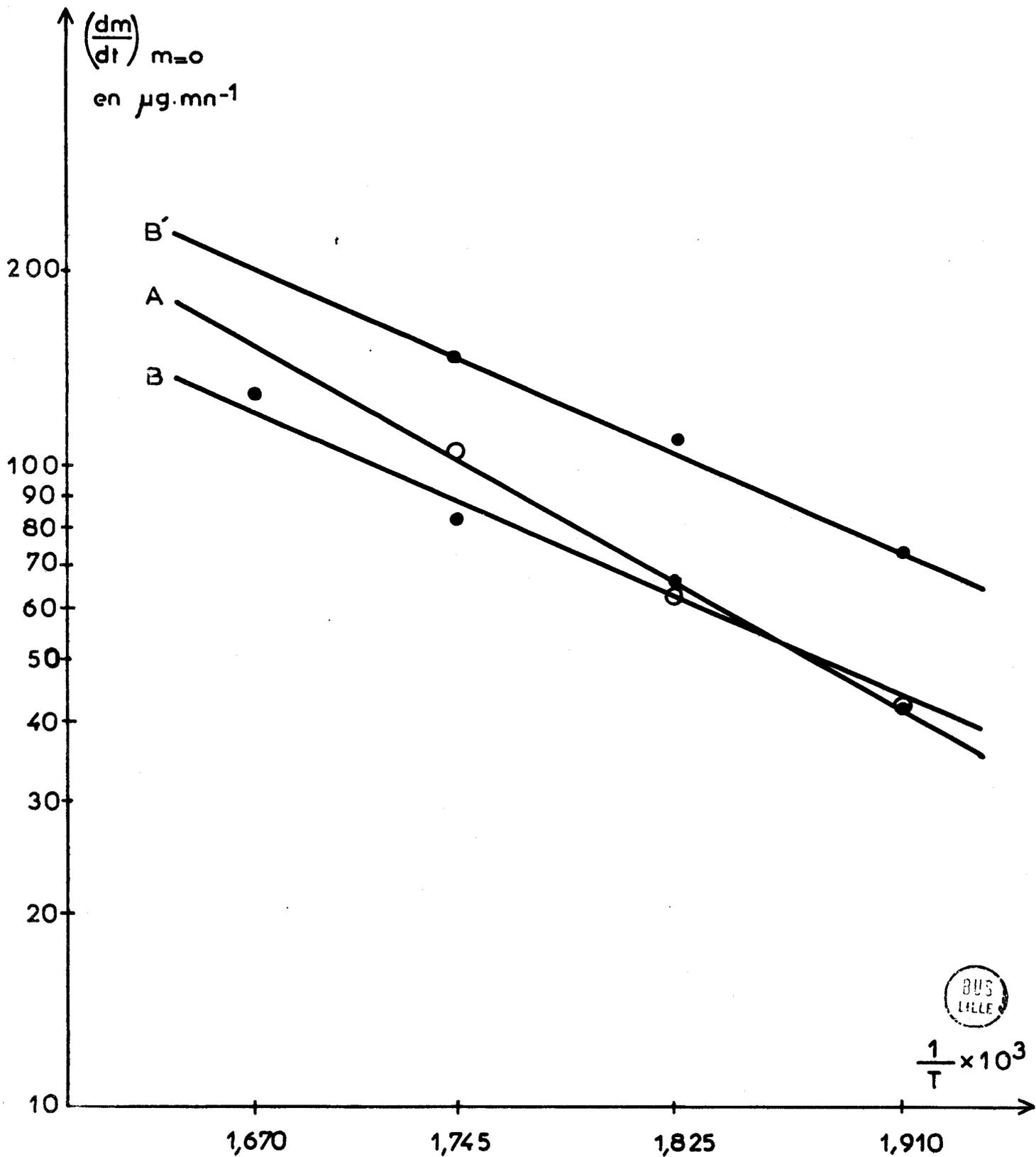
- Pour une pression partielle d'oxyde de carbone de 22 torr et une pression partielle d'oxygène de 5,5 torr, la valeur de l'énergie d'activation est encore de 9,8 kcal/mole -B'-.

Fig 10



BUS  
LILLE

Fig 11



$\frac{1}{T} \times 10^3$

III - DISCUSSION -

Nous avons rassemblé dans un tableau les valeurs des ordres et des énergies d'activation que nous avons trouvées expérimentalement :

	Valeurs de $\alpha$			Valeurs de $\beta$			Valeurs de $E_A$ en kcal/mole
	250°C	275°C	300°C	250°C	275°C	300°C	
ZnOAC <sub>3</sub>	0,12	0,30	0,35	0,64	0,75	0,77	10,9 9,8
ZnOM		0,30			0,65		

J.P. BONNELLE avait obtenu, pour un oxyde de zinc traité de la même façon que ceux utilisés ici, une énergie d'activation de 10,6 kcal/mole -dans les conditions de la stoechiométrie : 7,6 torr et 3,8 torr respectivement pour l'hydrogène et pour l'oxygène-.

Nous constatons que les énergies d'activation des deux réactions d'oxydation sont très proches. Comme précédemment, les phénomènes deviennent plus lents et plus complexes lorsque la température est inférieure ou égale à 250°C.

Les ordres expérimentaux par rapport à l'oxyde de carbone sont ici très proches de l'ordre théorique = 0,66. L'ordre théorique par rapport à l'oxygène 0,33 est aussi vérifié. Nous apportons par là même une confirmation du mécanisme d'oxydation qui était proposé dans le cas de l'hydrogène.

IV - AMELIORATION DU MECANISME PROPOSE DANS LE CAS DE L'OXYDATION THERMIQUE ENTRE 250 et 300°C -

Les résultats que nous obtenons pour l'oxydation de l'oxyde de carbone confirment le mécanisme qui était proposé dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène. Toutefois, sur la base de ces résultats et de ceux obtenus par M. GUELTON et par J.P. BONNELLE, respectivement pour des mesures de R.P.E. (3) et de conductivité (10), ce mécanisme a pu être précisé.

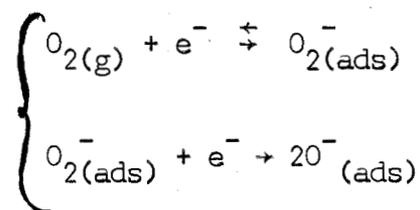
Les mesures gravimétriques pour la coadsorption hydrogène-oxygène étaient interprétées (1) au moyen de deux vitesses  $v_A$  et  $v_D$  dont les expressions sont :

$$v_A = k_A \cdot P_{O_2} \cdot \exp(-2eVS/kT)$$

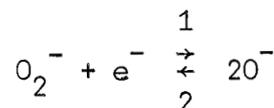
$$v_D = k_D \cdot P_{H_2} \cdot \exp(eVS/kT)$$

où  $VS$  est la hauteur de la barrière de potentiel à la surface.

L'étape acceptrice suivante rend compte de  $v_A$  :



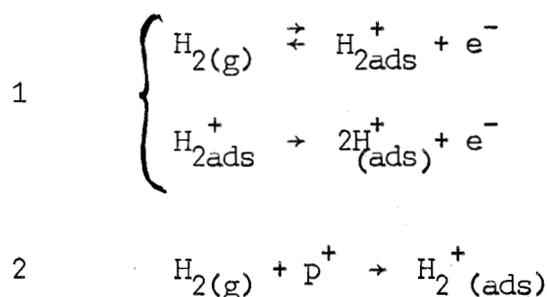
M. GUELTON ainsi que d'autres auteurs (11) ont montré que les espèces oxygène adsorbées suivent un équilibre :



équilibre fortement déplacé dans le sens 1 lorsque la température est supérieure à 250°C et dans le sens 2 lorsque la température est inférieure à 150°C.

Il faut noter que nous ne ferons pas le décompte des sites dans le mécanisme, les mesures effectuées nous permettant d'atteindre la vitesse initiale de coadsorption.

L'étape donatrice pour l'hydrogène peut être envisagée selon deux mécanismes :

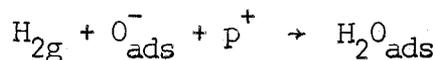
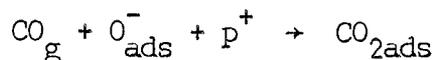


où  $p^+$  représente une vacance d'électrons dans la bande valence.

L'électron effectue donc une transition soit vers la bande de conduction, soit vers la bande de valence.

On voit aisément qu'un mécanisme tel que  $H_{2(g)} + H_{2(ads)}^+ + e^-$  ne peut rendre compte de l'expression de la vitesse donatrice.

Dans le cas de l'oxyde de carbone, le deuxième mécanisme est plus vraisemblable que le premier qui nécessiterait la présence d'une espèce  $CO^{++}$ . En fait, M. GUELTON a montré qu'il était très difficile, sous peine de réduire l'oxyde de zinc, de créer une charge positive à la surface de celui-ci. Dans ces conditions, il est probable que  $CO^+$  et  $H_2^+$  n'existent pas sous cette forme ; l'espèce réductrice réagit donc directement avec l'espèce  $O^-$  adsorbée (12) suivant les réactions :



Dans ce cas, la condition  $v_A = v_D =$  vitesse de la réaction est équivalente à l'application de l'état stationnaire à l'espèce superficielle  $O^-$  :

$$\textcircled{1} \quad k_2 \cdot (O_2^-) \cdot (e_S) = k_3 \cdot P_{red} \cdot (O^-) \cdot (p_S)$$

où  $(O_2^-) = K_1 \cdot P_{O_2} \cdot (e_S)$

$P_{red}$  = pression partielle du gaz réducteur (hydrogène ou oxyde de carbone)

