

346
1974
98

N° d'ordre 489

50376
1974
98

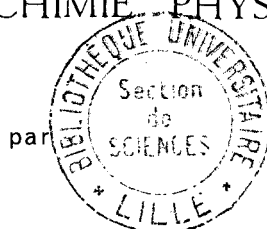
THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉ
MENTION CHIMIE PHYSIQUE



Philippe DESCAMPS
Maître ès Sciences

ETUDE PAR GRAVIMETRIE ET R P E DE LA
COADSORPTION DE CO ET O₂ SUR OXYDE DE ZINC
ADDITIONNE DE FER OU DE CHROME.

SOUTENUE LE 17 OCTOBRE 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

Messieurs: J.P BEAUFILS, Président.

J.P BONNELLE, Examinateur .

P. GOUDMAND, Examinateur .

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM de BALZAC, HOCQUETTE,
KAMPE de FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
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. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)

M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme 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. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES 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. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. CAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economique et Sociales

M. MESSEL N Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

*Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance
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.

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

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. BEUFILS de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.

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

Je remercie Monsieur le Professeur P. GOUDMAND qui a accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur M. GUELTON qui, au cours de nombreuses discussions, a permis l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie Mademoiselle N. PHILIPPO et Monsieur M. CLEMENT pour la part qu'ils ont prise dans la réalisation de ce mémoire.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici le témoignage de mon amitié.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

I - PRÉPARATION DES CATALYSEURS :

- A) PREPARATION DE L'OXYDE DE ZINC
- B) MISE DANS UN ETAT DE REFERENCE
- C) IMPREGNATION
- D) DOSAGE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

II - MESURES DE GRAVIMÉTRIE :

- A) LA BALANCE
- B) LE SYSTEME D'INTRODUCTION DES GAZ :
 - 1° - *Le circuit de traitement*
 - 2° - *Le circuit de stabilisation*
 - 3° - *Utilisation*

III - MESURES DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE :

- A) APPAREILLAGE
- B) MESURES ABSOLUES
- C) MESURES EN COURS DE TRAITEMENT

CHAPITRE II : EFFET DU CHROME ET DU FER SUR LES CONCENTRATIONS ELECTRONIQUES DES ECHANTILLONS A 20°C

I - RAPPELS THÉORIQUES :

- A) DIAGRAMMES DE BANDE DE L'OXYDE DE ZINC
- B) POSITION DES NIVEAUX DE SURFACE FER ET CHROME

II - INFLUENCE DES NIVEAUX DE SURFACE E_{Fe} , E_{Cr} SUR LA CONCENTRATION ELECTRONIQUE DES ECHANTILLONS EN PRESENCE D'OXYGÈNE :

A) CAS DU CHROME

1° - Equilibre $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+}$

2° - Relation entre la charge superficielle et V_S

3° - Bilan de charge et calcul de q_S

B) CAS DU FER

CHAPITRE III : EFFETS PRESUMES DU CHROME OU DU FER SUR LA CINETIQUE DE COADSORPTION DU COUPLE CO-O₂

I - RAPPELS

II - MODIFICATION DU MÉCANISME :

- A) CAS DU CHROME
- B) CAS DU FER

CHAPITRE IV : COADSORPTION DU COUPLE CO-O₂ SUR ZNO ADDITIONNE DE FER :
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

I - RÉSULTATS :

- A) MESURES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
- B) MESURES DE GRAVIMETRIE
- C) EFFET DE CO SEUL
- D) ENCOMBREMENT DES SITES

II - MÉCANISME PROPOSÉ

CHAPITRE V : COADSORPTION DU COUPLE CO-O₂ SUR ZNO ADDITIONNE DE CHROME :
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

I - RÉSULTATS :

- A) MESURES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
- B) GRAVIMETRIE

II - DISCUSSION

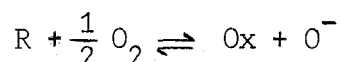
C O N C L U S I O N

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

I N T R O D U C T I O N

La coadsorption des couples hydrogène-oxygène ou oxyde de carbone-oxygène sur l'oxyde de zinc a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire.

J.P. Beaufile et J.F. Bonnelle (1) ont étudié la chimisorption du couple hydrogène-oxygène sur l'oxyde de zinc. J.M. Balois et M. Guelton (2,3) par des mesures de gravimétrie et de R.P.E. ont étudié le couple oxyde de carbone-oxygène. L'ensemble de ces résultats a permis de proposer un mécanisme commun aux deux systèmes. Il nous a paru intéressant de modifier le catalyseur par dépôt de cations à la surface et d'étudier l'influence de ces états de surface sur le mécanisme déjà proposé. En effet, Morrison et Bonnelle (4) ont montré que la présence de couples redox à la surface modifie l'activité de l'oxyde de zinc. Si par exemple O^- intervient dans une réaction, nous pouvons, en déposant un agent réducteur R à la surface, permettre la réaction :



où Ox est la forme oxydée de l'espèce R. L'état de surface fournit des électrons et permet ainsi l'adsorption d'espèces O^- en plus grande quantité. Pour chaque molécule R, une espèce O^- peut être formée. L'espèce O^- peut être adsorbée soit sur un cristallite de l'additif, soit sur le support. On peut ainsi envisager deux sortes d'influence des additifs de surface :

1° - On contrôle ainsi le potentiel électrochimique des électrons, c'est-à-dire l'énergie de Fermi de Surface E_{FS} pour un système à l'équilibre

qui est donnée par :

$$E_{F_S} = eV_S + E_F = E_t + k T \ln \frac{\{R\}}{\{Ox\}}$$

E_t : énergie d'état de surface du couple redox

eV_S : énergie de la barrière de potentiel à la surface

E_F : énergie de Fermi du semiconducteur à une grande distance de la surface.

A l'équilibre, l'énergie de Fermi est la même sur le support et sur l'additif. Selon que l'espèce R est fortement réductrice ou non, l'énergie de Fermi à la surface sera plus ou moins près du bas de la bande de conduction et une espèce réagissante donnée sera ou non réduite. En modifiant l'énergie de Fermi superficielle du catalyseur, nous pouvons étudier la possibilité d'une énergie de Fermi E_{F_S} optimale pour la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone.

2° - L'additif peut agir comme centre actif pour l'adsorption d'un réactif, en formant des complexes avec les réactifs gazeux et être par conséquent beaucoup plus actif que le semiconducteur lui-même. Morrison (4) avait déjà choisi des additifs tels que les ferro et ferricyanures de potassium, le nitrate de chrome, le manganate et le permanganate de potassium, sur la base d'un effet électronique supposé plutôt que de leur facilité à former des complexes. Cependant, il est impossible d'exclure complètement l'éventualité d'une réaction directe sur ces additifs.

Le tableau suivant donne les énergies des additifs sur ZnO, $E_c - E_t$ (eV) déterminées par Morrison (4).

E_c : énergie correspondant au bas de la bande de conduction.

·	·	·	·	·
·	Couple Redox	·	$Fe(CN)_6^{4-}$	·
·		·	MnO_4^{2-}	·
·		·	Cr^{2+}	·
·		·	$Fe(CN)_6^{3-}$	·
·		·	MnO_4^-	·
·		·	Cr^{3+}	·
·	·	·	·	·
·	$E_c - E_t$	·	0,1	·
·		·	0,85	·
·		·	1,1	·
·	·	·	·	·

3° - L'additif peut détruire un certain nombre de sites actifs à la surface de l'oxyde de zinc.

Dans ce travail, notre but est donc de déterminer si les couples redox superficiels agissent surtout sur le niveau de Fermi de l'oxyde de zinc pendant la réaction catalytique ou s'ils sont en plus des sites actifs pour la réaction étudiée. Il nous a paru intéressant de reprendre les mêmes additifs que Morrison en nous limitant aux cas extrêmes : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (le plus réducteur) et $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ (le moins réducteur) ; nous avons utilisé les mêmes techniques que celles utilisées précédemment au laboratoire pour étudier les réactions d'oxydation de H_2 et CO : gravimétrie et R.P.E..

--=00000000=--

CHAPITRE I

—ooo0ooo—

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PRÉPARATION DES CATALYSEURS -

A) PREPARATION DE L'OXYDE DE ZINC :

La méthode a été mise au point par B. Gras et J.P. Bonnelle (5). On part de nitrate de zinc et de carbonate d'ammonium, tous deux dissous dans le minimum d'eau bidistillée. Le carbonate, obtenu par coprécipitation, est lavé au laveur-extracteur pendant 7 jours en changeant trois fois l'eau de lavage. On chauffe le précipité à 270°C pendant 15 heures en marquant un palier à 210°C pendant 3 heures. Le précipité est ensuite lavé pour éliminer le nitrate de zinc formé.

On porte alors le solide à 430°C en atmosphère O₂ pendant 15 heures.

B) MISE DANS UN ETAT DE REFERENCE :

Dans le but de donner au solide une répartition des défauts reproductible et uniforme (6), nous le chauffons à 430°C pendant 48 heures dans un courant d'azote U (teneur en azote de l'ordre de 99,99%) + 1% d'oxygène. Un oxyde de zinc ayant subi ce traitement sera qualifié de "stabilisé".

C) IMPREGNATION :

- Pour le fer, on prépare des solutions fraîches de ferro et ferricyanure de potassium dans de la potasse 0,1 N, telles que $\frac{\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}}{\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}\}} = 1$ aux concentrations suivantes en fer total :

10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$ Atg. Fer/1

Les solutions sont utilisées dans les 24 heures qui suivent leur préparation.

- Pour le chrome, on prépare des solutions dans l'alcool éthylique aux concentrations suivantes en nitrate de chrome :

$$10^{-4}, 5.10^{-4}, 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2} \text{ Atg. Cr/l}$$

La technique d'imprégnation est reproductible : on dépose 1g de ZnO stabilisé sur Büchner (fritte n°4) et on verse 10cc de la solution imprégnante. Après avoir agité 2 minutes la suspension d'oxyde de zinc dans la solution, on élimine cette dernière grâce à la trompe à eau. L'oxyde de zinc imprégné est mis à sécher une nuit à l'étuve sous air à 80°C, puis réstabilisé 24 heures à 430°C sous oxygène. Nous avons vérifié qu'un oxyde de zinc imprégné uniquement par une solution de potasse 0,1 N ou par l'alcool éthylique avait le même comportement catalytique que l'oxyde de zinc pur.

D) DOSAGE PAR ABSORPTION ATOMIQUE :

Nous utilisons le spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 303. La limite de détection est de 0,01 ppm pour le fer et de 0,005 ppm pour le chrome.

Les catalyseurs sont dissous dans l'acide chlorhydrique à froid. Les solutions ainsi obtenues sont ensuite diluées, après essai, de manière à se placer dans la zone de sensibilité maximale, soit 2 à 20 ppm.

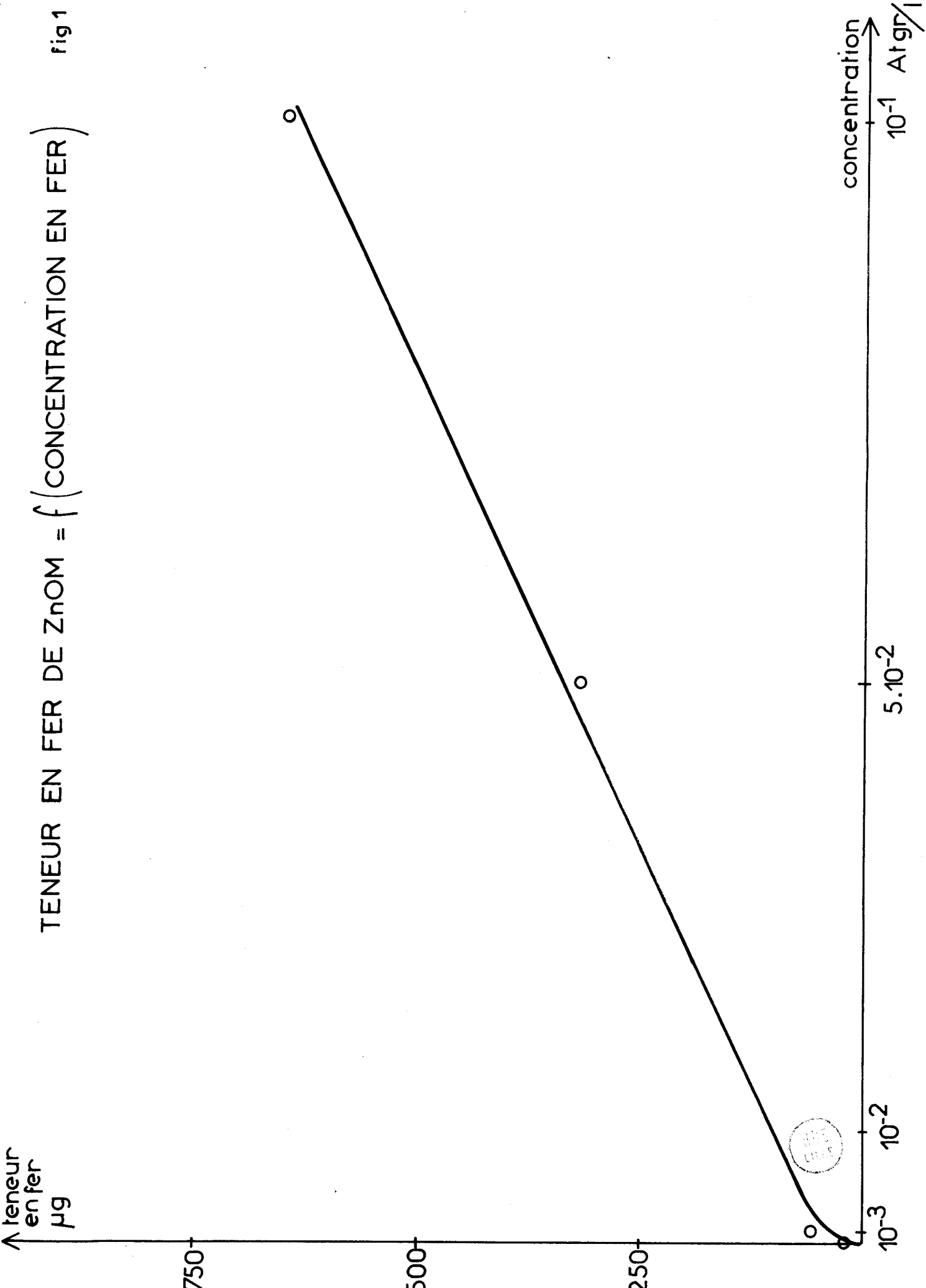
Pour le fer, nous travaillons à $\lambda = 2483,3 \text{ \AA}$ (flamme air-acétylène).

Pour le chrome, nous travaillons à $\lambda = 3578,7 \text{ \AA}$ (flamme air-acétylène).

Les figures 1 et 2 donnent la teneur en fer ou en chrome fixé à la surface en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation. Il faut remarquer que le chrome s'adsorbe beaucoup plus que le fer ; ce point avait déjà été signalé par Morrison et Bonnelle (4) qui avaient montré que pratiquement la totalité du chrome en solution était retenue par ZnO.