$(e_S)$  = concentration des électrons libres à la surface

$$(e_S) = (e_0) \cdot \exp(-eV_S/kT)$$

$(p_S)$  = concentration des trous libres à la surface

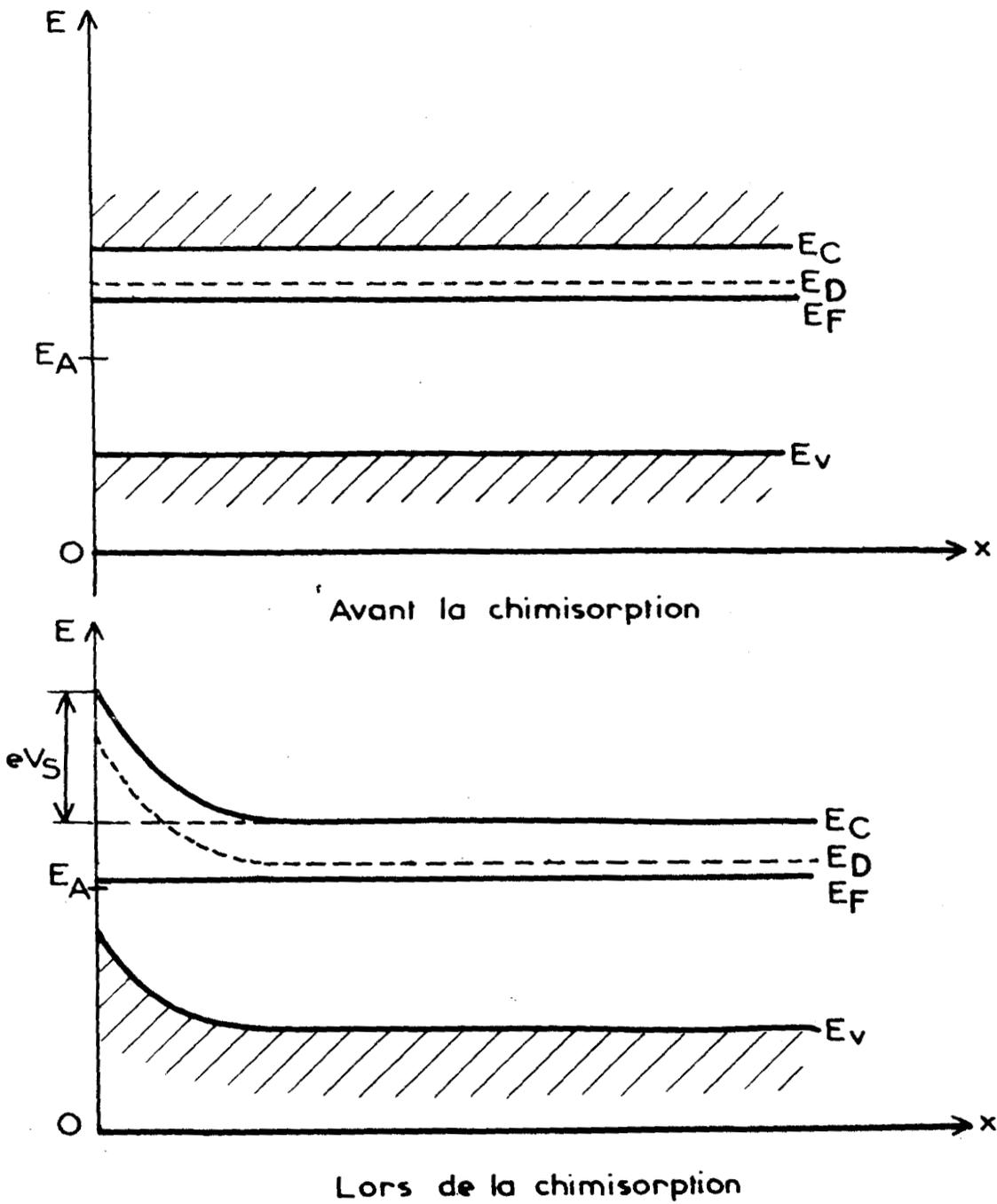
$$(p_S) = (p_0) \cdot \exp(+eV_S/kT)$$

d'après la théorie de la barrière de potentiel (7).

L'équation  $\textcircled{1}$  peut s'écrire :

$$(O^-) = q_S = \frac{k'_2}{k'_3} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{red}} \cdot \exp(-3eV_S/kT)$$

Fig12



$eV_s$  hauteur de la barrière de potentiel

$E_C$  bas de la bande de conduction

$E_F$  niveau de FERMI

$E_D$  niveau donneur  $Zn^+$

$E_V$  haut de la bande de valence

$E_A$  niveau superficiel accepteur

L'intégration de l'équation de Poisson nous donne une relation entre la hauteur de la barrière de potentiel et la charge superficielle :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{e}$$

où  $\rho(x)$  est la densité de charge à la distance  $x$  de la surface.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, certaines approximations sont possibles. La concentration en impuretés donatrices -atomes<sup>de</sup> zinc interstitiels- est supposée constante et leur ionisation complète -le niveau correspondant à  $Zn_i/Zn_i^+$  est situé à quelques centièmes d'électron-volt sous la bande de conduction-. D'autre part, la charge d'espace est d'appauvrissement et les porteurs minoritaires -les trous- sont en proportion très faible par rapport aux électrons. Dans ces conditions AIGRAIN et DUGAS ont montré que l'on obtient une relation de la forme (7) :

$$q_S^2 = \frac{2 \epsilon D}{e} \cdot V_S$$

Soit  $q_S \approx V_S^{1/2}$ .

Nous obtenons alors :

$$V_S^{1/2} \cdot \exp(3eV_S/kT) = \frac{k'_2}{k'_3} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{red}}$$

Lorsque  $V_S$  varie, la variation de  $V_S^{1/2}$  est négligeable devant celle de  $\exp(3eV_S/kT)$  :

$$\exp(eV_S/kT) = C \cdot \left( \frac{P_{O_2}}{P_{red}} \right)^{1/3}$$

Nous retrouvons bien pour la vitesse globale de la réaction :

$$v = v_A = \frac{k'_2}{C} \cdot P_{O_2} \cdot \left( \frac{P_{red}}{P_{O_2}} \right)^{1/3}$$

$$\boxed{v = k \cdot P_{O_2}^{1/3} \cdot P_{red}^{2/3}}$$

Les expériences de coadsorption réalisées avec l'oxyde de carbone laissent donc supposer que l'étape donatrice fait intervenir les porteurs minoritaires -les trous-. Le mécanisme proposé rend compte de façon satisfaisante des résultats obtenus par les diverses techniques.

Le principal effet obtenu par irradiation d'un semiconducteur de type n, tel ZnO, étant d'accroître la concentration des porteurs minoritaires, il nous a semblé intéressant d'étudier cet effet sur la cinétique de coadsorption et de confirmer ainsi le rôle des trous.

---oo0oo---

CHAPITRE IV



## ETUDE DE LA REACTION PHOTOCATALYTIQUE

---

### I - GENERALITES -

L'irradiation d'un semiconducteur à l'aide d'un rayonnement d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite provoque dans celui-ci la création de paires électron-trou. La concentration des porteurs est donc différente pour un solide irradié.

De nombreux auteurs ont étudié les phénomènes photocatalytiques sur les semiconducteurs. Mais le nombre de travaux consacrés à la chimisorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de zinc sous irradiation est relativement restreint (13), (14). En général les travaux montrent une activation importante de la réaction d'oxydation par l'irradiation ; les mécanismes peuvent être différents dans les cas thermique et photochimique. Toutefois ces études ne permettent pas a priori d'apporter une solution à notre problème :

- soit que les conditions de travail sont très différentes,
- soit que les mesures effectuées présentent un caractère qualitatif.

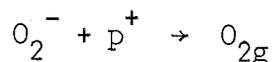
Dans le cas d'un semiconducteur de type n tel que l'oxyde de zinc, nous sommes dans des conditions où l'irradiation provoque une variation relative de la concentration des électrons, faible devant celle des trous :

$$\frac{\Delta p}{p_0} \gg \frac{\Delta n}{n_0}$$

où  $p_0$  et  $n_0$  sont les concentrations des trous et des électrons avant l'irradiation.

$\Delta p$  et  $\Delta n$  les variations absolues des trous et des électrons lors de l'irradiation.

Les trous sont les porteurs minoritaires de l'oxyde de zinc. Ils sont très réactifs : ils ont tendance à disparaître, dès leur création, par l'intermédiaire de réactions donatrices de surface. En fait, des expériences réalisées par R.P.E. (15) montrent qu'une réaction photochimique a lieu : l'irradiation d'un échantillon d'oxyde de zinc sous atmosphère d'oxygène provoque une photodésorption des espèces chimisorbées :



L'importance de ces réactions dépend de la pression d'oxygène et de la température. Un état stationnaire est observé, caractérisé par une certaine concentration d'électrons libres. Lorsqu'on stoppe l'irradiation, le nombre des électrons libres revient rapidement à sa valeur précédente : les électrons en excès permettent une réadsorption de l'oxygène (15).

La réactivité des trous dans l'oxyde de zinc fait que les électrons suffisent à caractériser l'état du semiconducteur. Nous admettons donc avec DOERFFLER et HAUFFE (14) que le niveau de Fermi ne se scinde pas en deux sous-niveaux indépendants  $E_p^F$  et  $E_n^F$ , mais qu'il conserve son sens même sous irradiation.

## II - EFFETS POSSIBLES DE L'IRRADIATION POUR DIFFERENTS MECANISMES THERMIQUES -

A) Cas d'un mécanisme thermique d'oxydation ne faisant pas intervenir les porteurs minoritaires :

La présence d'un niveau  $CO/CO^+$  ayant été exclue (3) (8), la réaction donatrice s'écrirait  $CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^-$ . Dans ce cas, le principal effet des trous créés par l'irradiation serait de provoquer une désorption des espèces oxygénées changées. La vitesse d'attaque des  $O^-$  par l'oxyde de carbone devrait être alors fortement diminuée par rapport à la vitesse observée thermiquement.

B) Cas du mécanisme thermique proposé :

Prenons comme état initial, le régime stationnaire  $v_A = v_D$  obtenu lors de la réaction thermique.

Lorsque nous irradiions, la vitesse donatrice croît, étant proportionnelle à la concentration des trous à la surface du solide. Dans ces conditions, la charge superficielle ( $O^-$ ) décroît et la hauteur de la barrière de potentiel décroît également. Cette variation de la hauteur de la barrière entraîne une variation

de la vitesse donatrice inverse de celle due à l'irradiation et une augmentation de la vitesse acceptrice.

Nous obtenons donc un état final, caractérisé par un nouveau régime stationnaire lorsque  $v_A^* = v_D^* = v^*$

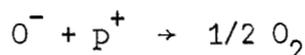
$$\text{avec } v^* > v$$

$$\text{et } n^* > n$$

où  $v^*$  et  $v$  sont les vitesses globales des réactions photochimique et thermique et  $n^*$  et  $n$  le nombre d'électrons de conduction observé à l'état stationnaire lors de l'irradiation et sans irradiation.

#### REMARQUE :

Les trous créés par l'irradiation peuvent également participer à une réaction du type



Cette réaction est parallèle à la réaction donatrice.

Nous verrons par la suite que les résultats expérimentaux s'interprètent facilement en supposant que la vitesse de désorption d'oxygène est faible devant celle de la réaction de  $O^-$  avec l'oxyde de carbone.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Cette étude est réalisée pour les températures de 100, 160 et 275°C sur un échantillon de ZnOM. Le même procédé de détermination des ordres est utilisé ici.

Chaque manipulation a été effectuée au moins deux fois.

#### A) Température de 100°C -(Fig.13-14) :

La réaction photochimique présente une activité dix fois supérieure à celle de la réaction thermique. Les ordres par rapport à l'oxyde de carbone et à l'oxygène sont respectivement de 0,70 et de 0,30 avec des pressions partielles fixées de 11 torr pour l'oxygène et de 17,2 torr pour l'oxyde de carbone.