TENEUR EN FER DE ZnOM = f (CONCENTRATION EN FER)

fig 1



TENEUR REELLE EN Cr⁺⁺⁺ SUR ZnO = f (CONCENTRATION EN Cr⁺⁺⁺)

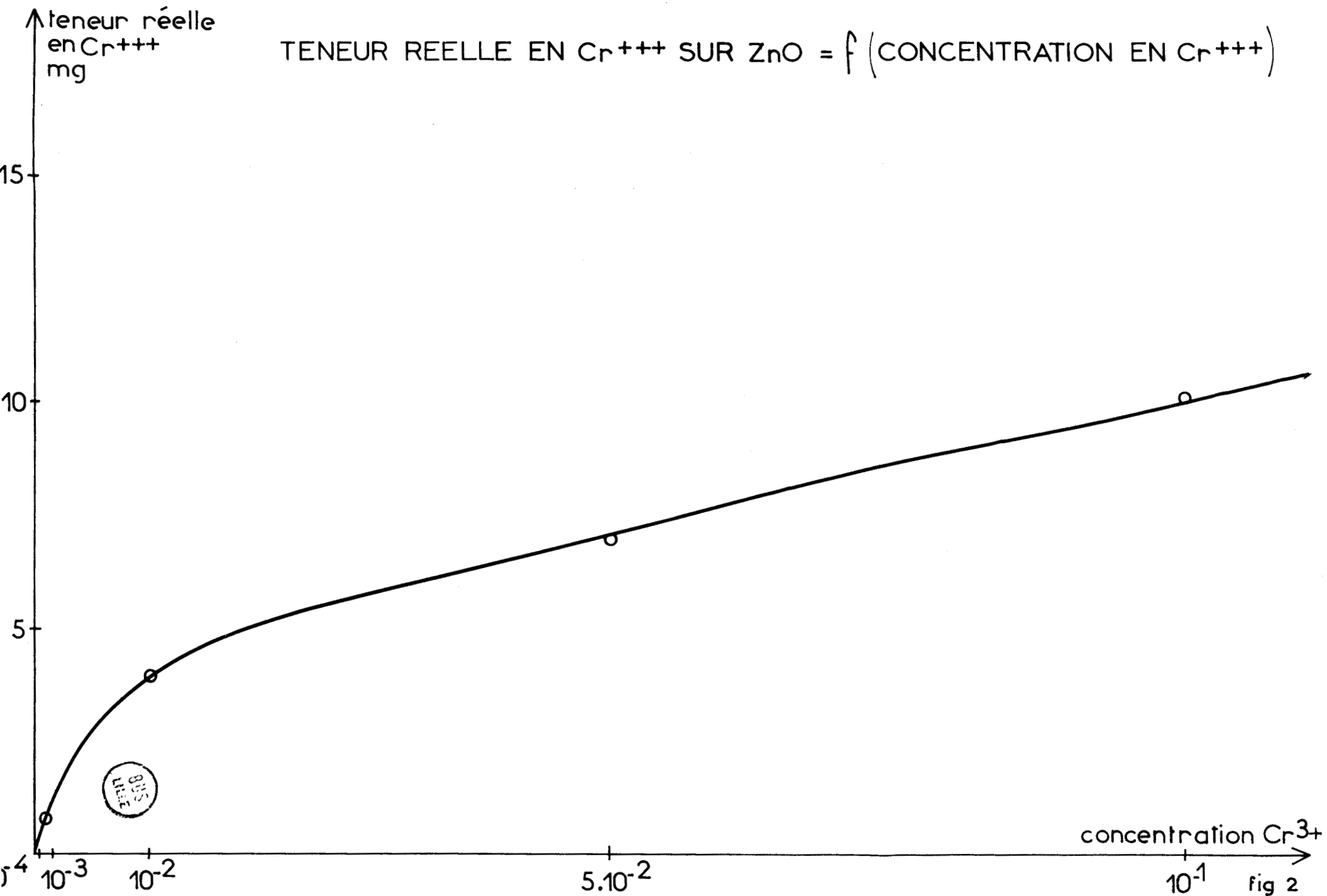


fig 2

II - MESURES DE GRAVIMÉTRIE -

A) LA BALANCE :

Nous avons utilisé une microbalance électronique sous vide Sartorius 4102. Cette balance symétrique fonctionne suivant le principe de compensation automatique : un couple de redressement électromagnétique compense le couple produit par la charge. La détection de la chimisorption nécessite un chauffage des nacelles contenant l'échantillon sous courant gazeux. L'apparition de courants de convection produit un bruit de fond important. Pour remédier à cet inconvénient, nous faisons pénétrer le gaz dans les tubes laboratoire par le bas pour éviter de contrarier les courants chauds. Le chauffage doit être symétrique. Il est assuré par deux fours identiques alimentés en série (résistance 20 Ω). La température est régulée à $\pm 2^\circ\text{C}$.

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 masse et de volume identiques. L'or et le verre ont été choisis pour leur faible pouvoir adsorbant.

Nous travaillons avec une prise d'essai de 300 mg. Dans ces conditions, le bruit de fond de la balance est de l'ordre de 5 μg .

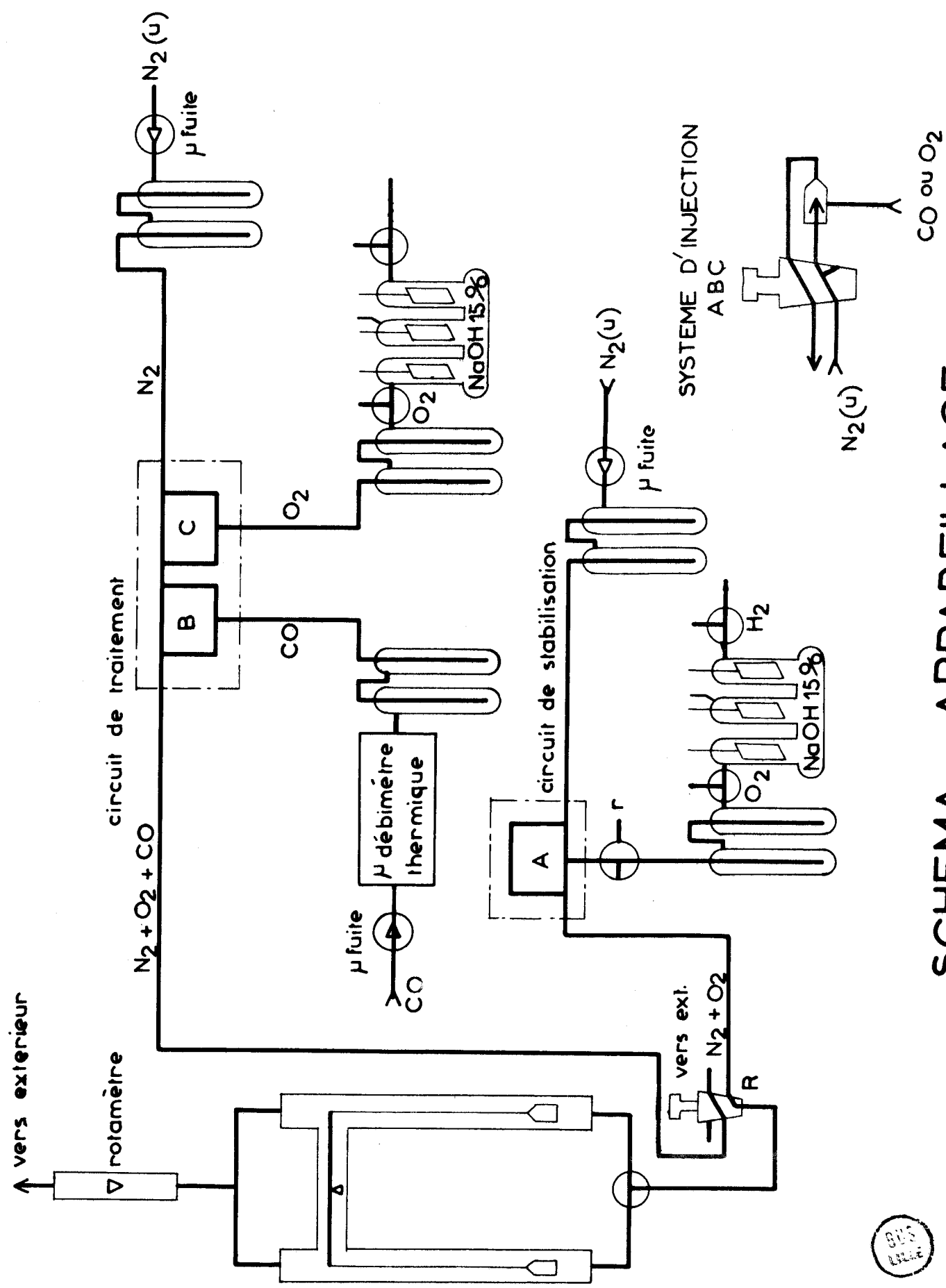
B) LE SYSTEME D'INTRODUCTION DES GAZ (Fig. 3) :

Il comprend deux circuits gazeux indépendants :

1° - *Le circuit de traitement* :

Il est balayé par l'azote purifié par passage dans des pièges à garnissage de verre, refroidis à la température du mélange acétone-carboglace. Deux robinets B et C permettent l'injection dans l'azote de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. Ces gaz sont purifiés de la même manière que l'azote.

- L'oxygène est produit par électrolyse d'une solution de soude à 15% dans une cellule à trois électrodes. L'électrode centrale empêche toute diffusion dans l'oxygène de l'hydrogène produit.



SCHEMA APPAREILLAGE Fig. 3

- l'oxyde de carbone provient de bouteilles N45 (pureté 99,995%). Une microfuite permet le réglage du débit. Celui-ci est contrôlé à l'aide d'un microdébitmètre thermique UGINE U 60.

2° - Le circuit de stabilisation :

Il est identique au circuit de traitement : il est balayé soit par l'azote, soit par un mélange azote + O_2 . Les circuits et l'échantillon de catalyseur sont toujours sous courant gazeux. Un robinet de commutation met l'un des circuits en contact avec l'atmosphère, l'autre avec les tubes laboratoire. Le débit total est réglé à 6l/h.

3° - Utilisation :

La stabilisation du catalyseur, à 430°C sous O_2 pendant 48 heures, est obtenue à l'aide du circuit de stabilisation. Nous abaissons ensuite la température. A la température de travail, nous purgeons la balance sous azote seul. Nous introduisons alors le mélange des réactifs, le circuit de stabilisation étant mis à l'atmosphère.

Après avoir enregistré la chimisorption sur un enregistreur potentiométrique Philips, nous inversons à nouveau les deux circuits. Le catalyseur est de nouveau sous mélange azote plus oxygène. La température est élevée à 430°C. La restabilisation du catalyseur entre chaque expérience dure environ 3 heures. Elle permet de retrouver l'état gravimétrique initial du catalyseur.

III - MESURES DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE -

Nous nous intéressons ici à la mesure du signal à $g = 1,96$, attribué aux électrons de conduction de ZnO (3).

A) APPAREILLAGE :

Le spectromètre utilisé est le Varian V 4502. On emploie la cavité double Varian V 4532.

Le signal relatif à l'oxyde de zinc est modulé à 100 kHz ; celui relatif à l'échantillon connu (strong pitch Varian) est modulé à 400 Hz. Nous travaillons pour les canaux A et B à la modulation 100. L'appareil est équipé du sys-

tème à température variable V 4557 qui permet de porter la température de l'échantillon à 300°C dans la cavité.

On effectue les corrections de température et de coefficient de qualité de la cavité (3).

B) MESURES ABSOLUES :

Le mode opératoire et le principe des mesures ont été mis au point par M. Guelton (7).

Nous mesurons la concentration électronique de l'échantillon (i) en A et du strong pitch (c) en B et, après permutation des échantillons, la concentration électronique du strong pitch (c) en A et de l'échantillon (i) en B.

Les quatre courbes ainsi obtenues nous fournissent quatre premiers moments de signaux dérivés respectifs:

$$M_{iA}, M_{cB}, M_{cA}, M_{iB}$$

Les premiers moments sont proportionnels aux concentrations électroniques respectives N_c et N_i .

Nous pouvons donc écrire :

$$N_i = \frac{M_{iA} \alpha_A \beta_1}{G_{iA}} \qquad N_c = \frac{M_{cB} \alpha_B \beta_1}{G_{cB}}$$

α_A et α_B sont des constantes liées aux fréquences de modulation ainsi qu'à leur amplitude.

β est un facteur dépendant de l'ajustement du pont hyperfréquences.

Après permutation des échantillons, nous pouvons écrire :

$$N_i = \frac{M_{iB} \alpha_B \beta_2}{G_{iB}} \qquad N_c = \frac{M_{cA} \alpha_A \beta_2}{G_{cA}}$$

D'où l'expression de la concentration électronique N_i :

$$N_i = \left\{ \frac{M_{iA} M_{iB} G_{cA} G_{cB}}{M_{cA} M_{cB} G_{iA} G_{iB}} \right\}^{1/2} \cdot N_c$$

C) MESURES EN COURS DE TRAITEMENT :

L'oxyde de zinc non stabilisé est déposé dans un réacteur (fig.3 bis) sous forme d'une pâte obtenue en le broyant avec quelques gouttes de CCl_4 . Après évaporation, le catalyseur reste collé sur les parois du réacteur.

L'oxyde de zinc non stabilisé donne, à température ambiante, un signal constant, même après broyage dans CCl_4 : nous mesurons la concentration électronique correspondante : $(N_1)_0$.

Dans le réacteur, la mesure du premier moment M_0 à température ambiante T_0 correspond donc à $(N_1)_0$.

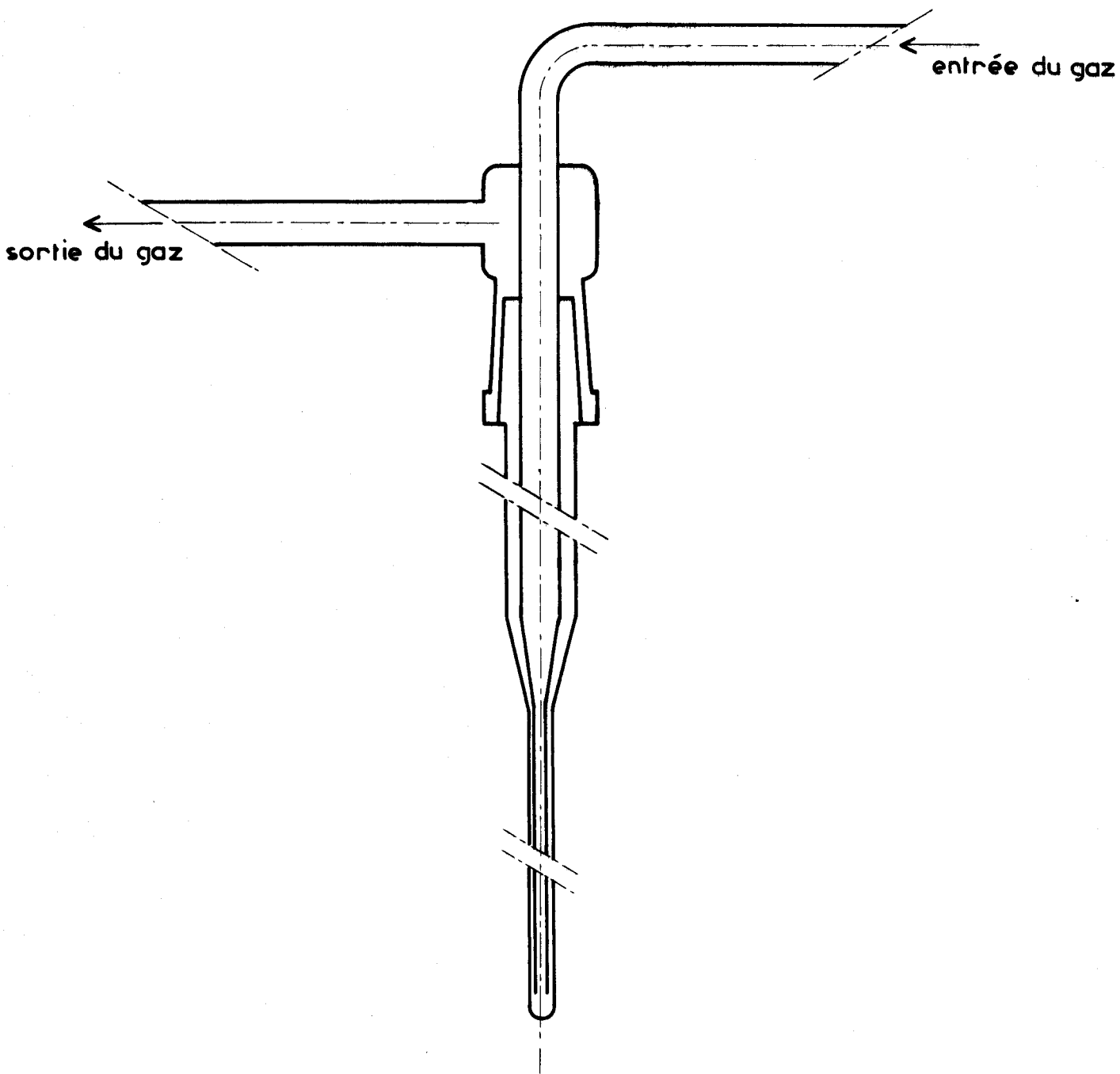
En cours de traitement à la température T , les mesures absolues peuvent être obtenues en écrivant :

$$N_1 = (N_1)_0 \frac{M \cdot G_0 \cdot Q_0 \cdot T}{M_0 \cdot G \cdot Q \cdot T_0} = \frac{M}{M_0} (N_1)_0$$

G et G_0 gains aux températures T et T_0 .