#### B) Température de 160°C - (Fig. 15-16) :

Nous observons ici une activité huit fois plus importante que dans le cas de la réaction thermique. Les ordres sont ici de 0,50 et de 0,30 respectivement

Fig 13

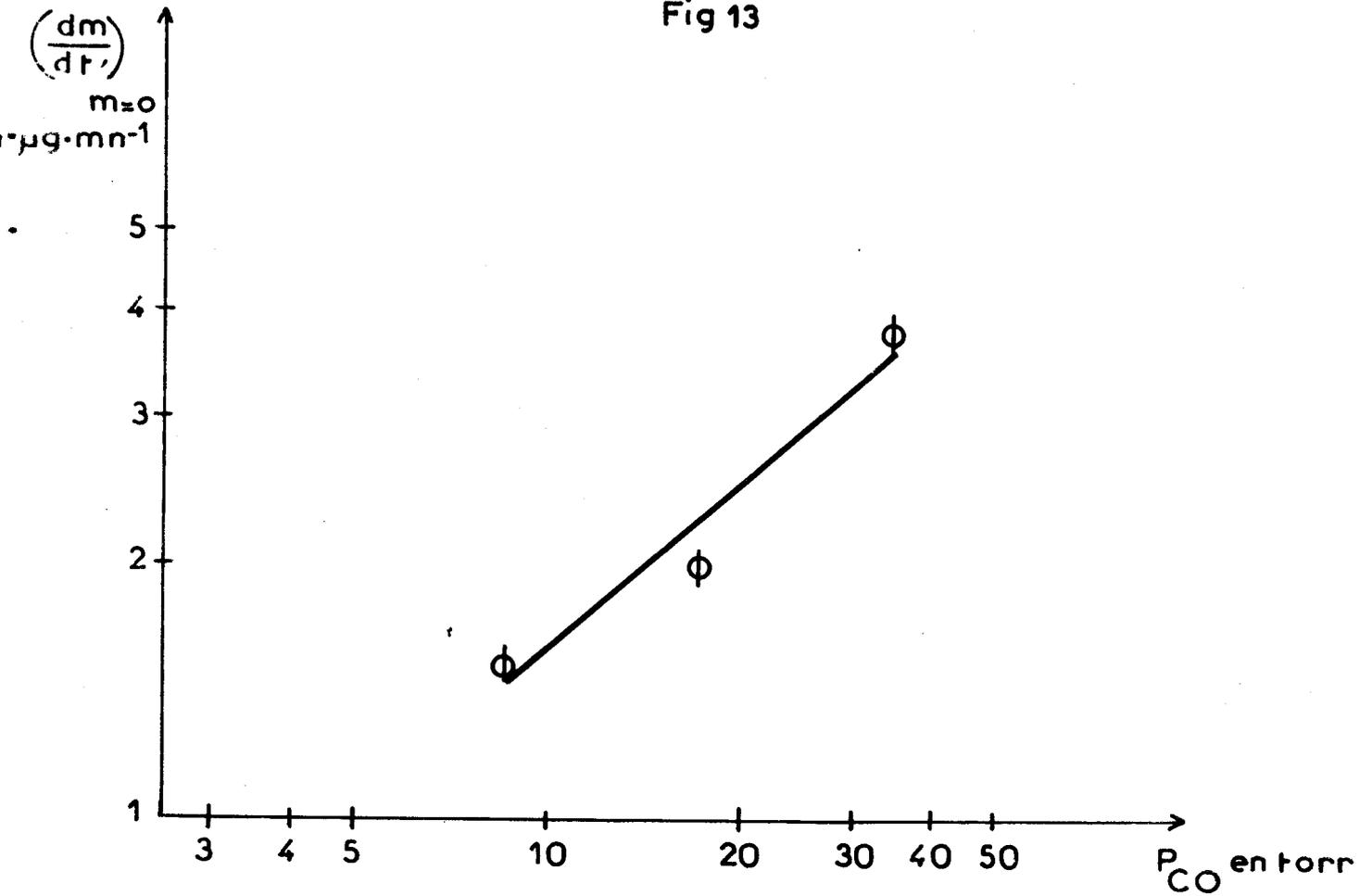
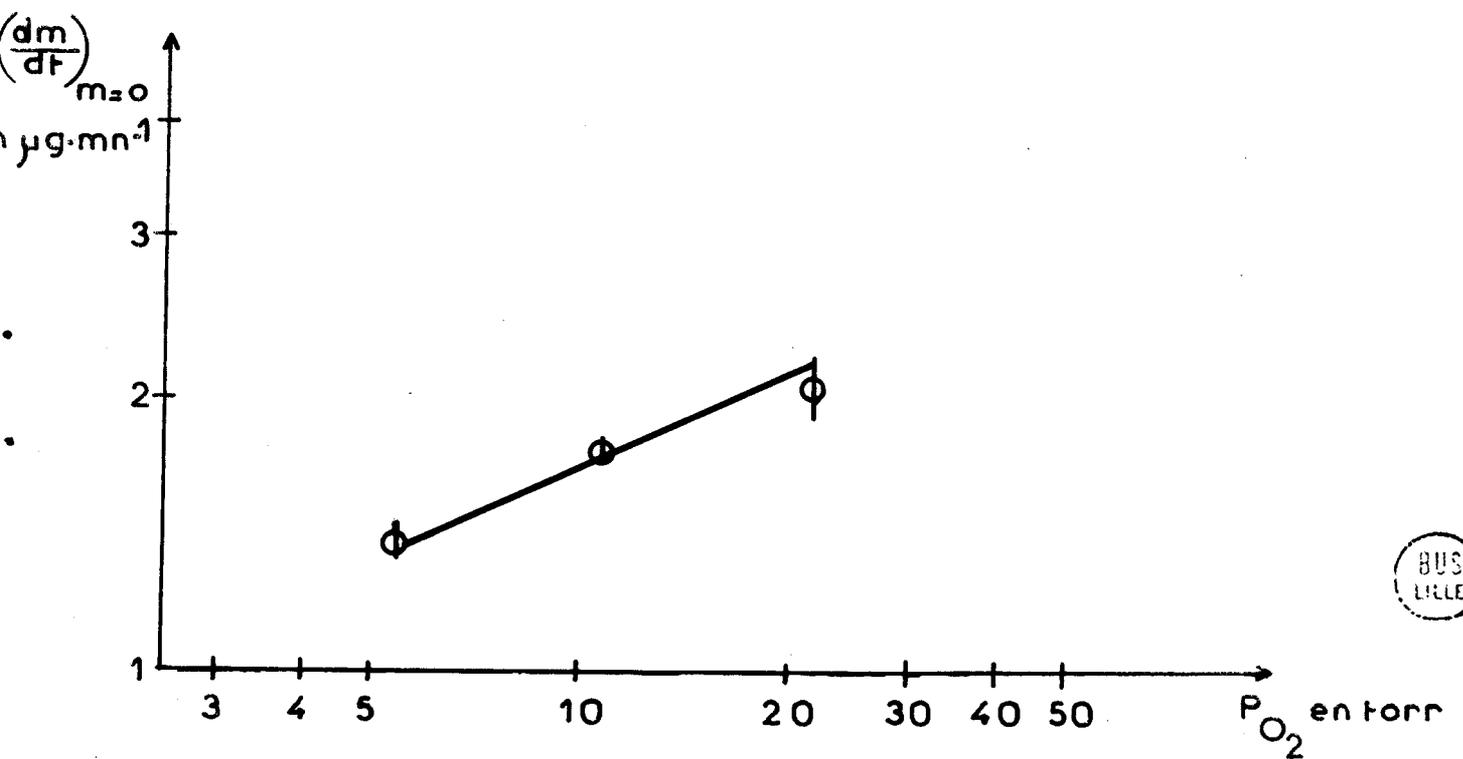


Fig 14



BUS  
LILLE

Fig 15

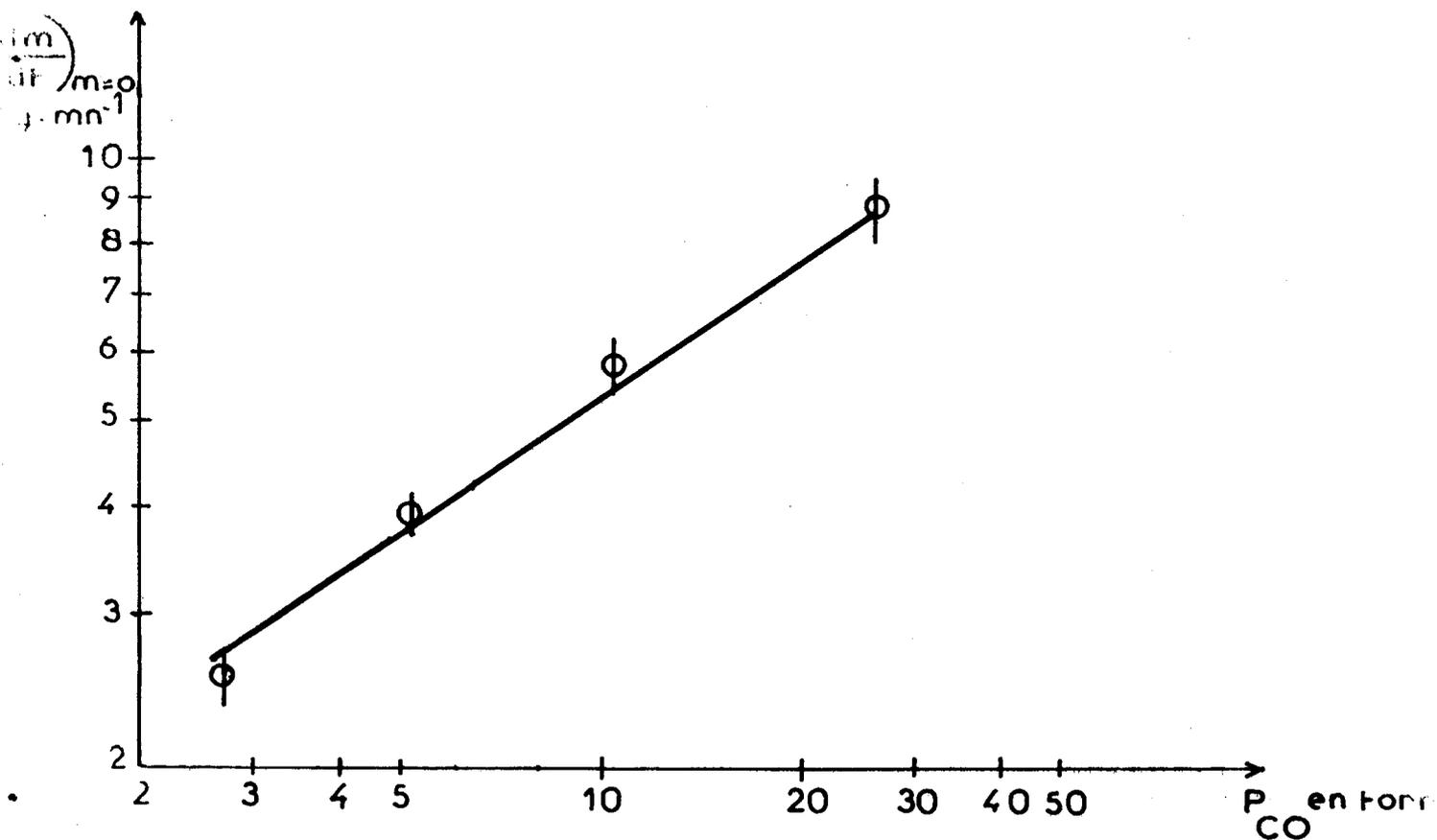
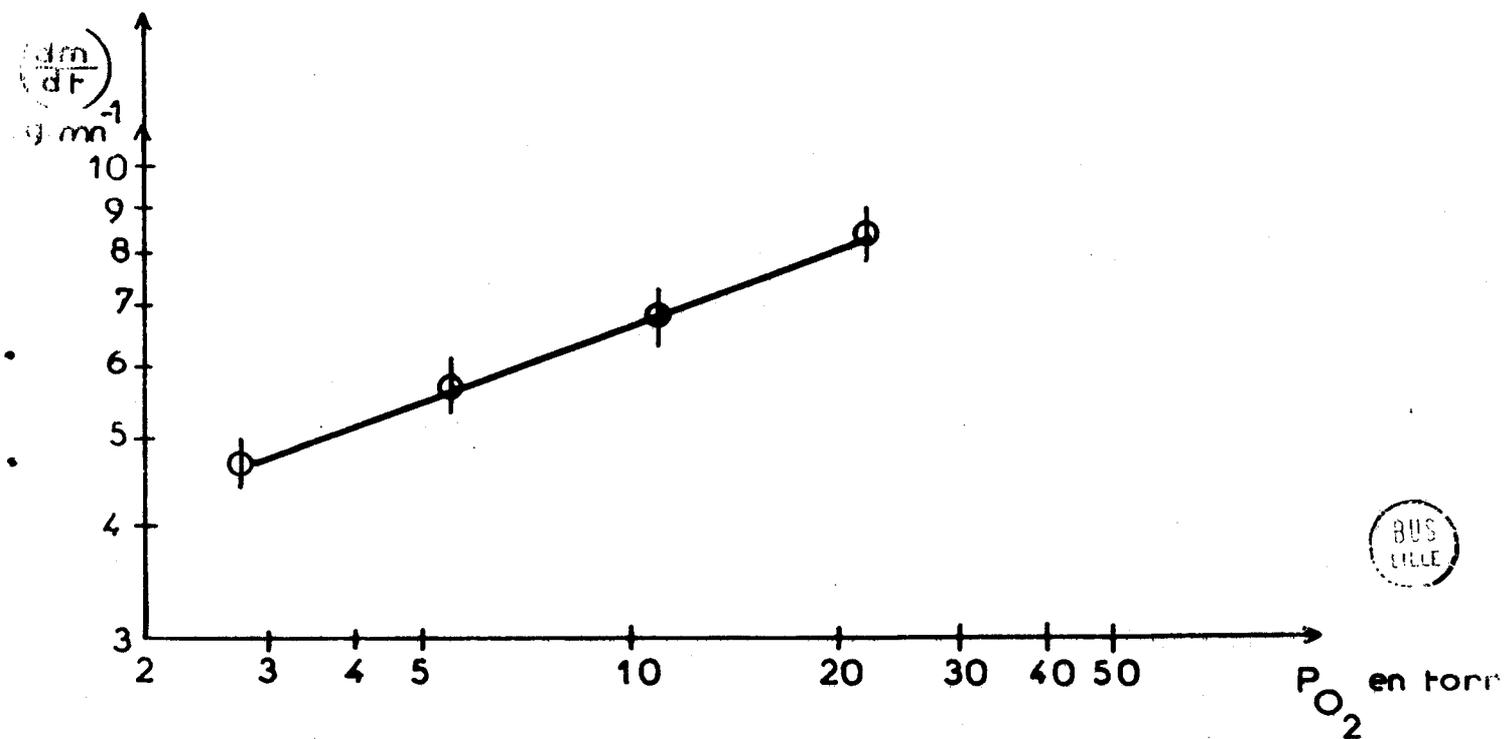


Fig 16



BUS  
LILLE

par rapport à l'oxyde de carbone et à l'oxygène avec des pressions partielles fixées de 5,5 torr pour l'oxygène et 11 torr pour l'oxyde de carbone.

C) Température de 275°C - (Fig. 17-18) :

Dans ce cas, une activité deux fois plus grande est observée. Nous obtenons des ordres de 0,35 et 0,50 par rapport à l'oxyde de carbone et à l'oxygène respectivement ; les pressions partielles sont fixées à 5,5 torr pour l'oxygène et à 11 torr pour l'oxyde de carbone.

IV - DISCUSSION -

A) Températures 100°C - 160°C :

La vitesse thermique initiale telle que nous la mesurons, peut être considérée comme nulle. L'effet de l'irradiation est alors extrêmement important sur la vitesse de la réaction et on constate, par R.P.E., une augmentation du nombre d'électrons libres. Celui-ci croît jusqu'à des valeurs observées pour le domaine de températures où la réaction thermique a lieu. Il est raisonnable de penser que des conditions semblables à celles de haute température sont créées ici -les ordres expérimentaux étant proches de ceux observés à 275°C-.

Les porteurs minoritaires créés par excitation thermique entre 250 et 300°C permettent la réaction pour ces températures. Dès 250°C, des anomalies sont observées par rapport au mécanisme et la réaction thermique à 160°C est quasi inexistante.

Aux basses températures, l'excitation par les photons permet donc de suppléer à l'excitation thermique pour la création des porteurs minoritaires.

B) Température 275°C :

Le nombre d'électrons de conduction mesuré par R.P.E. est très proche de celui correspondant à une situation de bandes plates à la surface du solide. La charge superficielle apparaît alors comme très peu négative, c'est-à-dire que l'on a une concentration en ions  $O^-$  très faible. Les espèces  $O^-$  réagissent donc très rapidement avec  $CO$  et  $p^+$  pour donner le produit final  $CO_2$ . Ceci est confirmé par la vitesse photochimique importante qui est observée. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption de l'oxygène serait la vitesse déterminante. Nous devrions ainsi observer un ordre proche de 0 par rapport à l'oxyde de carbone et proche

Fig 18

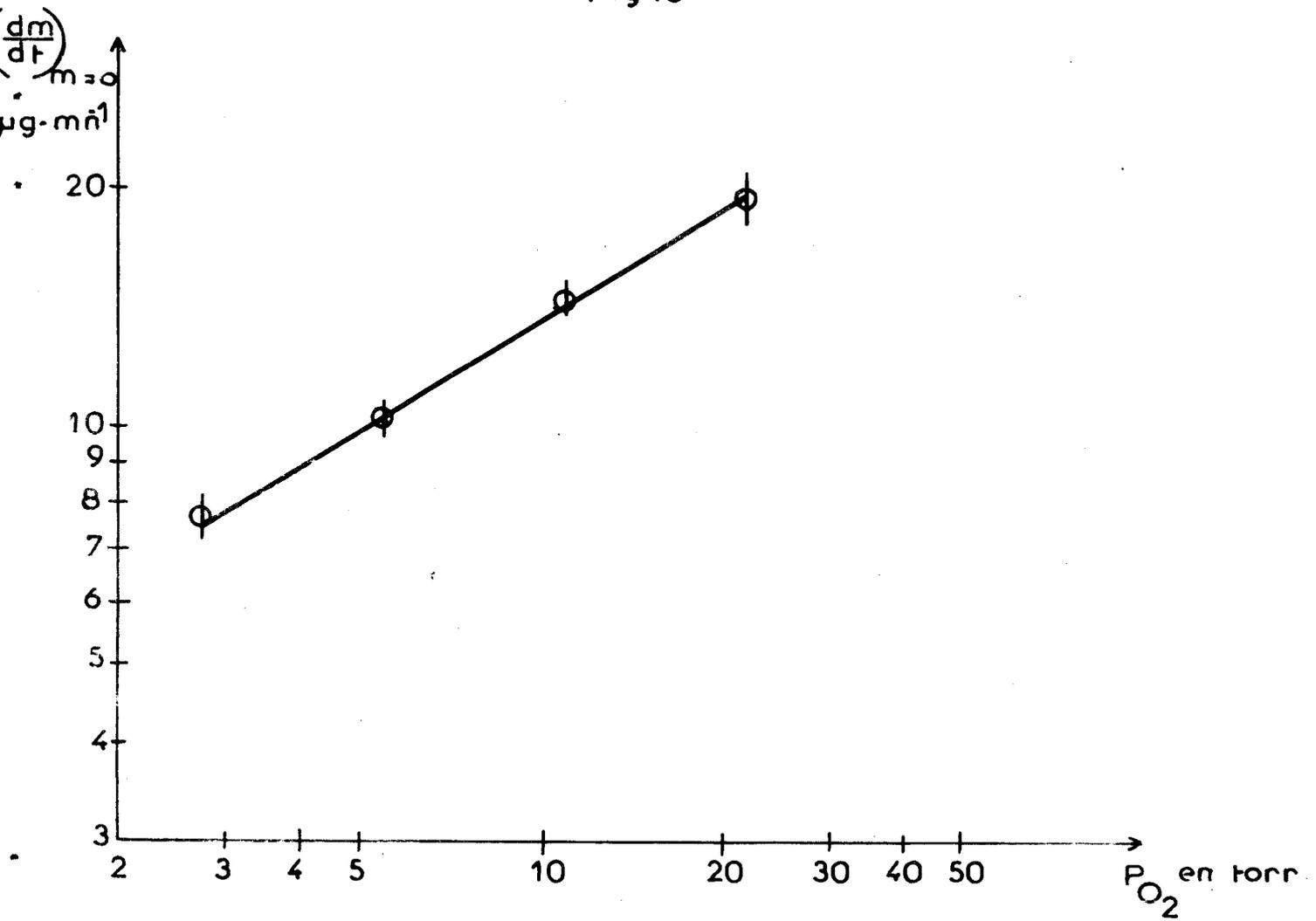
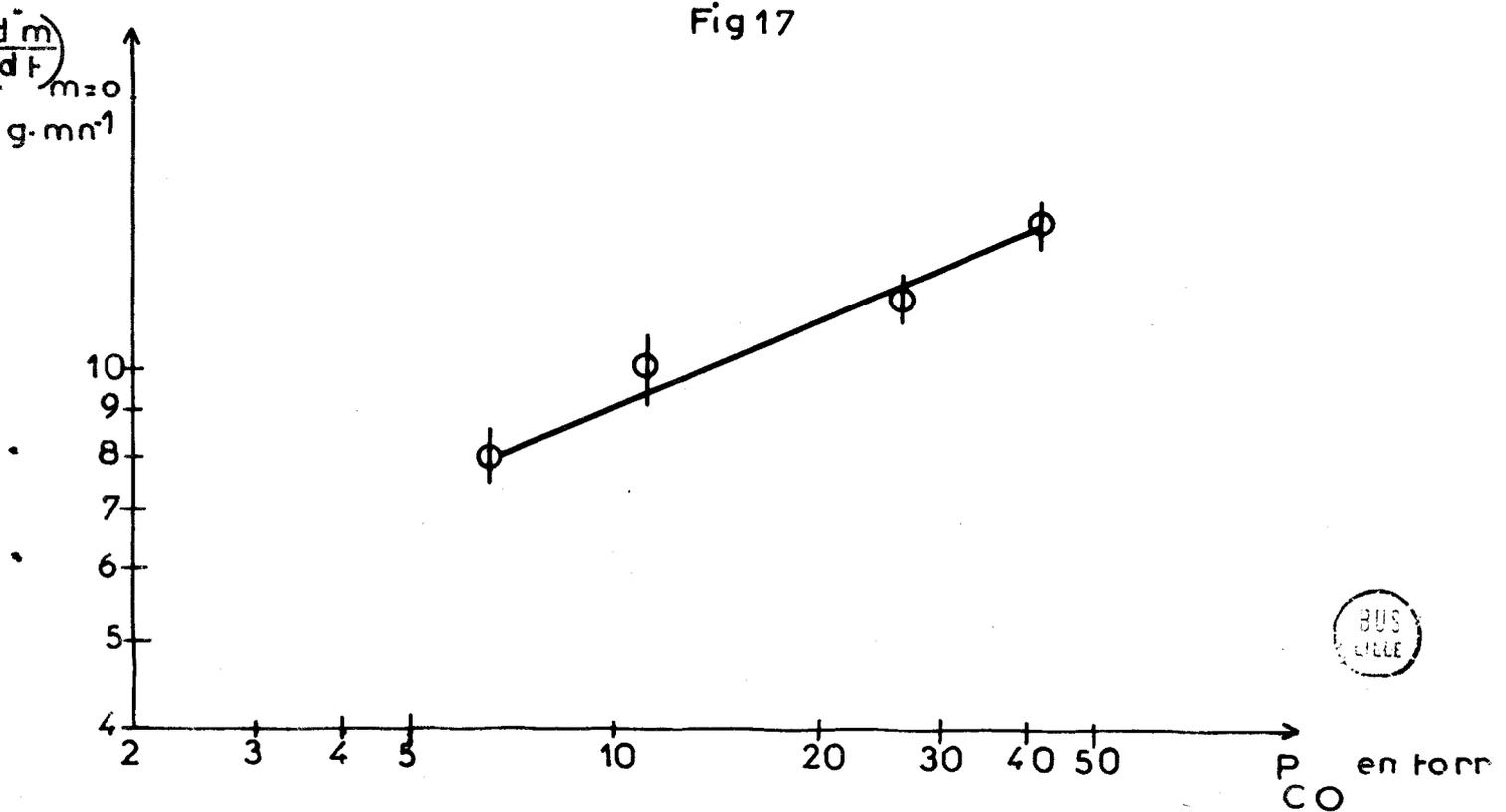