Q et Q_0 coefficients de qualité (proportionnels aux premiers moments du signal du "strong pitch" aux températures T et T_0).

M premier moment du signal mesuré en cours de traitement.



REACTEUR



fig 3 bis

CHAPITRE II

—ooo0ooo—

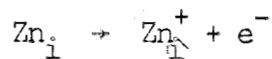
EFFET DU CHROME ET DU FER SUR LES CONCENTRATIONS ELECTRONIQUES

DES ECHANTILLONS A 20°C

I - RAPPELS THÉORIQUES -

A) DIAGRAMMES DE BANDE DE L'OXYDE DE ZINC :

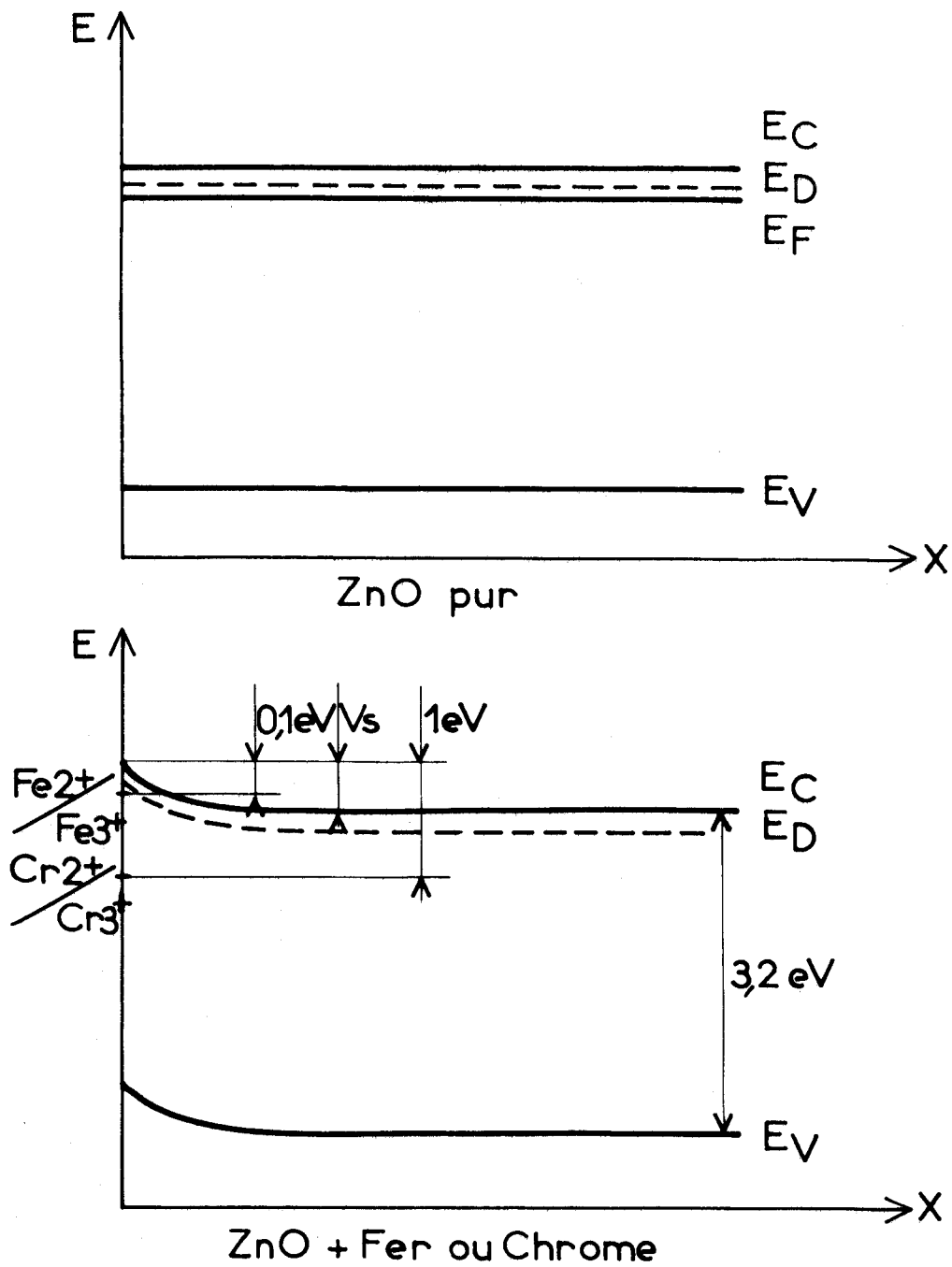
L'oxyde de zinc est un semiconducteur extrinsèque de type n : cette propriété est due à un excès d'atomes de zinc par rapport à l'oxygène : ces atomes excédentaires sont en position interstitielle et s'ionisent suivant la réaction :



Ils constituent un niveau donneur Zn^+/Zn_i d'énergie E_D qui se situe à quelques centièmes d'eV sous la bande de conduction.

B) POSITION DES NIVEAUX DE SURFACE FER ET CHROME :

Le fer et le chrome déposés sur l'oxyde de zinc introduisent des niveaux de surface d'énergie respective E_{Fe} et E_{Cr} . Grâce à des mesures de résistivité et de potentiel de surface, Morrison (10) a précisé la position de ces niveaux de surface : pour le fer, à environ 0,1 eV et pour le chrome à 1 eV sous la bande de conduction. Le chrome se comporte donc comme un accepteur d'électrons, alors que le fer serait un donneur d'électrons (Fe^{++} agent réducteur puissant) (Cf. diagrammes de bande, fig. 4).



eV_s hauteur de la barriere de potentiel

E_C bas de la bande de conduction

E_F niveau de Fermi

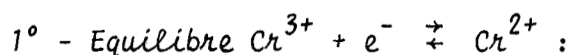
E_D niveau donneur Zn^+

E_V haut de la bande de valence

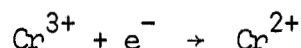


II - INFLUENCE DES NIVEAUX DE SURFACE E_{FE} , E_{CR} SUR LA CONCENTRATION ELECTRONIQUE DES ÉCHANTILLONS EN PRESENCE D'OXYGÈNE -

A) CAS DU CHROME :

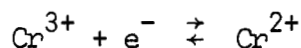


Après imprégnation et séchage à l'étuve des échantillons, leur concentration électronique a été mesurée à 20°C par R.P.E. (fig.5) : cette concentration décroît en fonction de la teneur en chrome. Nous avons vu que le chrome se comporte comme un accepteur d'électrons, la réaction



a donc toutes les chances de se produire.

En fait l'oxygène et le chrome jouent des rôles similaires à la surface du solide, ils sont accepteurs d'électrons. Toutefois, la décroissance importante de la concentration en électrons libres avec l'accroissement de la concentration en chrome suggère de négliger dans un premier temps le rôle de l'oxygène. Nous considérons donc uniquement l'équilibre suivant à la surface de l'oxyde de zinc :



$$K = \frac{\{Cr^{2+}\}}{\{Cr^{3+}\}\{e_s\}}$$

La capture d'électrons libres par le chrome déposé à la surface, crée une charge d'espace d'appauvrissement dans la région du solide près de la surface ; cette charge d'espace relève les niveaux énergétiques et la différence entre le po-

conc. elect. ($\times 10^{19}$)

CONCENTRATION ELECTRONIQUE à 20°C = f ([Cr])

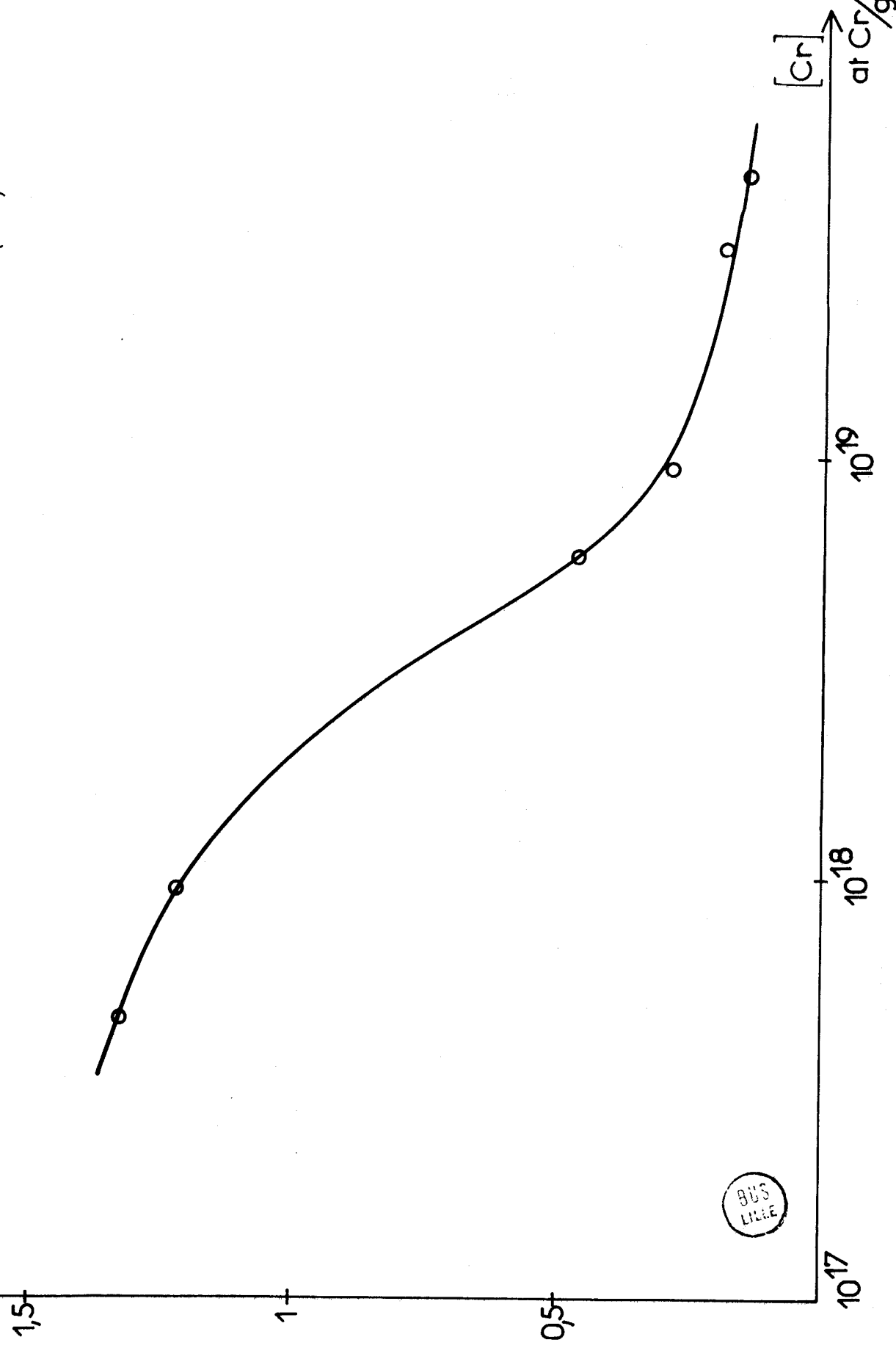


fig 5

tentiel dans le solide juste à la surface et le potentiel à l'intérieur est appelée "barrière de potentiel". La concentration des électrons libres superficiels $\{e_S\}$ est donnée par la statistique de Boltzmann:

$$\{e_S\} = \{e_0\} \exp\left(-\frac{eV_S}{kT}\right) \quad (1)$$

$\{e_0\}$ = concentration des électrons libres à l'intérieur du solide

V_S = hauteur de la barrière de potentiel

2° - Relation entre la charge superficielle et V_S :

Cette relation est tirée de l'équation de Poisson qui relie le potentiel et la densité de charge $\rho(x)$ dans la région de charge d'espace :

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

Dans le cas d'une charge d'appauvrissement et en négligeant les trous :

$$\rho(x) = e\{D - e(x)\}$$

D = densité des donneurs ionisés

$e(x)$ = concentration en électrons libres, variable avec x

En bandes plates: $e(x) = D$

d'où $\rho(x) = e D \left(1 - e^{-\frac{eV(x)}{kT}}\right)$ en présence de la barrière.

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = - \frac{e D}{\epsilon} \left(1 - e^{-\frac{eV(x)}{kT}} \right)$$

L'intégration de cette équation et la condition d'égalité des charges à la surface et dans la région de charge d'espace nous donnent

$$q_S^2 = \frac{2\epsilon kT}{e^2} \cdot D \left\{ \frac{eV_S}{kT} - 1 + e^{-\frac{eV_S}{kT}} \right\}$$

q_S = nombre de charges par unité de surface.

Dans le cas d'une charge d'appauvrissement :

$$\frac{eV_S}{kT} \gg 1 \text{ soit } q_S^2 \approx \frac{2\epsilon D}{e} V_S \quad (2)$$

3° - Bilan de charge et calcul de q_S :

Le chrome est déposé à la surface de l'oxyde de zinc sous forme de $\text{Cr}^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$.

A 20°C, la diminution d'électrons libres de l'oxyde de zinc, observée par R.P.E., sert à former des ions Cr^{2+} .

Le bilan global fait apparaître un excès de charges négatives dues à (NO_3^-) , proportionnel à $\{\text{Cr}^{2+}\}$, donc au nombre d'électrons pris à l'oxyde de zinc :

$$a q_S = \{\text{Cr}^{2+}\} = (n_o - n) \quad (3)$$

$$\text{soit } e q_S = \frac{e}{a} (n_o - n) \quad (3')$$

n_0 = nombre d'électrons de conduction de l'oxyde de zinc par unité de volume mesuré en l'absence de Cr^{3+} .

n = nombre d'électrons de conduction de l'oxyde de zinc par unité de volume mesuré en présence de Cr^{3+} à la surface.

a = aire volumique de $\text{ZnO} = 24 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Nous pouvons maintenant exprimer la valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{\{\text{Cr}^{2+}\}}{\{\text{Cr}^{3+}\}\{e_S\}} = \frac{\{\text{Cr}^{2+}\}}{\{N_S - \{\text{Cr}^{2+}\}\}\{e_S\}}$$

N_S = concentration en ions Cr^{3+} déposé à la surface.