Fig 17



de 1 par rapport à l'oxygène. En fait, nous avons dû travailler avec une épaisseur minimale de catalyseur de  $30\mu$  environ. Une partie non négligeable du solide ne reçoit pas le rayonnement et il existe une contribution thermique à la vitesse observée. Nous pensons que ces conditions expérimentales expliquent les valeurs des ordres qui, bien qu'ayant varié dans le bon sens, restent toutefois éloignées des valeurs supposées.

--oooOooo--

## CONCLUSION

--ooo0ooo--

Entre 250 et 300°C, l'étude de la vitesse de coadsorption du couple oxyde de carbone-oxygène sur l'oxyde de zinc nous a permis de préciser le mécanisme qui avait été proposé pour le couple hydrogène-oxygène. Ce nouveau mécanisme commun aux deux réducteurs fait intervenir les porteurs minoritaires du semi-conducteur.

Nous avons mis au point un nouveau dispositif expérimental qui nous a permis d'effectuer des mesures de vitesse de coadsorption sur un échantillon irradié. Nous avons ainsi confirmé le rôle des porteurs minoritaires.

Dans les conditions actuelles, ce mécanisme peut servir de modèle pour étudier les propriétés catalytiques d'autres semiconducteurs. Il peut également permettre de préciser les effets d'une modification structurale de l'oxyde de zinc provoquée soit par dopage, soit par la présence de niveaux de surface créés artificiellement.

--ooo0ooo--

## BIBLIOGRAPHIE

—○○○○○○—

- (1) J.P. BEAUFILS  
C.R. Acad. Sc. Paris 1966, 263, 7.  
J.P. BEAUFILS et J.P. BONNELLE  
C.R. Acad. Sc. Paris 1965, 261, 4389.
- (2) Théorie Electronique de la Catalyse  
Th. WOLKENSTEIN Masson, Paris 1961.
- (3) M. GUELTON, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS  
J. Chim. Phys. 1971, 7-8, 1122.
- (4) J.P. BEAUFILS, J.P. BONNELLE et B. GRAS  
J. Chim. Phys. 1965, 62, 1005.
- (5) J. GRIMBLOT, B. ALLUARD, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS  
Bull. Soc. Chim. F. 1971, 10, 3463.
- (6) C. CHACHATY  
Thèse Orsay 1968.
- (7) P. AIGRAIN et C. DUGAS  
Z Electrochem. 1952, 56, 363.
- (8) F.H. FIELD et J.L. FRANKLIN  
Electron Impact Phenomene, Academic Press New-York 1957.
- (9) J.P. BONNELLE, J.M. BALOIS et J.P. BEAUFILS  
J. Chim. Phys. 1972, 6, 1045.
- (10) J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS  
J. Chim. Phys. 1972, 6, 1041.

- (11) H. CHON et J. PAJARES  
J. of Catalysis 1969, 14, 257.
- (12) H. CHON et C.D. PRATER  
Disc. Faraday Soc. 1966, 68, 17.  
K.M. SANCIER  
J. of Catalysis 1967, 9, 331.
- (13) T.I. BARRY et F.S. STONE  
Proc. Roy. Soc. 1960, A 255, 124.  
STONE F.S.  
Adv. Catal. IX, 270, 1957  
F. ROMERO-ROSSI et F.S. STONE  
Actes du 2ème Congrès de Catalyse, Paris 1960, Ed. Technip Paris.  
K.I. TANAKA et G. BLYHOLDER  
Chem. Com. 1971, 1343.  
K.I. TANAKA et G. BLYHOLDER  
Chem. Com. 1971, 736.  
T.S. NAGARJUNAN et J.G. CALVERT  
J. Phys. Chem. 1964, 68, 17.
- (14) W. DOERFFLER et K. HAUFFE  
J. of Catalysis 1964, 3, 156.
- (15) B. ALLUARD  
Travaux non publiés.

ANNEXE

—0000000—

N° 146. — OXYDATIONS CATALYTIQUES SUR L'OXYDE DE ZINC.

II. — Comparaison des cinétiques de coadsorption de CO — O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> — O<sub>2</sub>,

par Jean-Pierre BONNELLE, Jean-Marc BALOIS et Jean-Pierre BEAUFILS.

(Laboratoire de Catalyse, Université des Sciences et Techniques de Lille,  
Boîte Postale 36, 59-Villeneuve d'Ascq, France.)

(Manuscrit reçu le 6.1.72.)

SOMMAIRE

Les cinétiques d'adsorption simultanée des couples de gaz : hydrogène-oxygène ou oxyde de carbone-oxygène sur l'oxyde de zinc sont suivies grâce à une thermobalance Sartorius et sont comparées. On met en évidence la similitude des deux mécanismes.

SUMMARY

The kinetics of simultaneous adsorptions of gas couples : hydrogen-oxygen or carbon monoxide-oxygen on zinc oxide are detected by a Sartorius thermobalance and are compared. The similitude of the two mechanisms appears then quite clearly.

I. — Introduction.

On a montré <sup>(1)</sup> que dans certaines conditions l'oxyde de zinc peut chimisorber simultanément une grande quantité d'oxygène et d'hydrogène, tandis que la chimisorption de l'un de ces gaz en l'absence de l'autre est extrêmement limitée. D'autres auteurs <sup>(2)</sup> ont décrit des effets de ce type pour lesquels la désorption des produits est faible et où l'adsorption d'un gaz est fortement influencée par la présence de l'autre. Des hypothèses ont été avancées pour rendre compte de ces phénomènes de « coadsorption ». Dans le cas présent, la coadsorption des couples H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> ou CO—O<sub>2</sub> s'accompagne d'effets électroniques mis en évidence par résonance paramagnétique électronique <sup>(3)</sup> ainsi que par des mesures de conductivité <sup>(4)</sup>. La similitude de ces effets observés par RPE pour les deux couples, a permis de proposer un mécanisme commun aux deux systèmes. Une étude cinétique comparative a alors été entreprise par thermogravimétrie pour confirmer le mécanisme proposé.

II. — Méthode expérimentale.

Catalyseur.

L'oxyde de zinc est préparé par une décomposition thermique d'un carbonate basique de zinc obtenu par précipitation à partir de nitrate de zinc « pur » Prolabo et de carbonate d'ammonium Prolabo RP <sup>(5)</sup>.

Avant chaque expérience, le catalyseur est traité sous un courant d'oxygène sec 6 l/h pendant 48 h à 420 °C. Cette « standardisation » est nécessaire pour obtenir la reproductibilité des mesures.

Mesures de chimisorption.

La chimisorption d'hydrogène, oxyde de carbone, oxygène ou des mélanges hydrogène-oxygène, oxyde de carbone-oxygène, est détectée gravimétriquement grâce à une balance « Electrono I Sartorius » complètement symétrique de telle sorte que les effets de poussée d'ARCHIMÈDE, convection thermique, courant gazeux et charges électrostatiques soient les plus faibles possibles.

De chaque côté du fléau, deux nacelles identiques contiennent, l'une l'échantillon, l'autre des billes de verre et des feuilles d'or de faible aire spécifique. La masse et la densité du mélange billes de verre et feuilles d'or sont égales à celles de l'échantillon.

Les précautions décrites par SANDSTETE et ROBENS <sup>(6)</sup> en vue de l'utilisation de la balance SARTORIUS sont prises.

Un courant d'azote peut transporter de faibles quantités d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone (fig. 1). Le débit total est de 6 l/h.

L'oxygène et l'hydrogène sont produits séparément par électrolyse d'une solution de soude. Leurs débits sont déduits des valeurs des courants d'électrolyse. L'oxyde de carbone provient d'une bouteille et son débit est mesuré grâce à un microdébitmètre Ugine U60. Tous ces gaz sont purifiés par des pièges à la température du mélange carboglace-acétone.

Tout l'appareillage est balayé par le courant gazeux afin que la composition du gaz au niveau de l'échantillon soit bien définie. La composition en volume peut varier dans les limites suivantes :

Oxygène.....	0,001	1 %
Hydrogène.....	0	2 %
Oxyde de carbone.....	0	100 %
Eau.....	< 10 <sup>-6</sup>	

Dans les conditions expérimentales les plus contraignantes, les variations de masse sont enregistrées avec une précision supérieure à 5 µg. La masse adsorbée à saturation dans une expérience typique est de l'ordre de 350 µg.

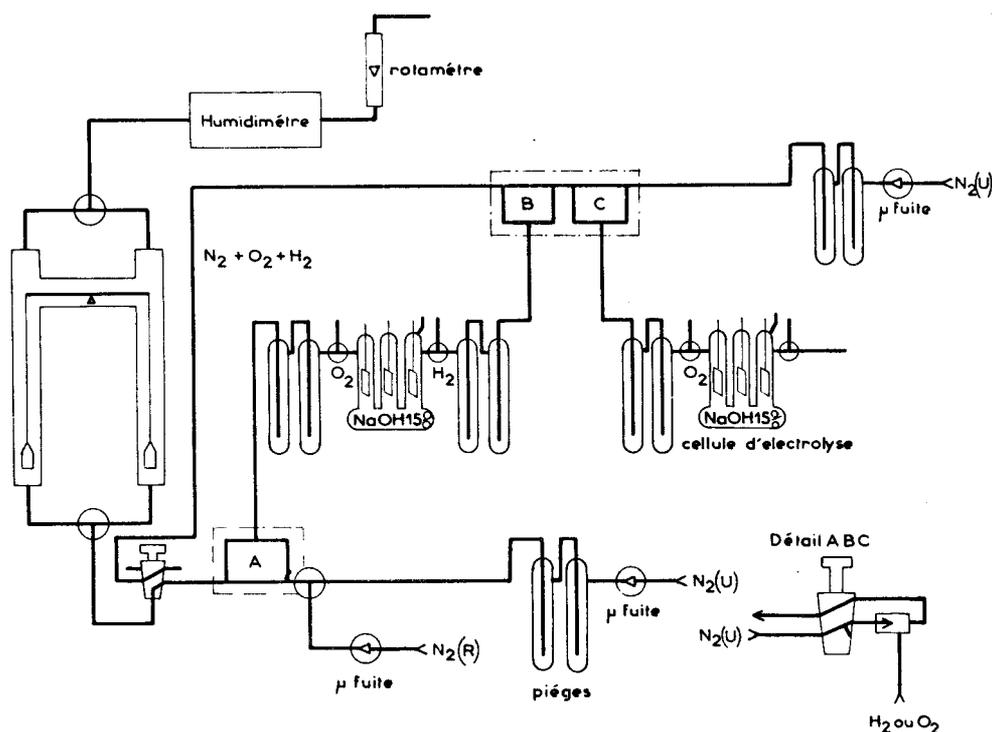


Fig. 1. — Système d'introduction des gaz lors des mesures gravimétriques.

### Mesures de la composition de l'adsorbat.

Les mesures gravimétriques n'apportent pas d'information sur la composition de l'adsorbat lors

des expériences de coadsorption. Cette information est obtenue par une méthode volumétrique (fig. 2).

Les mesures sont effectuées dans un appareil conventionnel comprenant un volume principal A et un manomètre, auquel on a adjoint un petit volume calibré B dans lequel une quantité définie de gaz peut être préparée et, lorsque c'est nécessaire, poussée dans A par un piston de mercure. Le volume A contient l'échantillon maintenu à la température de l'expérience et comporte en outre des pièges en U à la température du mélange carbo-glace-acétone pour empêcher la contamination de l'échantillon par la vapeur de mercure et pour piéger la vapeur d'eau éventuellement désorbée de l'échantillon. Les gradients de température existant dans le volume A obligent à effectuer un étalonnage préalable du système de mesure. On remplace donc l'échantillon par un volume égal de billes de verre de faible aire spécifique et on établit la correspondance entre le nombre de molécules introduites dans A et la pression lue à la jauge de Mac LÉOD.

### III. — Résultats.

#### Évaluation des vitesses initiales de coadsorption.

##### a) Cas du mélange CO — O<sub>2</sub>.

Après la standardisation du catalyseur dans l'oxygène, celui-ci est porté à la température de l'expérience entre 250 et 315 °C. La masse de l'échantillon ne change pas pendant cette étape.

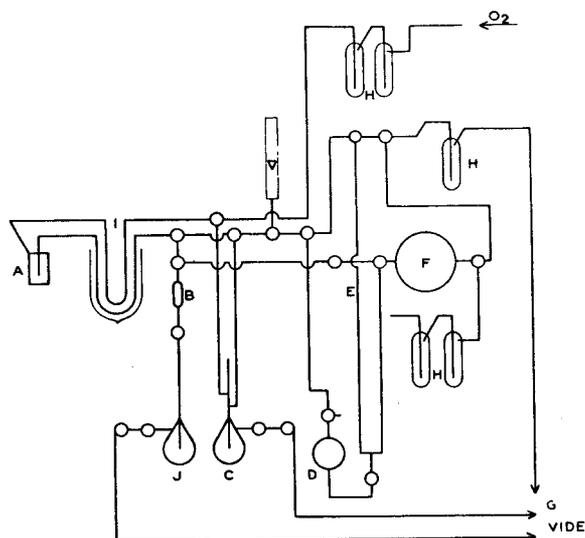


Fig. 2. — Appareillage utilisé pour les mesures volumétriques.  
 A: Volume contenant l'échantillon,  
 B: Petit volume calibré pour l'introduction des gaz dans A,  
 C: Jauge de Mac LÉOD,  
 D: Réserve de phtalate de butyle,  
 E: Manomètre au phtalate de butyle,  
 F: Réserve de gaz,  
 G: Pompe à palettes,  
 H: Pièges refroidis à la température du mélange carbo-glace-acétone,  
 I: Piège en U également à la température du mélange carbo-glace-acétone,  
 J: Manomètre à mercure.

L'oxygène est ensuite soigneusement éliminé par un courant d'azote pur. Aucune variation de poids n'est enregistrée.

On introduit alors un mélange CO — O<sub>2</sub> dans le gaz circulant et on observe un renouveau rapide de la masse. Un état stationnaire est atteint au bout de 20 mn environ.

Les pressions partielles de CO et O<sub>2</sub> atteignent la valeur prescrite en moins de deux minutes. Dans ces conditions, on détermine directement la vitesse initiale de coadsorption par mesure de la pente de la courbe: masse adsorbée en fonction du temps [ $m = f(t)$ ] après 2 mn d'expérience. L'erreur est d'environ 5 % sur la détermination de la pente ce qui donne une erreur maximale de 5 % sur la détermination des ordres par rapport à l'oxygène et à l'oxyde de carbone.

#### b) Cas du mélange H<sub>2</sub> — O<sub>2</sub>.

Les expériences sont en tout point similaires à celles faites avec le mélange CO — O<sub>2</sub>. Par contre, la diffusivité très grande de l'hydrogène par rapport à celle de l'oxygène rend difficile la détermination de la vitesse initiale de coadsorption par mesure directe de la pente, près de l'origine, de la courbe  $m = f(t)$ .

On a donc recours à une méthode d'extrapolation. On admet que la vitesse d'adsorption ne dépend que de la proportion de sites vacants à la surface par une loi de la forme :

$$r = \frac{dm}{dt} = r_0 \left( \frac{m_0 - m}{m_0} \right)^n$$

où

$m$  est la masse absorbée au temps  $t$ ,  
 $m_0$  est la masse adsorbée à saturation de la surface,  
 $r_0$  est la vitesse initiale d'adsorption,  
 $n$  est une constante.

L'intégration de l'équation cinétique donne :

$$n = 1, \quad y_1 = \text{Log}(m_0 - m) = -\frac{r_0}{m_0} t + \text{Log } m_0$$

$$n \neq 1, \quad y_n = \left( \frac{m_0 - m}{m_0} \right)^{1-n} = (n-1) \frac{r_0}{m_0} t + 1$$

$m_0$  n'est pas directement accessible par l'expérience car, lorsque le recouvrement devient important, on observe une désorption d'eau à une vitesse appréciable: la pression partielle d'eau passe de  $10^{-6}$  atm. en début d'expérience à  $5 \cdot 10^{-5}$  atm. en fin d'expérience. La masse adsorbée ne tend pas vers  $m_0$  et la loi précédente ne peut être valable en fin d'expérience.

Remarquons que, en l'absence d'oxyde de zinc dans la nacelle, la teneur en eau reste invariable: la coadsorption ne peut être due à une réaction catalytique sur certaines parties de l'appareil suivie de l'adsorption sur l'oxyde de zinc du produit formé.

Si on choisit arbitrairement  $n$ , on peut, par une méthode d'essais et d'erreurs, trouver une valeur de  $m_0$  telle que  $y_n$  porté en fonction de  $t$  soit une droite.

On a vérifié que, pour chaque expérience, on peut

aisément obtenir par ce moyen, une droite et une valeur de  $m_0$  avec une incertitude de 2 à 3 %. Toutefois, ceci est possible pour un choix de  $n$  compris dans l'intervalle  $1 < n < 2$  (fig. 3 et 4).

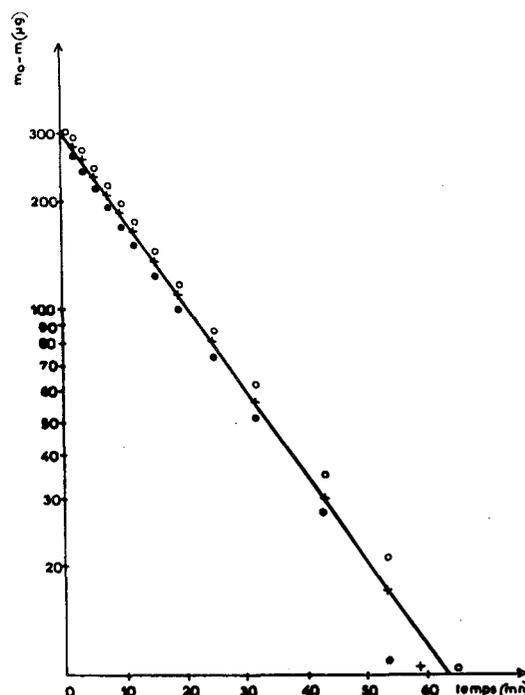


Fig. 3. — Log ( $m_0 - m$ ) en fonction du temps pour  $P_{\text{H}_2} = 7,6$  torr et  $P_{\text{O}_2} = 3,8$  torr à 250 °C.  
 ×  $m_0 = 330 \mu\text{g}$ , ●  $m_0 = 325 \mu\text{g}$ , ○  $m_0 = 335 \mu\text{g}$ .