La quantité d'électrons libres disponibles ($\approx 3 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$) étant faible devant la quantité d'ions Cr^{3+} ajoutés ($N_S > 10^{18}/\text{cm}^3$) on aura :

$$\{\text{Cr}^{2+}\} = K\{N_S - \{\text{Cr}^{2+}\}\}\{e_S\} \approx K N_S \{e_S\} \quad (4)$$

En combinant les équations (1), (2), (3) et (4), nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{N_S}{n_0 - n} = \frac{1}{K e_0} \exp\left(\frac{eV_S}{kT}\right) = k' \exp\left\{e^2(n_0 - n)^2 / 2\epsilon Dk T a^2\right\}$$

soit
$$N_S = k''(n_0 - n) \exp\{k'''(n_0 - n)^2\}$$

Les variations de $n_0 - n$, (de 1,7 à $2,9 \cdot 10^{17}$) étant faibles devant les variations de l'exponentielle, nous écrirons l'équation précédente sous la forme :

$$N_S \approx k''' \exp\{k''(n_0 - n)^2\}$$

La droite expérimentale $\text{Log } N_S = f\{(n_0 - n)^2\}$ a une pente de $0,3 \cdot 10^{-34}$ cm⁶/nombre de spins² en bon accord avec la pente théorique :

$$\frac{e^2}{2\epsilon DkT a^2} = 0,35 \cdot 10^{-34} \quad (\text{fig.6})$$

Cet accord justifie le fait de négliger le rôle de l'oxygène sans que l'on puisse affirmer qu'il n'y a pas d'oxygène adsorbé. En effet, l'équation précédente, en présence de O_2^- espèce la plus probable à basse température, s'écrit :

$$N_S = k'(n_0 - n - \{O_2^-\}) \exp\{k'(n_0 - n)^2\}$$

On voit que la droite expérimentale $\text{Log } N_S = f\{(n_0 - n)^2\}$ peut être conservée si les variations de $\{O_2^-\}$ sont faibles, ce qui semble le cas.

B - CAS DU FER :

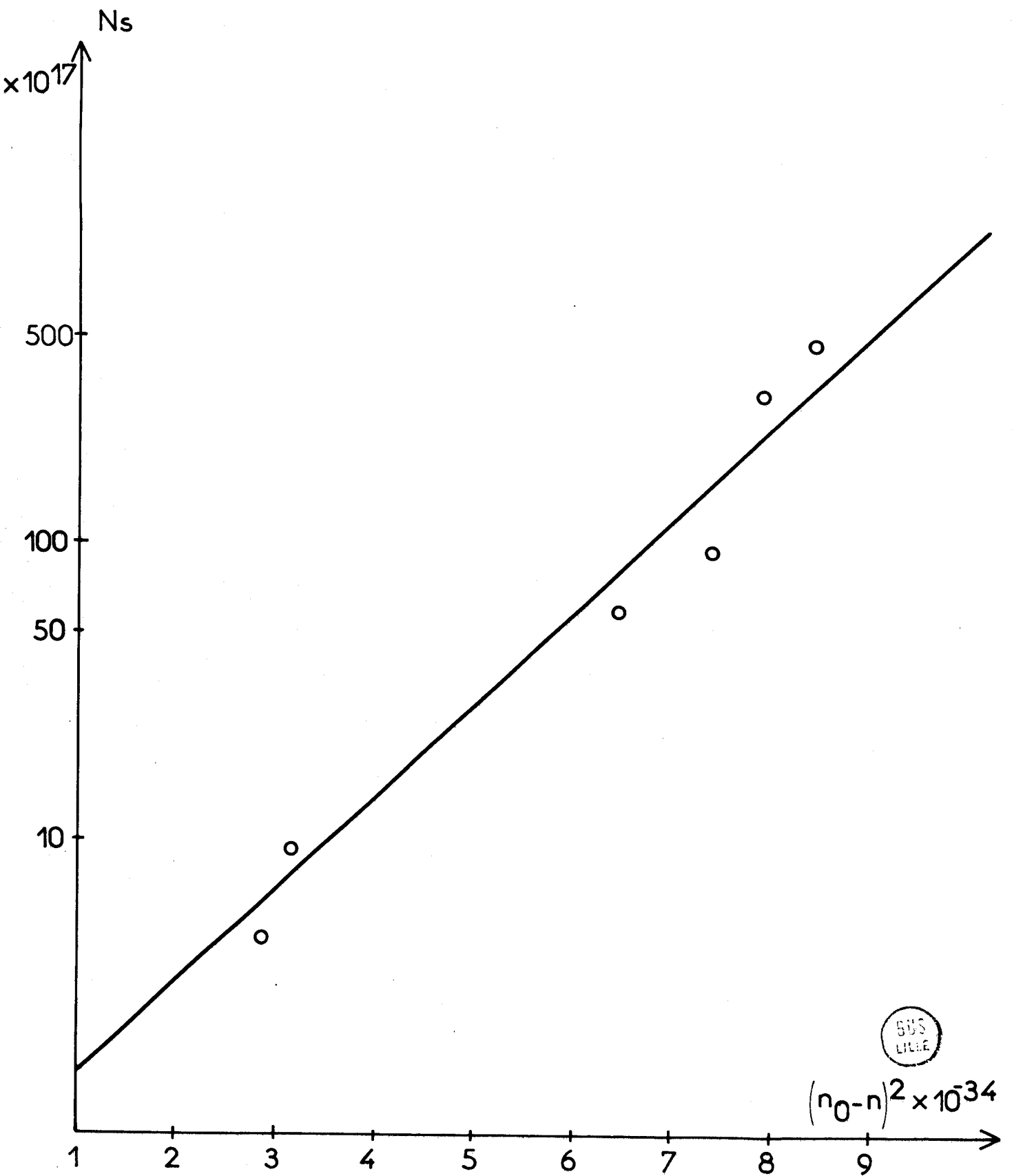
Le fer, dont le niveau de surface se situe à 0,1 eV sous la bande de conduction, est un agent réducteur puissant. Morrison a pu ainsi montrer que la réaction :



intervenant à basse température et que la réaction :



intervenant à plus haute température. Ceci correspond aux domaines d'existence de O_2^- et O^- mis en évidence par Chon et Pajarès (12). En favorisant l'adsorption d'oxygène, le fer favorise donc de plus en plus le contrôle de la barrière de potentiel par le niveau de surface O_2/O_2^- , ce qui explique la décroissance du nombre d'électrons libres. En effet, le niveau O_2/O_2^- se situe à 0,8 eV sous la bande de conduction donc proche du niveau Cr^{3+}/Cr^{2+} et on obtient une courbe (fig. 7) assez semblable à celle obtenue dans le cas du chrome. Il est toutefois extrêmement difficile d'interpréter quantitativement cette courbe car l'ajustement de la barrière de potentiel se fait en tenant compte du degré d'occupation des différents niveaux de surface



605
L111E

fig 6

conc. elect. ($\times 10^{-17}$)

CONCENTRATION ELECTRONIQUE à 20°C = $f([\text{Fe}])$

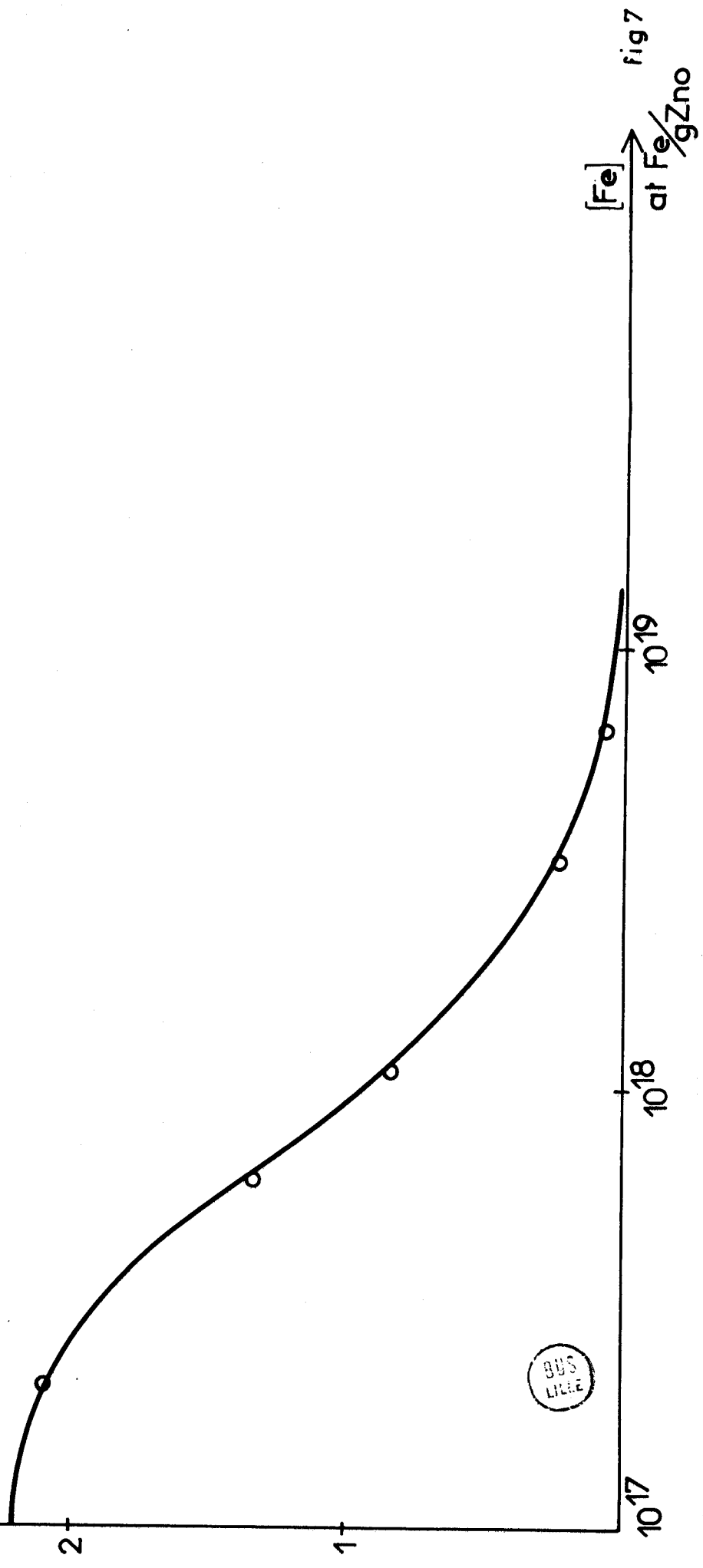


fig 7

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, O_2/O_2^- qui sont beaucoup plus interdépendants que dans le cas du chrome. On peut cependant conclure que l'adsorption d'oxygène est importante puisque la barrière de potentiel devient très élevée, alors que le fer aurait tendance à maintenir la barrière de potentiel à une valeur faible.

--=oooOooo=-

CHAPITRE III

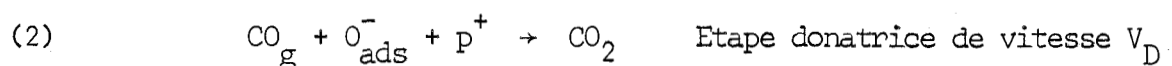
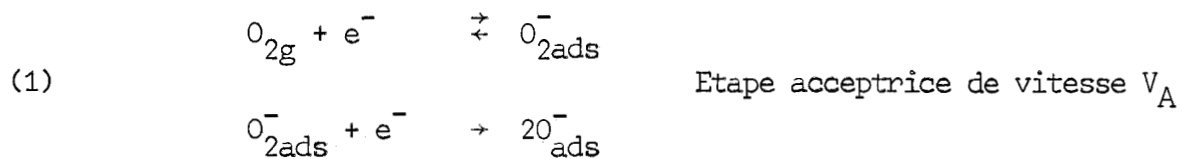
—ooo0ooo—

EFFETS PRESUMES DU CHROME OU DU FER SUR LA CINETIQUE

 DE COADSORPTION DU COUPLE CO - O₂

I - RAPPELS -

Le mécanisme de coadsorption du mélange gazeux CO-O₂ sur l'oxyde de zinc fait intervenir des transferts de charge entre le solide et l'adsorbat (2) :



soit pour l'expression des vitesses :

$$V_A = k_A \cdot P_{O_2} \cdot (e_S^-)^2 = k_A P_{O_2} \cdot e_O^2 \exp\left(-\frac{2eV_S}{kT}\right)$$

$$V_D = k_D \{O^-\} \cdot P_{CO} \cdot (P_S) = k_D \{O^-\} P_{CO} \cdot P_O \exp\left(\frac{eV_S}{kT}\right)$$

P_S = concentration des trous libres à la surface.

Ces transferts de charges entre le solide et l'adsorbat nécessitent le franchissement de la barrière de potentiel (V_S) créée par les charges accumulées à la surface. Un excès de charges positives accroît la constante de vitesse de l'étape acceptrice et inversement. La barrière de potentiel s'ajuste de telle sorte que les deux vitesses soient égales, un équilibre est alors atteint. Les deux étapes sont alors simultanément déterminantes et la vitesse de la réaction v est égale à

$$v = v_A = v_D = k \cdot P_{O_2}^{1/3} \cdot P_{CO}^{2/3}$$

Les ordres de réaction par rapport à l'oxyde de carbone et à l'oxygène sont respectivement égaux à 2/3 et 1/3.

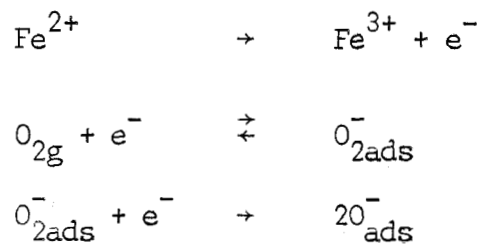
II - MODIFICATION DU MÉCANISME -

A) CAS DU CHROME :

Nous avons vu, lors de l'étude à 20°C, que le nombre d'électrons libres de l'oxyde de zinc diminuait en fonction de la teneur en Cr^{3+} déposé à la surface, et qu'il y avait une barrière de potentiel élevée à la surface due à la réaction $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$. Au cours de la coadsorption CO-O₂ à 275°C, la vitesse d'adsorption de l'oxygène doit donc diminuer à cause de la barrière de potentiel élevée due au chrome, du moins pour les teneurs en chrome les plus élevées. Contrairement au mécanisme précédent, nous devrions donc observer une seule étape déterminante : l'étape acceptrice, car du fait de la présence du niveau de surface Cr^{2+}/Cr^{3+} , l'ajustement de la barrière de potentiel est impossible. Dans ce cas, l'ordre par rapport à l'oxygène serait égal à 1, l'ordre par rapport à l'oxyde de carbone serait nul.

B) CAS DU FER :

Dans le chapitre précédent, on a montré que le fer favorisait l'adsorption d'oxygène. Cette adsorption à 275°C peut s'écrire :



Dans ces conditions, on peut penser que l'étape donatrice sera déterminante, ce qui doit conduire à des ordres égaux à 1 et 0 respectivement par rapport à l'oxyde de carbone et à l'oxygène.

--oooOooo--

CHAPITRE IV

—ooo0ooo—

COADSORPTION DU COUPLE CO-O₂ SUR ZnO ADDITIONNE DE FER :

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

I - RÉSULTATS -

A) MESURES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE :

La concentration électronique est mesurée pendant l'oxydation de l'oxyde de carbone à 300°C. Elle dépend du rapport des pressions $\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$ pour des échantillons de ZnO pur et des échantillons contenant moins de $2 \cdot 10^{-17}$ at.Fe/gZnO (courbes A et B, fig. 8). Quand la concentration en fer augmente, la concentration électronique diminue et devient progressivement insensible au rapport $\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$ (courbes C, D, E, fig. 8). Nous retrouvons un résultat similaire à celui obtenu avec l'hydrogène (9), ce qui confirme encore l'analogie entre les mécanismes d'oxydation de CO et H₂ sur ZnO (2) (3).