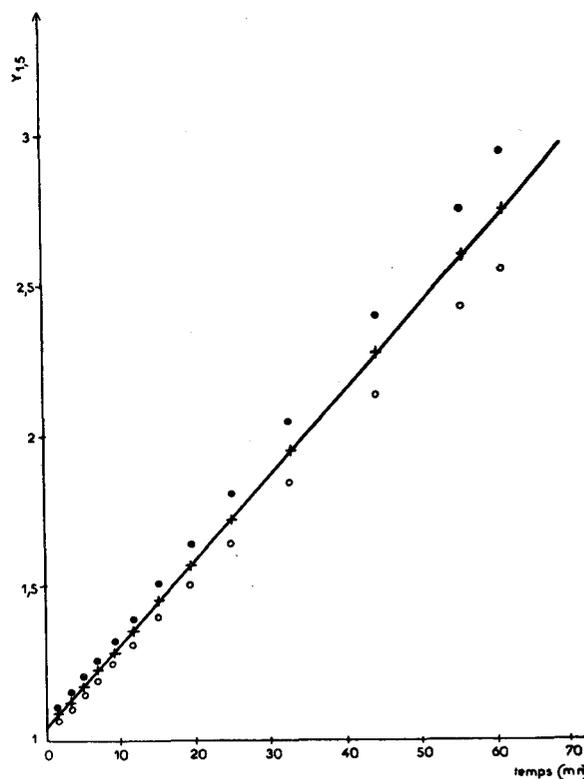


Fig. 4. —  $y_{1,5}$  en fonction du temps pour  $P_{\text{H}_2} = 7,6$  torr et  $P_{\text{O}_2} = 3,8$  torr à  $T = 250$  °C.

Nous concluons donc qu'une loi cinétique ne peut pas être établie sur la base de ces résultats. La méthode est cependant valable pour déterminer la vitesse initiale et nous montrerons également que la valeur de  $m_0$  obtenue a un sens.

*Effet des pressions partielles des réactifs et de la température.*

La vitesse initiale de prise de poids suit la loi suivante pour les deux systèmes  $\text{CO}-\text{O}_2$  et  $\text{H}_2-\text{O}_2$  :

$$r_0 = A \exp(-E/RT) P_{\text{O}_2}^\alpha P_{\text{red}}^\beta m_0$$

$$P_{\text{red}} = P_{\text{H}_2} \text{ ou } P_{\text{CO}}$$

dans l'intervalle de température 250-320 °C (fig. 5, 6, 7, 8).

Quand la température est égale ou inférieure à 250 °C, des anomalies sont constatées. Pour des températures supérieures à 320 °C, des expériences séparées montrent que la réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène ou par l'oxyde de carbone commence à intervenir.

Les valeurs numériques obtenues pour  $E$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  sont rassemblées dans les tableaux I, II et III.

Dans le cas du mélange  $\text{H}_2-\text{O}_2$ , on a vérifié que la méthode de calcul de la vitesse initiale était correcte en montrant que les valeurs  $E$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  obtenues étaient les mêmes quelle que soit la valeur de  $n$  choisie entre 1 et 2.

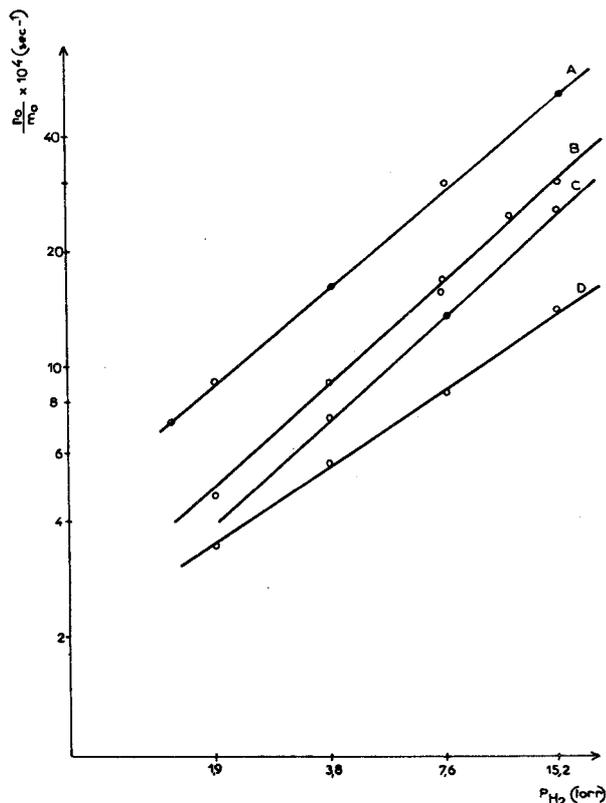


Fig. 6. — Ordre par rapport à l'hydrogène pour  $P_{\text{O}_2} = 3,8$  torr à :

A : 315°C, B : 290 °C, C : 275 °C, D : 250 °C.

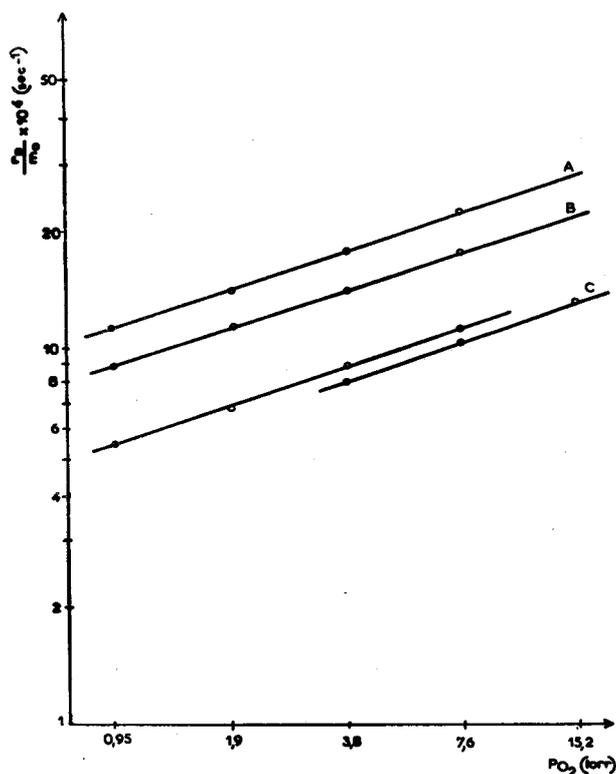


Fig. 5. — Ordre par rapport à l'oxygène pour  $P_{\text{H}_2} = 7,6$  torr à :

A : 290 °C, B : 275 °C, C : 250 °C.

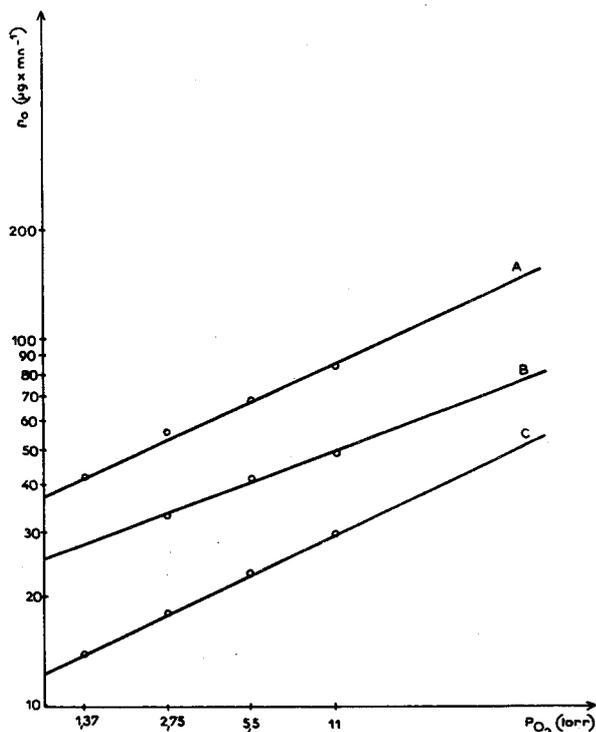


Fig. 7. — Ordre par rapport à l'oxygène à 275 °C :

A :  $P_{\text{CO}} = 11$  torr, B :  $P_{\text{CO}} = 5,5$  torr, C :  $P_{\text{CO}} = 2,75$  torr.

Composition de l'adsorbat  
 lors de la coadsorption  $H_2 - O_2$ .

L'état de la surface portant  $m_1$  grammes d'adsorbat semble le même que ces  $m_1$  grammes aient été apportés par coadsorption ou par adsorption directe de vapeur d'eau. En effet, les courbes de variation de la masse en fonction du temps par coadsorption au-delà de  $m_1$  sont les mêmes.

Ceci ne suffit pas à prouver qu'oxygène et hydrogène sont, à tout recouvrement, adsorbés dans les proportions stœchiométriques de la formation d'eau. Les expériences suivantes, réalisées avec le montage volumétrique, l'établissent.

Après standardisation, l'échantillon est laissé dans le volume A en présence de  $P_0$  molécules d'oxygène en quantité suffisante pour recouvrir entièrement l'échantillon. Un petit nombre  $p$  de molécules d'hydrogène est introduit. Quand l'équilibre est atteint, il apparaît que  $p_1$  molécules de gaz restent dans le volume A,  $p_1 < P_0$ . L'expérience est répétée  $n$  fois. Les résultats sont présentés dans la figure 9 en portant le nombre total de molécules de gaz  $P_n$  restant dans le volume A en fonction du nombre total de molécules d'hydrogène introduites dans A.

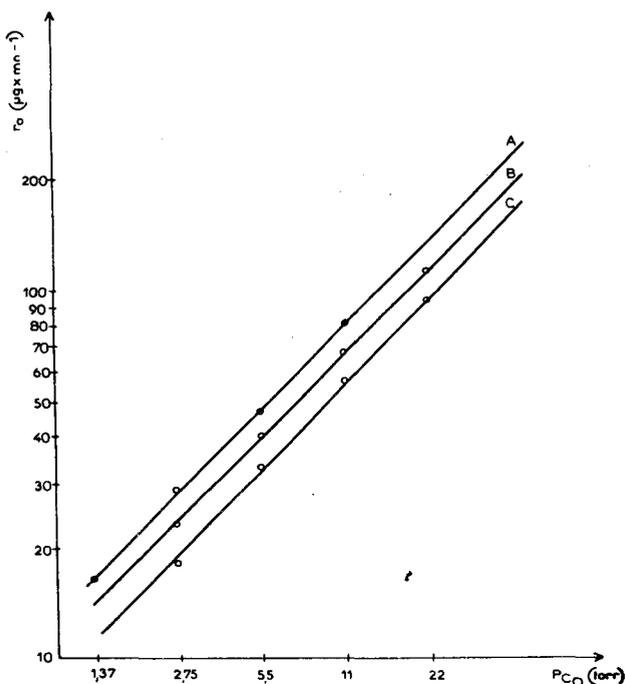


Fig. 8. — Ordre par rapport à CO à 275 °C :

 A :  $P_{O_2} = 11$  torr, B :  $P_{O_2} = 5,5$  torr, C :  $P_{O_2} = 2,75$  torr.

TABLEAU I

 Paramètres cinétiques pour la coadsorption  $H_2 - O_2$ .

E = 10,6 Kcal.

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

TABLEAU II

 Paramètres cinétiques pour la coadsorption  $CO - O_2$ .

E = 10,3 Kcal.