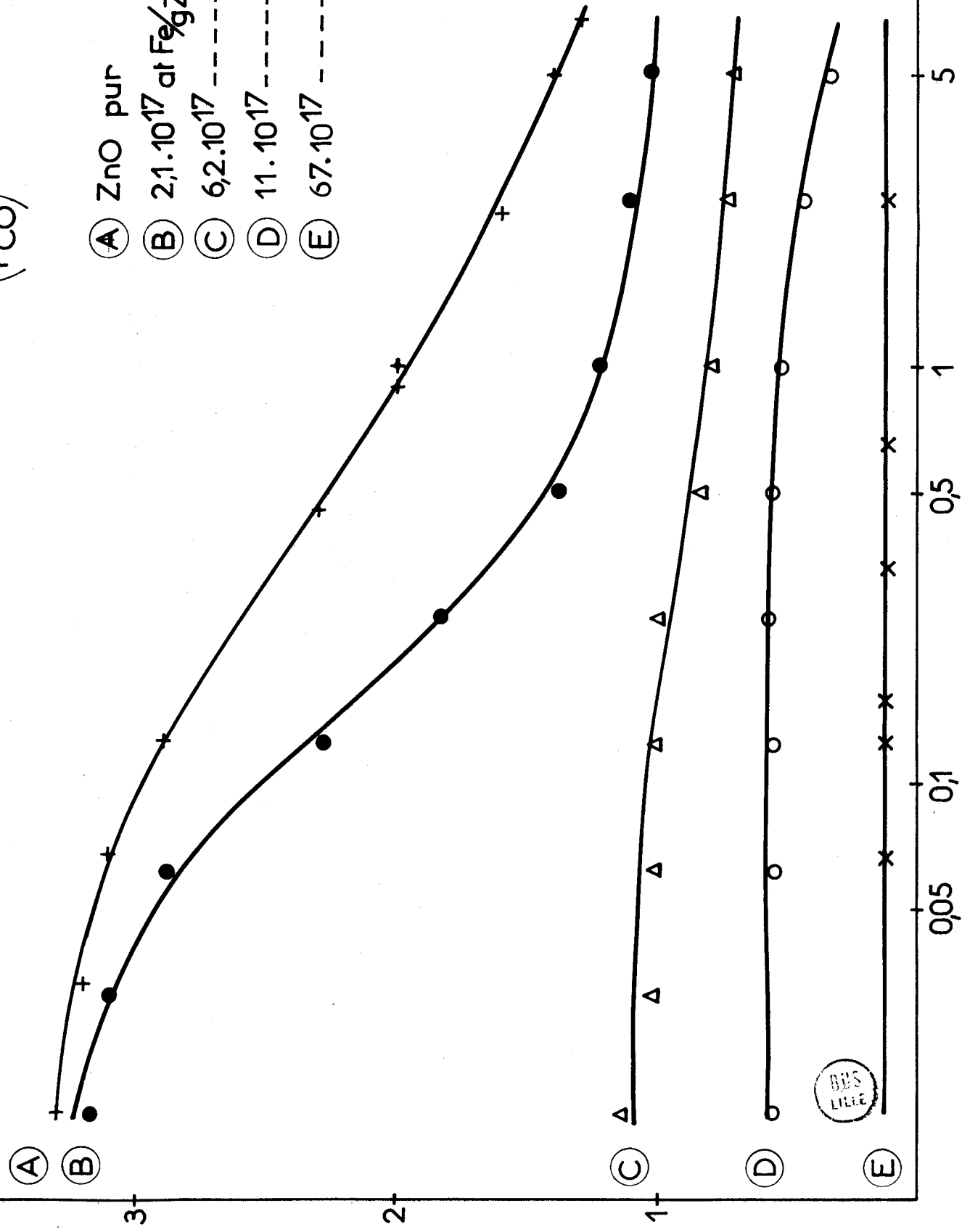
B) MESURES DE GRAVIMETRIE :

La vitesse initiale de coadsorption est déterminée par mesure directe de la pente à l'origine de la courbe de chimisorption. Le tableau I donne, en fonction de la concentration de la solution imprégnante, la teneur en fer fixé à la surface déterminée par absorption atomique, l'aire moyenne occupée, la masse adsorbée à l'équilibre pour $\frac{P_{CO}}{P_{O_2}} = 2$, ainsi que la masse adsorbée et la vitesse mesurée dans

conc. elect. $\times 10^{-17}$

CONCENTRATION ELECTRONIQUE = $f\left(\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}\right)$

- (A) ZnO pur
- (B) $2,1 \cdot 10^{17}$ at Fe/gZnO
- (C) $6,2 \cdot 10^{17}$ -----
- (D) $11 \cdot 10^{17}$ -----
- (E) $67 \cdot 10^{17}$ -----



$\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$ →

TABLEAU I

Concentration solution Atg/l	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-1}$
Teneur en fer exprimée en atFe/gZnO	$0,21 \cdot 10^{18}$	$0,62 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	$6,7 \cdot 10^{18}$	$33 \cdot 10^{18}$
Aire moyenne occupée Å ²	11000	4000	2200	720	360	72
Masse adsorbée µg	400	400	375	450	450	425
Vitesse adsorption CO seul 5,5 torr CO µg.mn ⁻¹			26	90	110	125
Masse adsorbée CO seul µg	faible	faible	85	195	240	250
Masse adsorbée sur ZnO µg	≈ 400	≈ 400	290	255	210	175



le cas de l'adsorption de CO seul. Il faut en effet remarquer qu'une adsorption de CO seul, qui est très faible sur l'oxyde de zinc pur devient importante sur les catalyseurs imprégnés. Nous distinguerons donc deux phénomènes : l'adsorption d'oxyde de carbone et la coadsorption du couple CO-O₂. Si ces phénomènes sont indépendants, la vitesse réelle de coadsorption sera obtenue en retranchant la vitesse d'adsorption de l'oxyde de carbone seul de la vitesse expérimentale. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe qui suit.

Nous traçons donc les courbes :

$$\log v_{\text{coads.}} = \log(v - v_{\text{CO}}) = f(\log P_{\text{CO}}) \text{ à pression d'oxygène constante} \\ \text{(fig. 9,10,11,12)}$$

$$\log v_{\text{coads.}} = \log(v - v_{\text{CO}}) = f(\log P_{\text{O}_2}) \text{ à pression d'oxyde de carbone} \\ \text{constante} \\ \text{(fig. 13,14)}$$

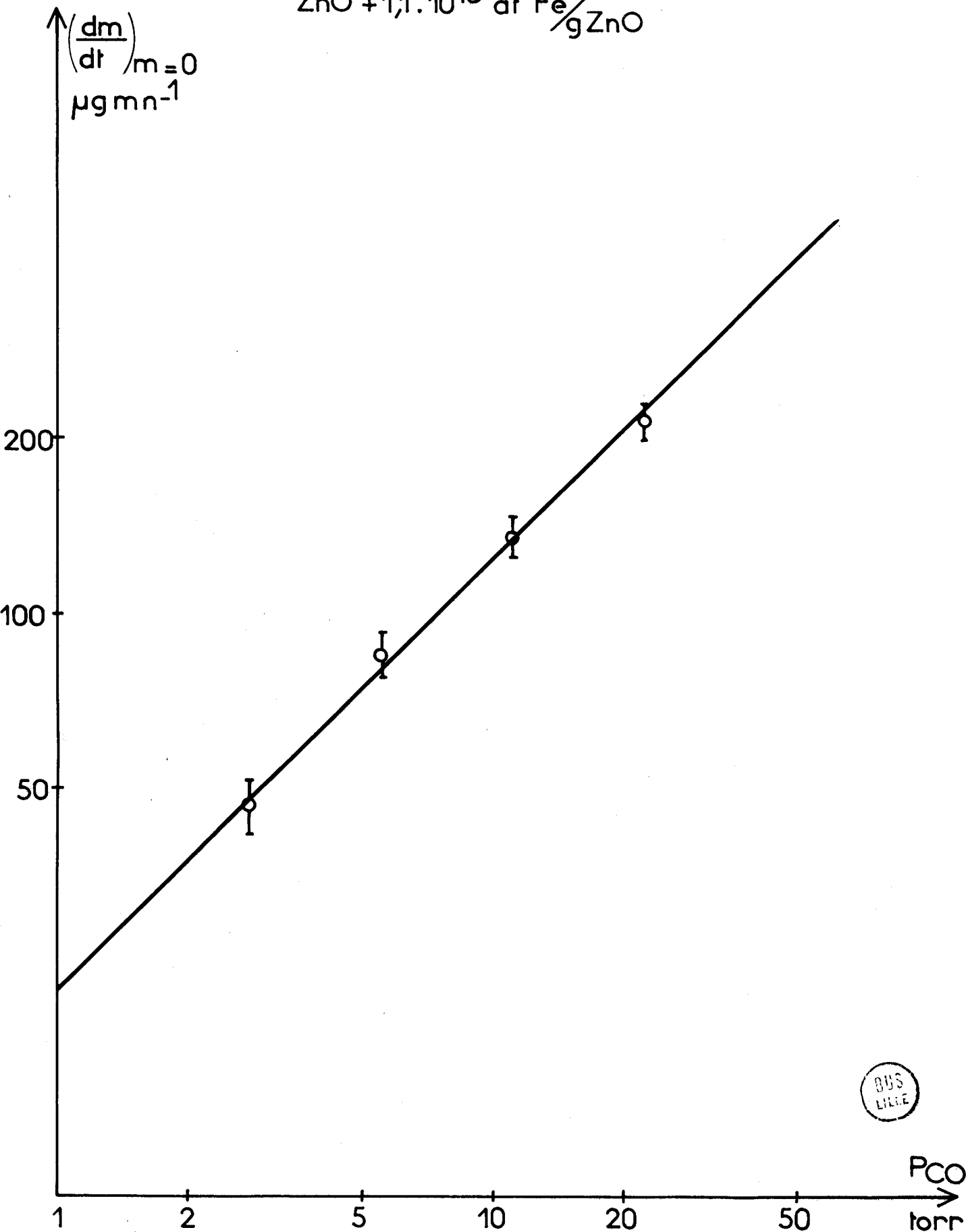
Pour une concentration en fer supérieure à 10¹⁸ at.Fe/g ZnO, nous obtenons un ordre nul par rapport à l'oxygène et un ordre proche de 1 par rapport à l'oxyde de carbone (tableau II). Lorsque la température est inférieure à 250°C, les phénomènes deviennent plus lents et moins reproductibles.

TABLEAU II

Concentration en fer 10 ¹⁸ atFe/gZnO	0	0,21	0,62	1,1	3,3	6,7	33
Ordre par rapport à CO	0,65	0,7	0,7	0,76	0,82	0,86	1
Ordre par rapport à O ₂	0,3	0,32	0,2	0	0	0	0

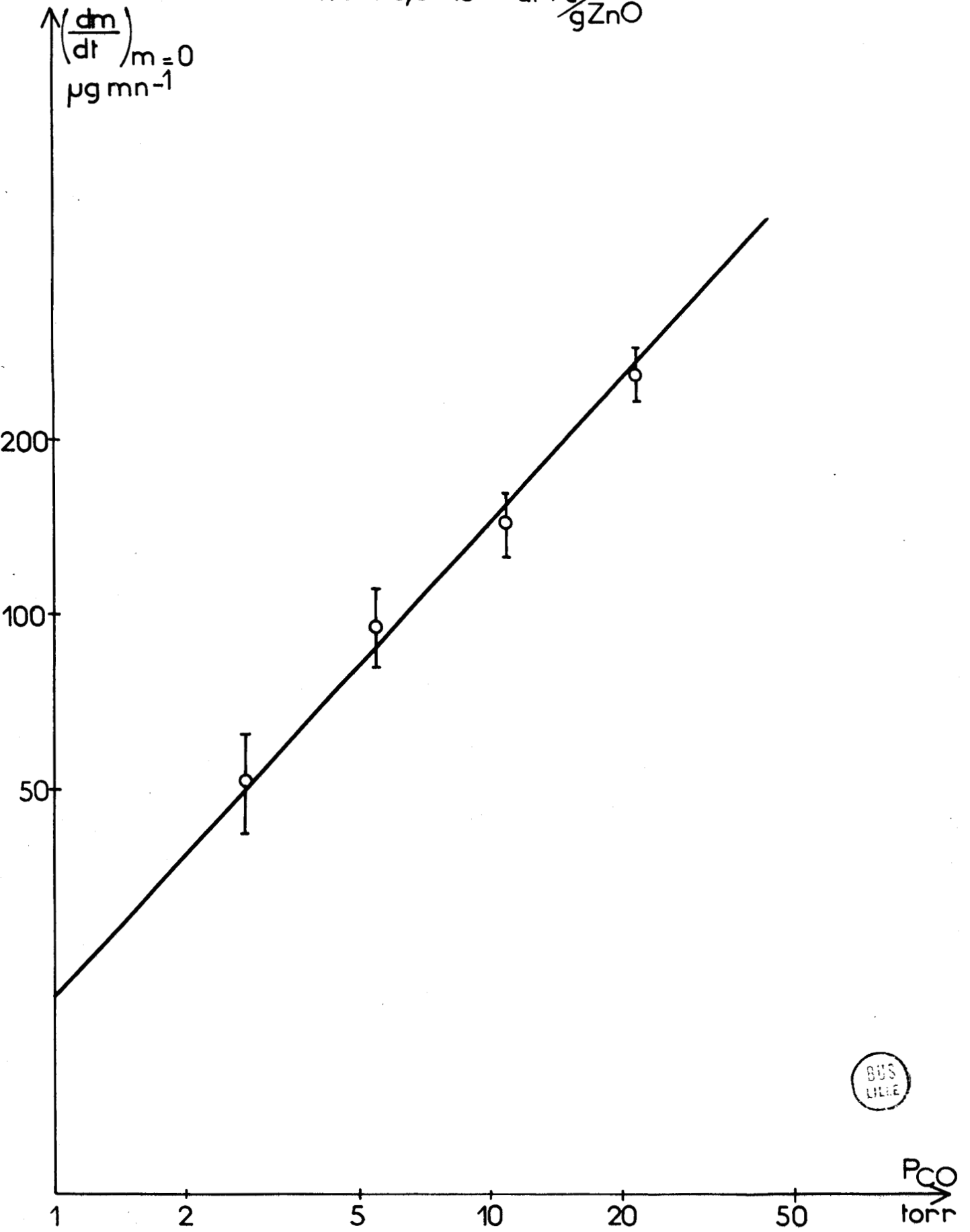
ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnO + $1,1 \cdot 10^{18}$ at Fe/gZnO



ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnO + $3,3 \cdot 10^{18}$ at Fe/gZnO



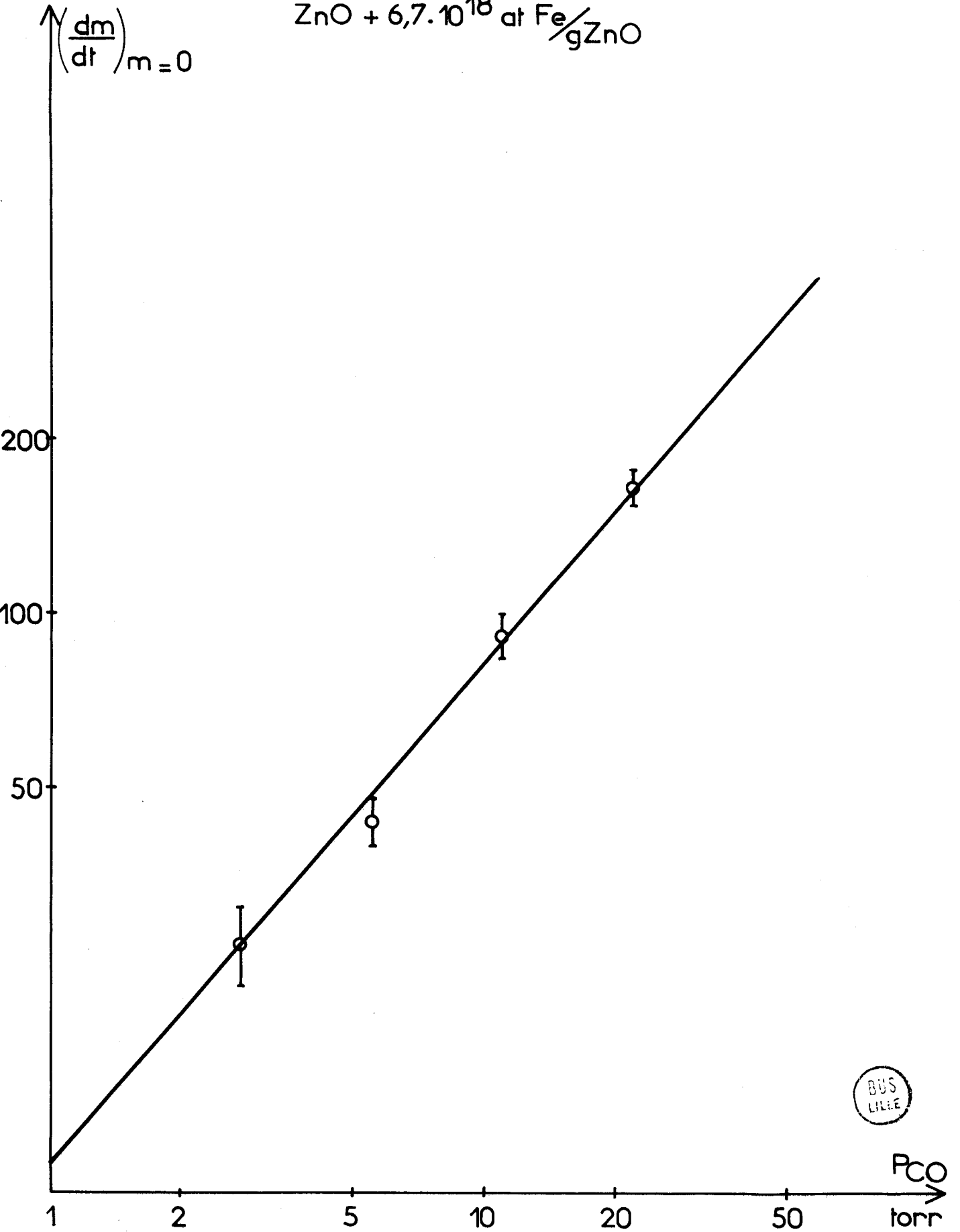
BUS
LILLE

P_{CO}
torr

fig 10

ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnO + $6,7 \cdot 10^{18}$ at Fe/gZnO