T : °C	$\alpha$	$\beta$
300	0,35	0,80
275	0,30	0,75
250	0,12	0,64

TABLEAU III

 Paramètres cinétiques pour la coadsorption  $CO - O_2$  à 275 °C.

E = 10,3 Kcal.

$P_{CO}$ (torr)	$\alpha$	$P_{O_2}$ (torr)	$\beta$
11	0,31	11	0,74
5,5	0,30	5,5	0,75
2,75	0,33	2,75	0,74

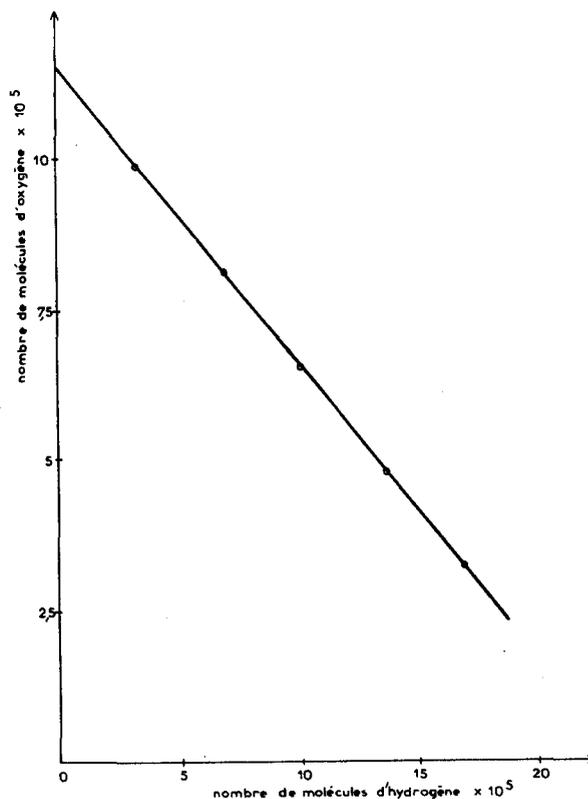
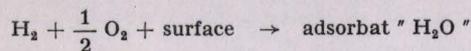


Fig. 9. — Nombre de molécules d'oxygène restantes dans le volume A en fonction du nombre de molécules d'hydrogène introduites.

On obtient une droite de pente  $-1/2$ . On a effectué des expériences similaires en inversant les rôles joués par l'oxygène et l'hydrogène, on obtient une droite de pente  $-2$ .

Si pour chaque série d'expérience, on suppose que le gaz minoritaire est totalement adsorbé de telle sorte que dans le volume A il reste uniquement le gaz en excès, ces résultats sont bien compatibles avec l'équation :



Après une coadsorption, la surface peut être « nettoyée » en la traitant à 400 °C sous courant d'oxygène. La masse de l'échantillon est alors la même que celle avant l'expérience. Une seconde coadsorption peut être réalisée et il apparaît que dans des conditions identiques  $\frac{r_0}{m_0} = K$  est le même.

Cependant, on observe une décroissance de la masse adsorbée à saturation,  $m_0$ , celle-ci devenant constante après 3 ou 4 coadsorptions. Ce phénomène est dû à une baisse de l'aire spécifique S de l'échantillon ce qui a été vérifié en mesurant S avec le même appareillage selon la méthode BET. On obtient une bonne proportionnalité entre  $m_0$  et S, figure 10. Ceci confirme que  $m_0$  a un sens en dépit de l'extrapolation utilisée pour le déterminer.

Le traitement à 420 °C sous courant d'oxygène pendant 48 h n'est pas suffisant pour stabiliser le catalyseur, mais ceci n'empêche pas de déterminer la vitesse initiale par unité de surface proportionnelle à  $\frac{r_0}{m_0}$ .

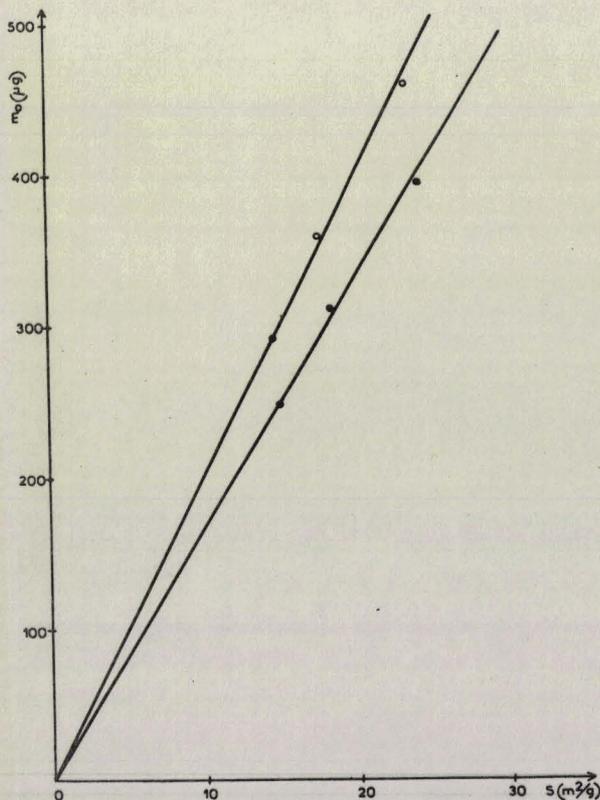


Fig. 10. — Proportionnalité entre  $m_0$  et S.

- dans le cas d'une loi cinétique :  $n = 1$ .
- dans le cas d'une loi cinétique :  $n = 1,5$ .

### Diffusion.

Les vitesses obtenues n'ont de sens que si les pressions partielles en présence de l'échantillon sont effectivement égales à celles que l'on mesure. Elles seraient plus petites si la diffusion limitait le transport des gaz vers la surface du catalyseur. Des essais effectués sur des échantillons de masse variant de 0,1 à 0,5 g ainsi que dans des nacelles de forme très différente permettent de vérifier que la vitesse initiale spécifique est la même dans tous les cas, indépendante de l'épaisseur de la couche de catalyseur.

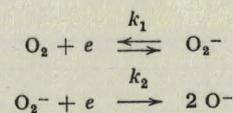
### IV. — Discussion.

On a mis en évidence par mesure de RPE (3) et de conductivité électrique (4) le couplage par l'intermédiaire de la hauteur de barrière de potentiel entre les deux étapes de la coadsorption :

- étape acceptrice de vitesse  $v_A$  (adsorption d'oxygène),
- étape donatrice de vitesse  $v_D$  (adsorption d'hydrogène ou d'oxyde de carbone).

L'état stationnaire est atteint lorsque ces deux vitesses sont égales, elles correspondent donc à la vitesse globale de coadsorption.

L'espèce  $\text{O}^-$  étant dominante dans le domaine de température considéré (7), l'étape acceptrice se résume par les deux réactions :



soit

$$v_A = K_1 k_2 P_{\text{O}_2} \{e\}_s^2,$$

$\{e\}_s$  : concentration des électrons libres à la surface du solide.

Les mesures gravimétriques effectuées permettant d'obtenir la vitesse initiale de coadsorption, c'est-à-dire à recouvrement nul, il n'est pas nécessaire de faire le décompte des sites dans le mécanisme que nous proposons.

Les mesures de conductivité des échantillons utilisés dans le travail (4) ont permis d'établir la relation suivante :

$$\sigma \simeq \{e\}_s \simeq K_3 \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/3}$$

ce qui donne :

$$v = v_A = K_1 k_2 K_3^2 P_{\text{O}_2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{2/3} = K P_{\text{O}_2}^{1/3} P_{\text{H}_2}^{2/3}$$

et

$$v' = K' P_{\text{O}_2}^{1/3} P_{\text{CO}}^{2/3} \text{ pour le couple CO — O}_2.$$

Les tableaux IV et V permettent la comparaison

des valeurs expérimentales des ordres par rapport à  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{CO}$  et des valeurs théoriques.

TABLEAU IV

Couple  $H_2 - O_2$ .

Ordre par rapport à $P_{O_2}$ (expérimental)	Ordre par rapport à $P_{O_2}$ (théorique)	Ordre par rapport à $P_{H_2}$ (expérimental)	Ordre par rapport à $P_{H_2}$ (théorique)
0,34	0,33	0,9	0,66

TABLEAU V

Couple  $CO - O_2$ .

Ordre par rapport à $P_{O_2}$ (expérimental)	Ordre par rapport à $P_{O_2}$ (théorique)	Ordre par rapport à $P_{CO}$ (expérimental)	Ordre par rapport à $P_{CO}$ (théorique)
0,32	0,33	0,75	0,66

## Remarques.

— Nous avons reporté la valeur moyenne des ordres trouvés expérimentalement entre 275 et 315 °C.

— Nous excluons les valeurs obtenues à 250 °C car, comme nous l'avons déjà signalé, les phénomènes deviennent plus lents et moins reproductibles à  $T < 250$  °C.

## V. — Conclusion.

Ces résultats montrent un bon accord entre l'expérience et la théorie pour le couple  $CO - O_2$ . Dans le cas du couple  $H_2 - O_2$ , l'ordre trouvé par rapport à l'hydrogène est trop grand. Ce désaccord n'est peut-être pas surprenant car d'autres phénomènes, tel que la diffusion d'hydrogène dans le solide, peuvent intervenir.

L'égalité des énergies d'activation pour les coadsorptions  $H_2 - O_2$  et  $CO - O_2$  confirment également la similitude de deux mécanismes.

En outre la désorption d'eau observée lorsque la surface est presque saturée montre qu'on a déjà une réaction catalytique à laquelle ce mécanisme s'applique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.-P. BEAUFILS et J.-P. BONNELLE. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1965, **261**, 4389.
- (2) a) K. TAMARU. — *Actes Congrès International Catalyse* (Éditions techniq., Paris 1961), p. 325.  
b) K. TAMARU. — *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **61**, 979.  
c) T. S. NAGARJUNAN et J.-C. JURIACOSE. — *J. of Catalysis*, 1963, **2**, 223.  
d) J.-C. KIRIACOSE, C. DANIEU et R. SWANINATHAN. — *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 19.  
e) D. W. McKEE. — *J. of Catalysis*, 1967, **8**, 240.  
f) J. H. SINGLETON. — *J. Vac. Sci. Technol.*, 1968, **5**, 109.  
g) Susumu TSUCHIYA et Tadao SHIBA. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, **41**, 573.
- (3) M. GUELTON, J.-P. BONNELLE et J.-P. BEAUFILS. — *J. Chim. phys.*, 1971, **151**, 1122.
- (4) J.-P. BONNELLE et J.-P. BEAUFILS. — *J. Chim. phys.*, 1972, p. 000.
- (5) J. P. BEAUFILS, J. P. BONNELLE et B. GRAS. — *J. Chim. phys.*, 1965, **130**, 1005.
- (6) G. SANDSTETE et E. ROBENS. — *Chem. Ingr. Tech.*, 1960, **32**, 413.
- (7) H. CHON et J. PAJARES. — *J. of Catalysis*, 1969, **14**, 257.