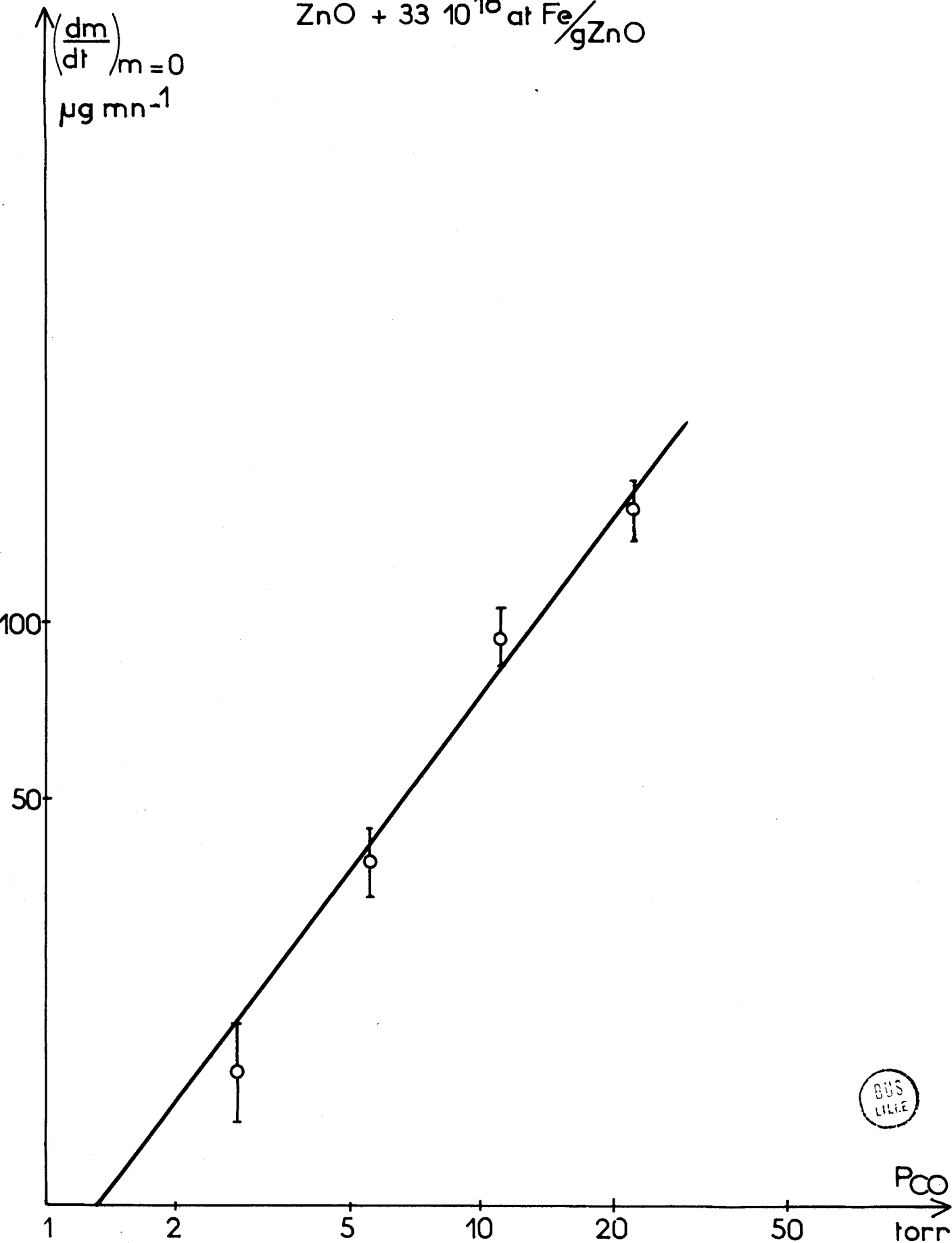
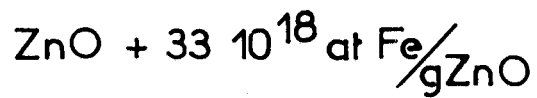


BUS
LILLE

P_{CO}
torr

fig 11

ORDRE PAR RAPPORT à CO



BUS
LILLE

fig12

ORDRE PAR RAPPORT à O₂

P_{CO} = 5,5 torr

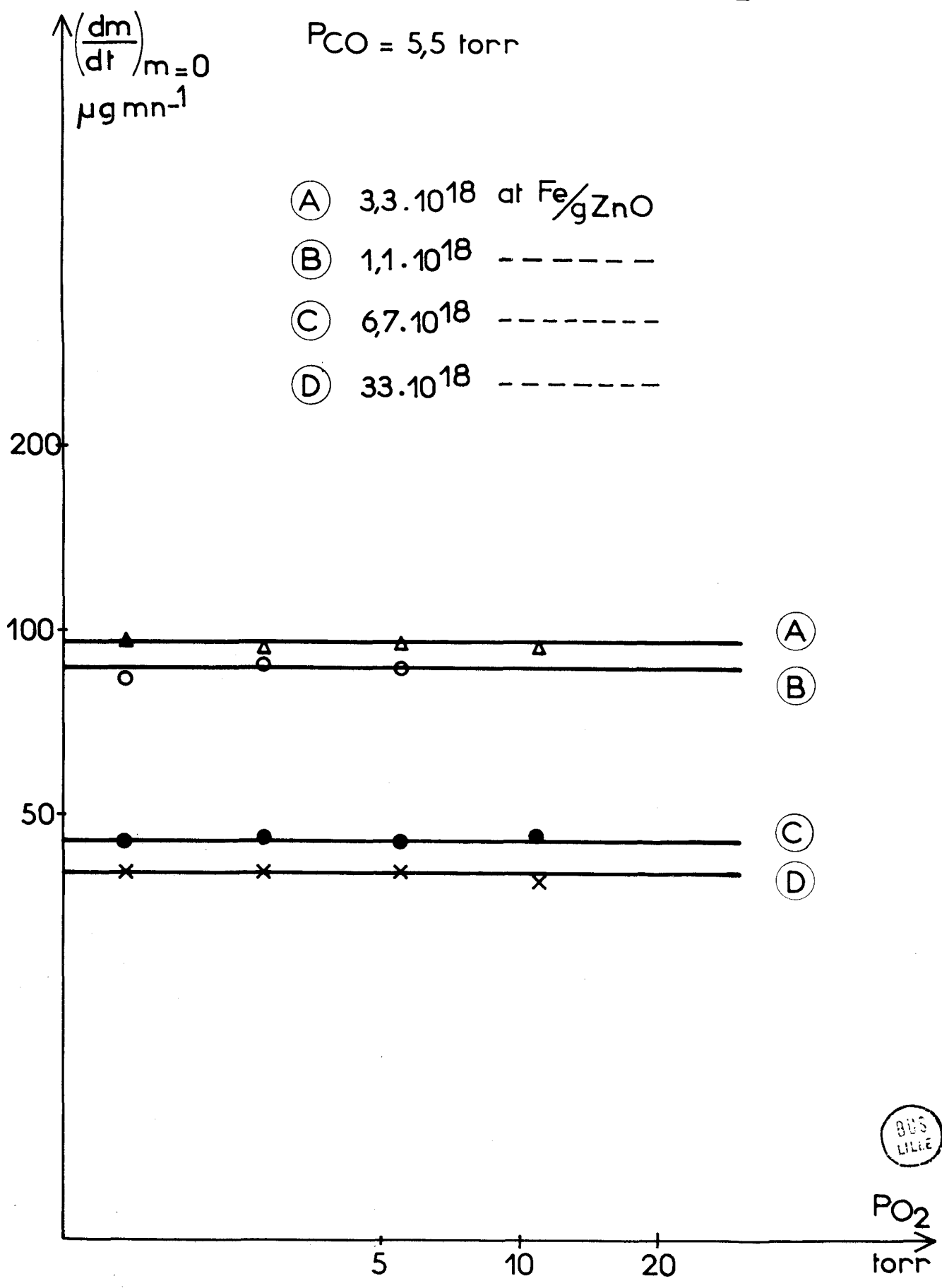


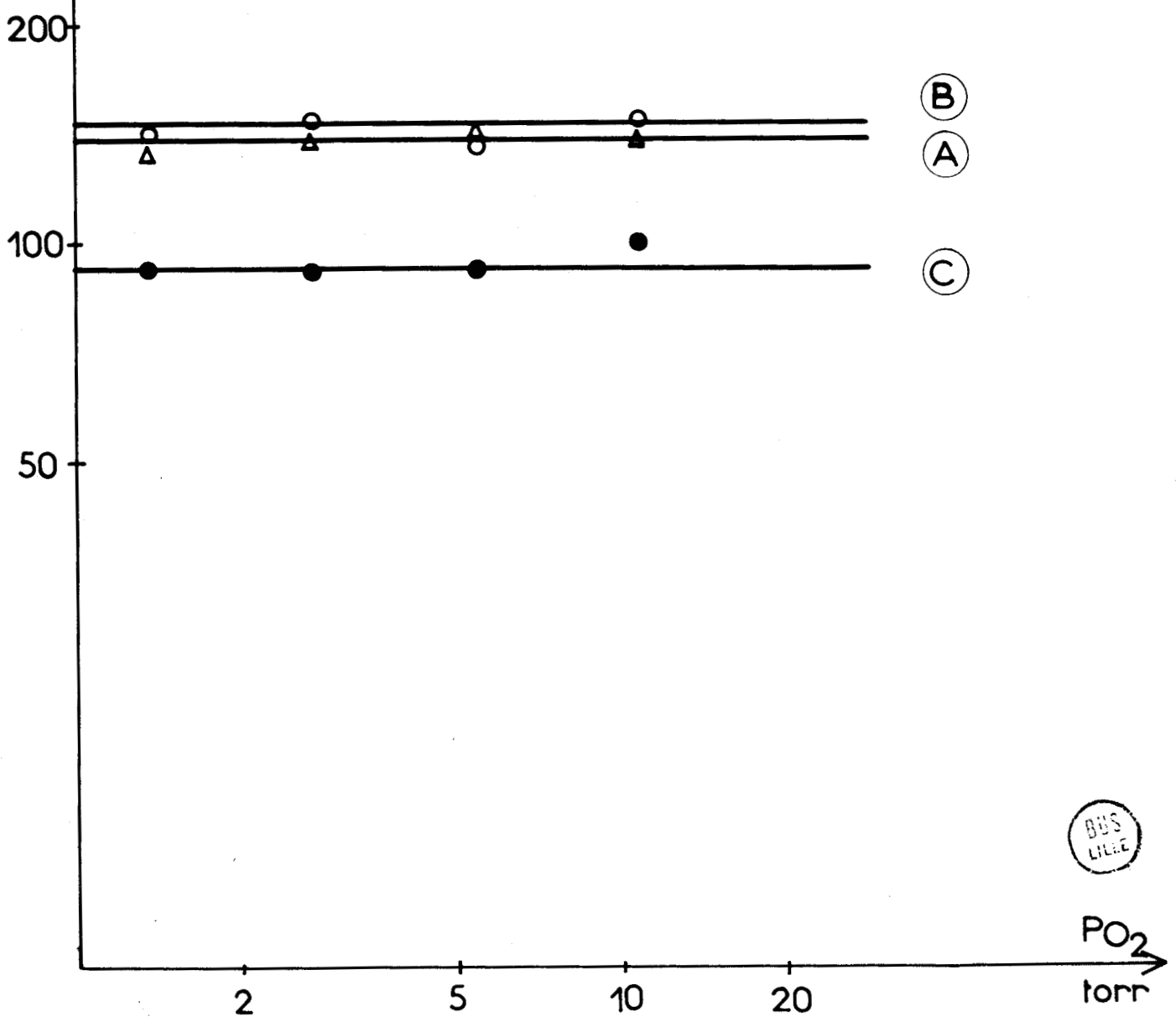
fig 13

ORDRE PAR RAPPORT à O₂

P_{CO} 11 torr

$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{m=0}$
μg mn⁻¹

- (A) 3,3 · 10¹⁸ at Fe/gZnO
- (B) 1,1 · 10¹⁸ -----
- (C) 6,7 · 10¹⁸ -----



PO₂
torr

fig 14

C) EFFET DE CO SEUL :

Afin de préciser le mécanisme d'adsorption de CO seul, nous avons réalisé des adsorptions successives d'oxyde de carbone et d'oxygène en purgeant le circuit sous azote entre chaque expérience.

L'oxyde de zinc pur adsorbe une faible quantité d'oxyde de carbone qui correspond à la quantité nécessaire pour réagir avec l'oxygène préadsorbé en donnant CO_2 . L'adsorption d'oxygène qui a lieu ensuite permet de répéter ces adsorptions successives jusqu'à saturation de la surface (fig. 15).

L'oxyde de zinc imprégné au fer adsorbe une quantité importante d'oxyde de carbone, environ 4 molécules par atome de fer. Lorsqu'on introduit ensuite de l'oxygène, la prise de poids est faible, comme dans le cas de l'oxyde de zinc pur. La totalité du CO adsorbé seul n'avait donc pas réagi uniquement sur l'oxygène préadsorbé sur ZnO, puisque celui-ci ne réadsorbe qu'une quantité d'oxygène beaucoup plus faible, correspondant pratiquement à celle adsorbée avec ZnO pur, compte tenu de la diminution du nombre de sites actifs de ZnO. Si l'on introduit alors un mélange CO-O_2 , on observe une nouvelle prise de poids (fig. 15). Ceci prouverait que l'adsorption de CO seul sur des sites liés au fer et la coadsorption CO-O_2 sont deux phénomènes indépendants. Nous avons en effet vérifié que la somme des vitesses correspondant à l'adsorption de CO seul et à la coadsorption qui a lieu ensuite, est voisine de la vitesse d'une coadsorption unique.

Nous n'avons pas effectué de mesure directe de la vitesse de coadsorption après adsorption de CO seul pour deux raisons : le palier d'adsorption de CO seul est très long à obtenir et d'autre part, il peut se produire une réduction de l'oxyde de zinc en présence de CO seul difficile à contrôler, surtout à haute température.

D) ENCOMBREMENT DES SITES :

Un calcul simple nous permet de déterminer l'aire occupée par une molécule de CO_2 adsorbée sur ZnO pur.

$$\text{Aire occupée} = \frac{m \cdot M \cdot 24 \cdot 10^{20}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot m_o}$$

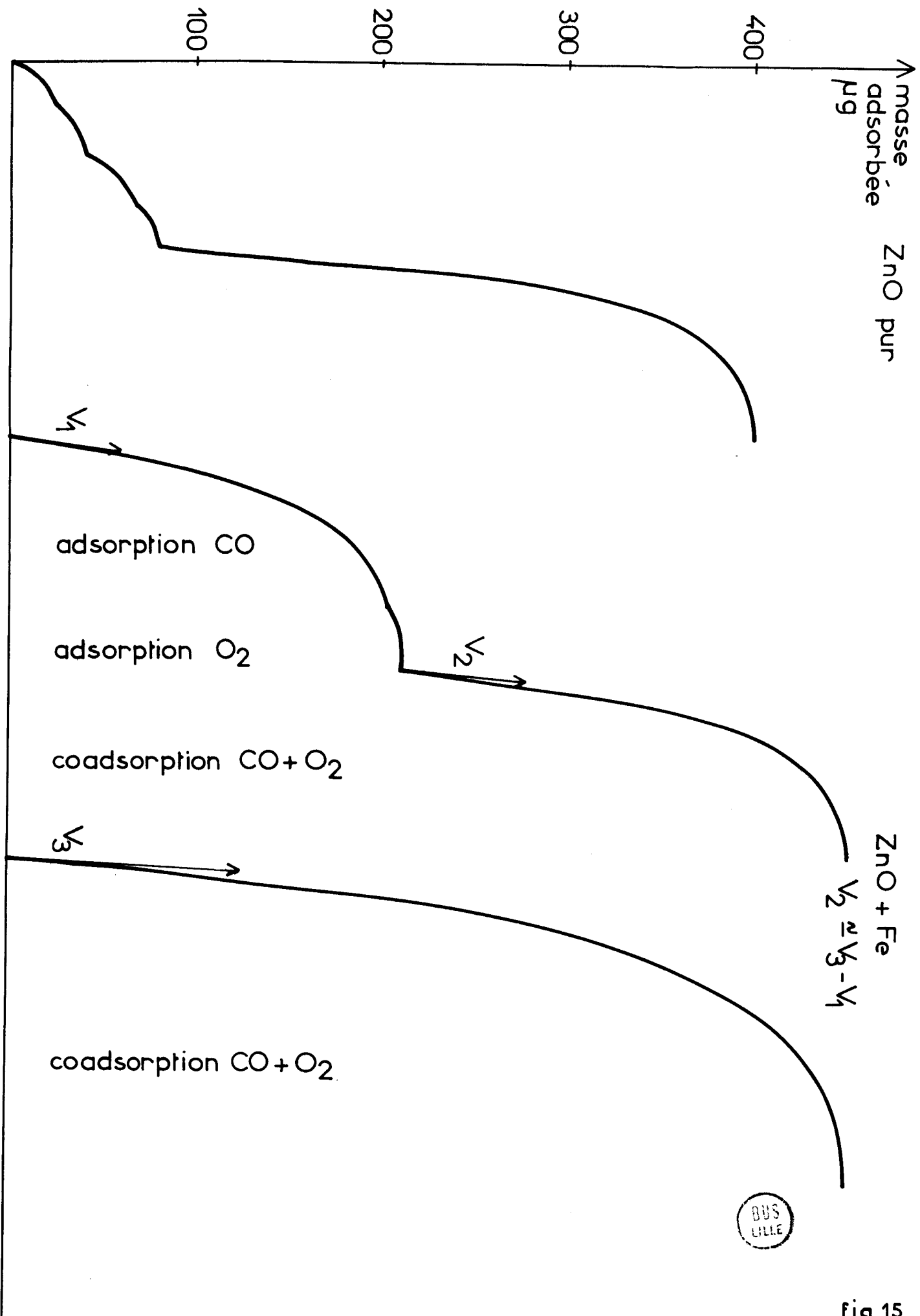


Fig 15

M = masse molaire du CO₂
 m₀ = masse adsorbée à saturation
 m = masse de catalyseur
 aire spécifique du ZnO M = 24 m²/g

Une molécule de CO₂ occupe 130 Å². D'après le tableau I, on constate que l'encombrement de la surface par le fer est faible. Toutefois, lorsque la concentration en fer dépasse 10¹⁸ at. de Fe/gZnO, soit une aire moyenne occupée de 2000 Å², on observe une diminution de la masse de CO₂ coadsorbée et parallèlement une augmentation de la masse de CO seul adsorbée.

II - MÉCANISME PROPOSÉ -

Nous avons montré que le fer entraînait une chimisorption de CO seul, mais que les deux phénomènes, adsorption de CO seul et coadsorption CO-O₂ étaient indépendants. Il est donc raisonnable de continuer à attribuer le phénomène de coadsorption à l'oxyde de zinc et l'adsorption de CO seul au fer. Pour des concentrations de fer à la surface inférieures à 10¹⁸ at.Fe/gZnO, la valeur des ordres est peu modifiée par rapport à celle de ZnO pur. Lorsque la concentration en fer devient supérieure à 10¹⁸ at.Fe/gZnO, le nombre d'électrons libres reste faible et insensible au rapport des pressions partielles P_{O₂} et P_{CO}. De plus, les ordres expérimentaux tendent vers 1 et 0, respectivement par rapport à CO et à O₂. La vitesse de réaction est alors limitée par la vitesse de l'étape donatrice qui devient l'étape déterminante :

$$v = v_D = k_D P_{CO} \{O^-\} \{P^+\}_S$$

La concentration des espèces O⁻ est une constante ainsi que la concentration en trous puisque la hauteur de la barrière de potentiel est surtout fixée par le niveau O/O⁻,

soit
$$v = k P_{CO}$$

ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. L'étape donatrice doit

"rattraper", en quelque sorte, l'étape acceptrice et détermine la vitesse de réaction lorsque l'état stationnaire est atteint. On n'a plus alors qu'une seule étape déterminante : l'étape donatrice.

--ooo0ooo--

CHAPITRE V

—ooo0ooo—

COADSORPTION DU COUPLE CO-O₂ SUR ZnO ADDITIONNÉ DE CHROME :

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

I - RÉSULTATS -

A) MESURES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE :

La concentration électronique est mesurée dans les mêmes conditions que pour l'oxyde de zinc additionné de fer. Elle dépend du rapport $\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$ pour les échantillons contenant moins de $5 \cdot 10^{18}$ at.Cr/gZnO. Quand la teneur en chrome augmente, elle diminue et devient progressivement insensible au rapport $\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$ (fig. 16).

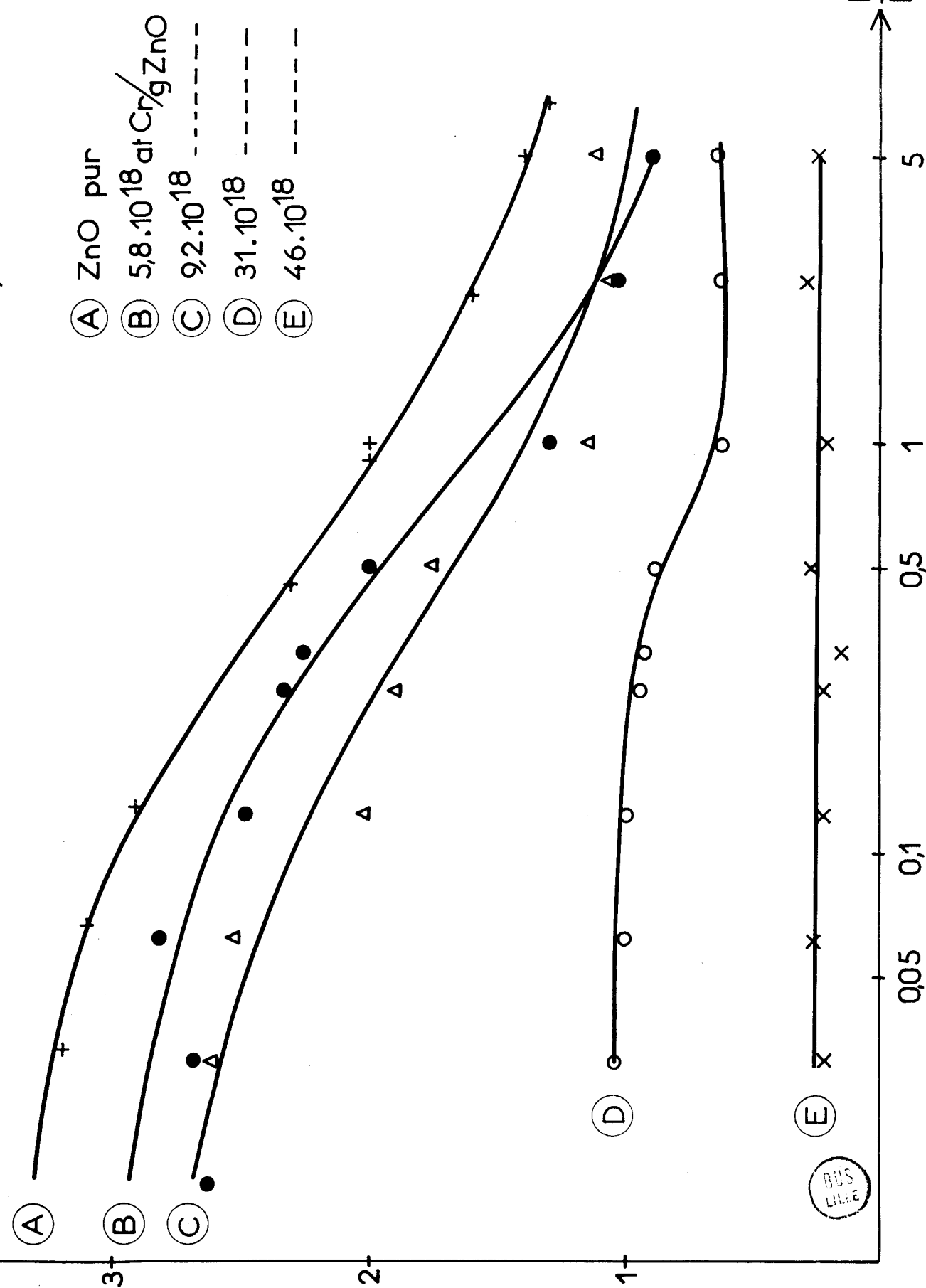
B) GRAVIMETRIE :

Le tableau III donne en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation, les différents résultats expérimentaux. L'adsorption de CO seul est ici comparable à celle observée sur ZnO. Le tracé des courbes $\log v_{\text{coads.}} = f(\log P_{CO})$ et $\log v_{\text{coads.}} = f(\log P_{O_2})$ respectivement à pression d'oxygène et pression d'oxyde de carbone constantes nous conduit à un ordre voisin de 0,55 par rapport à l'oxyde de carbone (fig. 17,18,19,20) et un ordre voisin de 0,15 par rapport à l'oxygène (fig. 21,22,23,24).

Le tableau IV donne les différentes valeurs des ordres.

conc. elect. ($\times 10^{-17}$)

CONCENTRATION ELECTRONIQUE = $f\left(\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}\right)$



BUS
LILLE

TABLEAU III

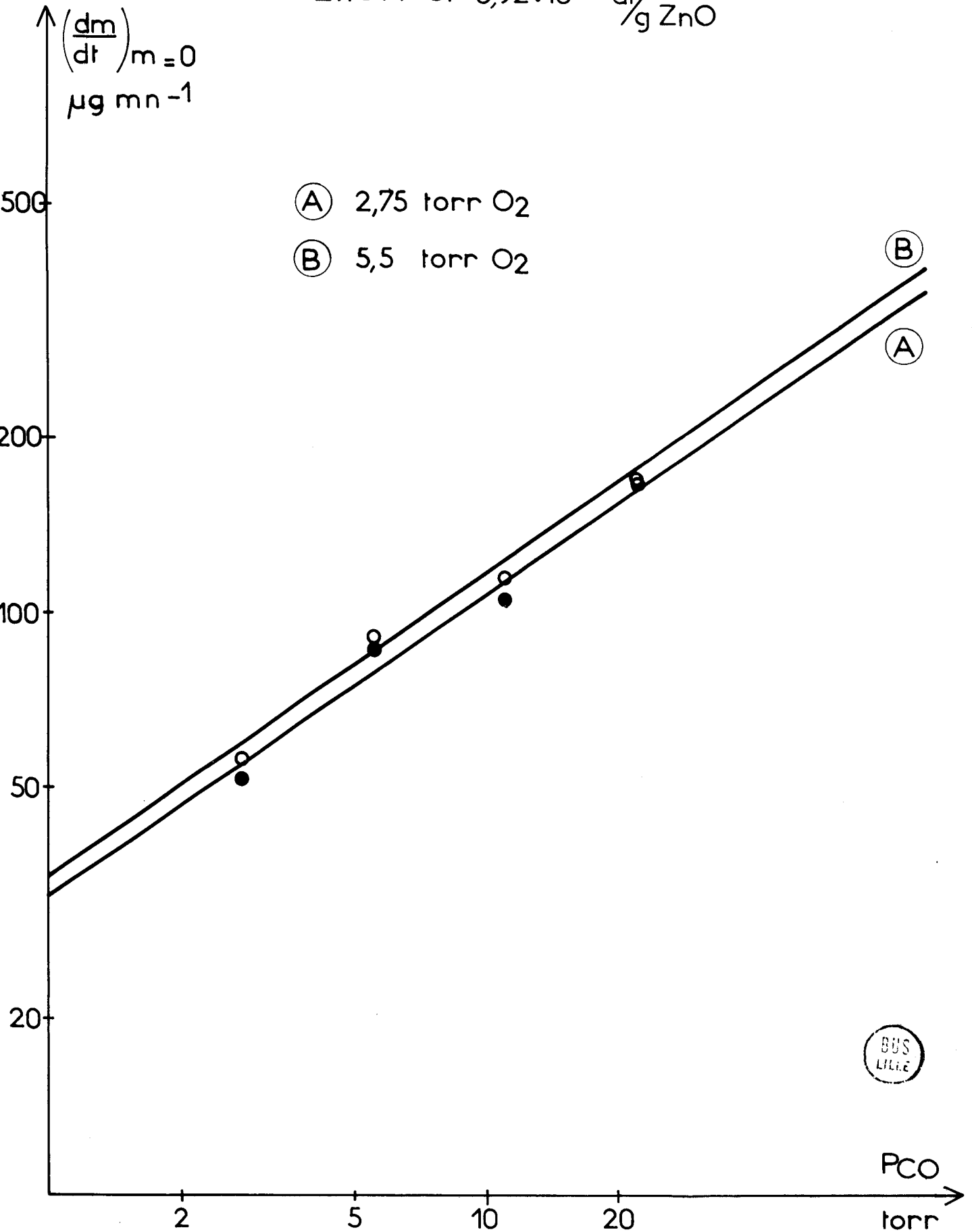
Concentration solution Atg/l	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
Teneur en chrome exprimée en atCr/gZnO	$0,92 \cdot 10^{18}$	$5,8 \cdot 10^{18}$	$9,2 \cdot 10^{18}$	$31 \cdot 10^{18}$	$46 \cdot 10^{18}$
Aire moyenne occupée Å ²	2600	400	260	76	50
Vitesse de coadsorption: 5,5 torr CO 2,75 torr O ₂ μgm ⁻¹	74	68	70	52	20
Masse adsorbée μg	350	350	300	130	60

TABLEAU IV

Concentration en chrome: AtCr/gZnO	0	$0,92 \cdot 10^{18}$	$5,8 \cdot 10^{18}$	$9,2 \cdot 10^{18}$	$31 \cdot 10^{18}$
		Fig.17 & 21	Fig.18 & 22	Fig.19 & 23	Fig.20 & 24
Ordre/CO P _{O₂} = 2,75 torr		0,52	0,62	0,59	0,54
Ordre/CO P _{O₂} = 5,5 torr	0,65	0,52	0,59	0,59	0,52
Ordre /O ₂ P _{CO} = 5,5 torr	0,3	0,18	0,16	0,14	0,16
Ordre/O ₂ P _{CO} = 11 torr	0,31	0,16	0,15	0,17	0,09

ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnOM Cr $0,92 \cdot 10^{18}$ at/g ZnO



BUS
LILLE

P_{CO}

torr

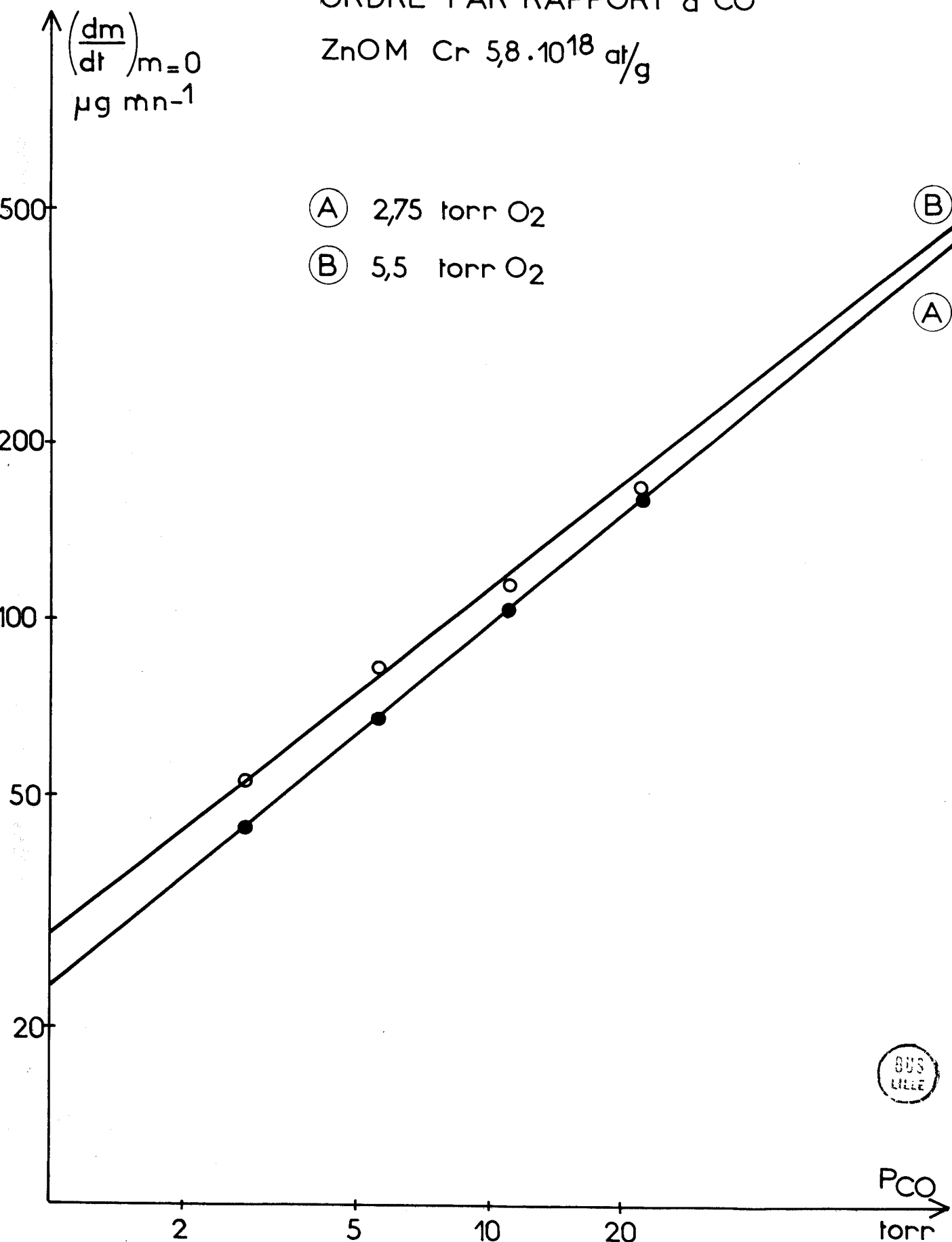
fig 17

ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnOM Cr $5,8 \cdot 10^{18}$ at/g

(A) 2,75 torr O₂

(B) 5,5 torr O₂



P_{CO}
torr

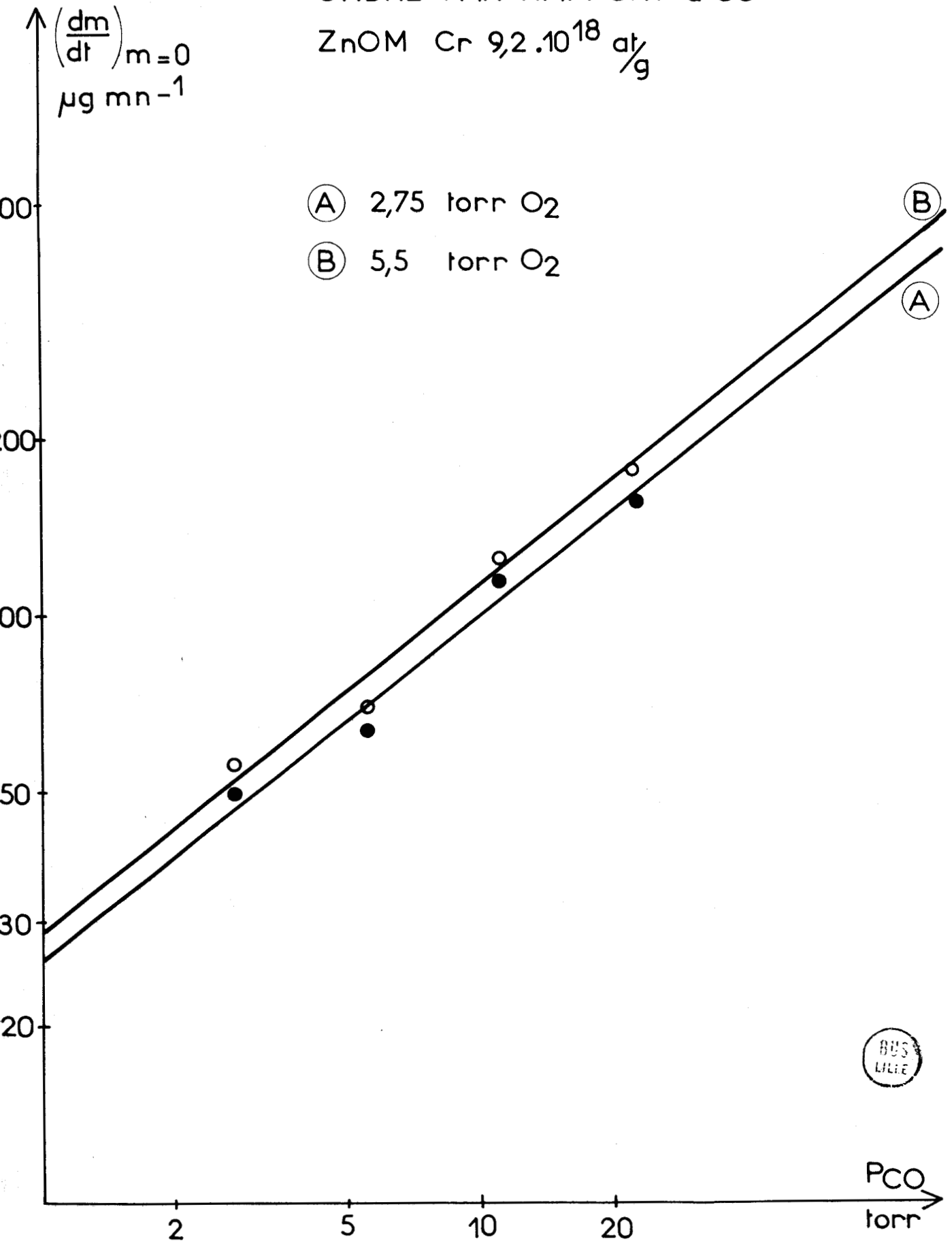
fig18

ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnOM Cr $9,2 \cdot 10^{18}$ at/g

(A) 2,75 torr O₂

(B) 5,5 torr O₂



P_{CO}
torr

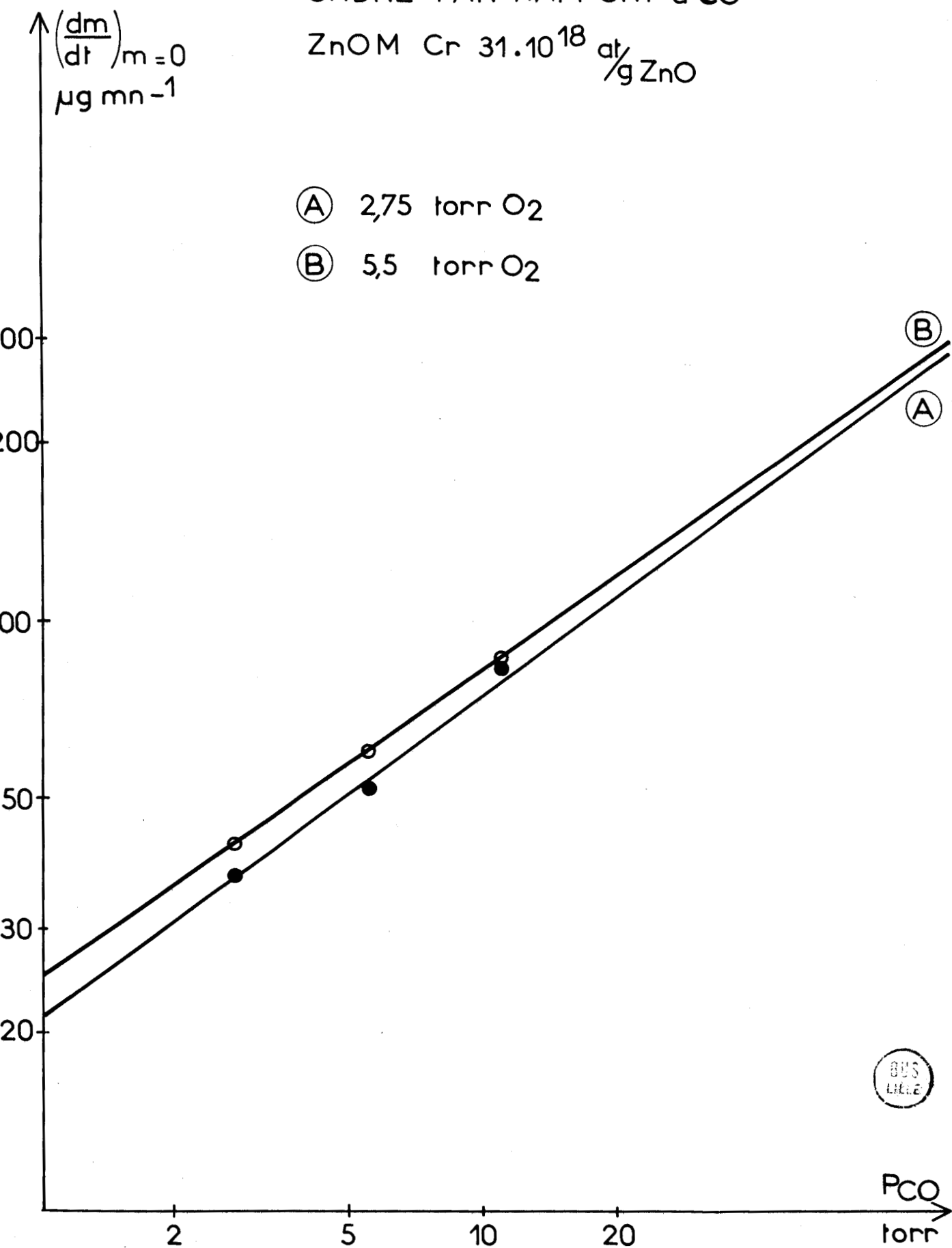
fig 19

ORDRE PAR RAPPORT à CO

ZnO M Cr $31 \cdot 10^{18}$ at/g ZnO

(A) 2,75 torr O₂

(B) 5,5 torr O₂



BUS
LILLE

P_{CO}
torr

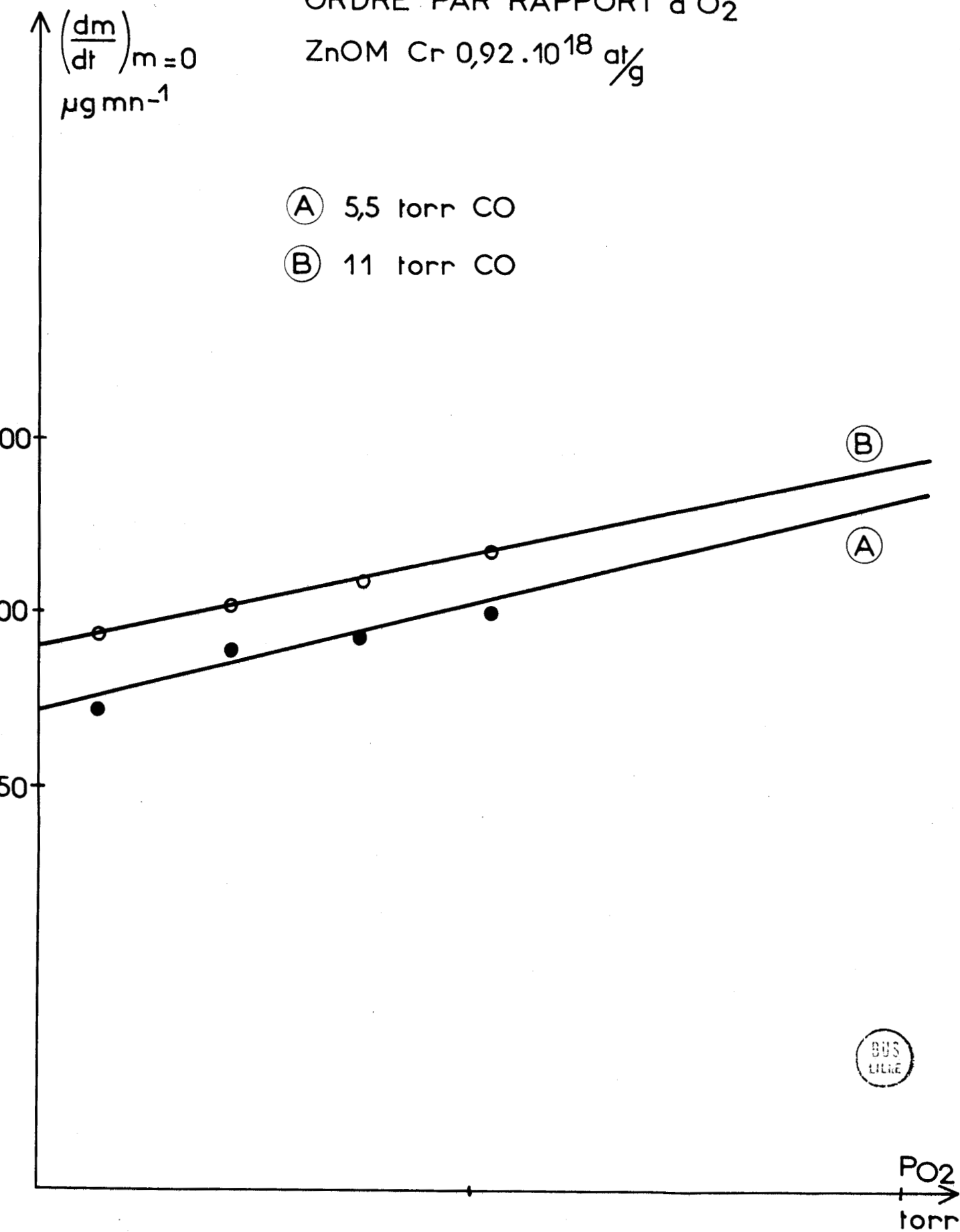
fig 20

ORDRE PAR RAPPORT à O₂

ZnOM Cr 0,92 · 10¹⁸ at/g

Ⓐ 5,5 torr CO

Ⓑ 11 torr CO



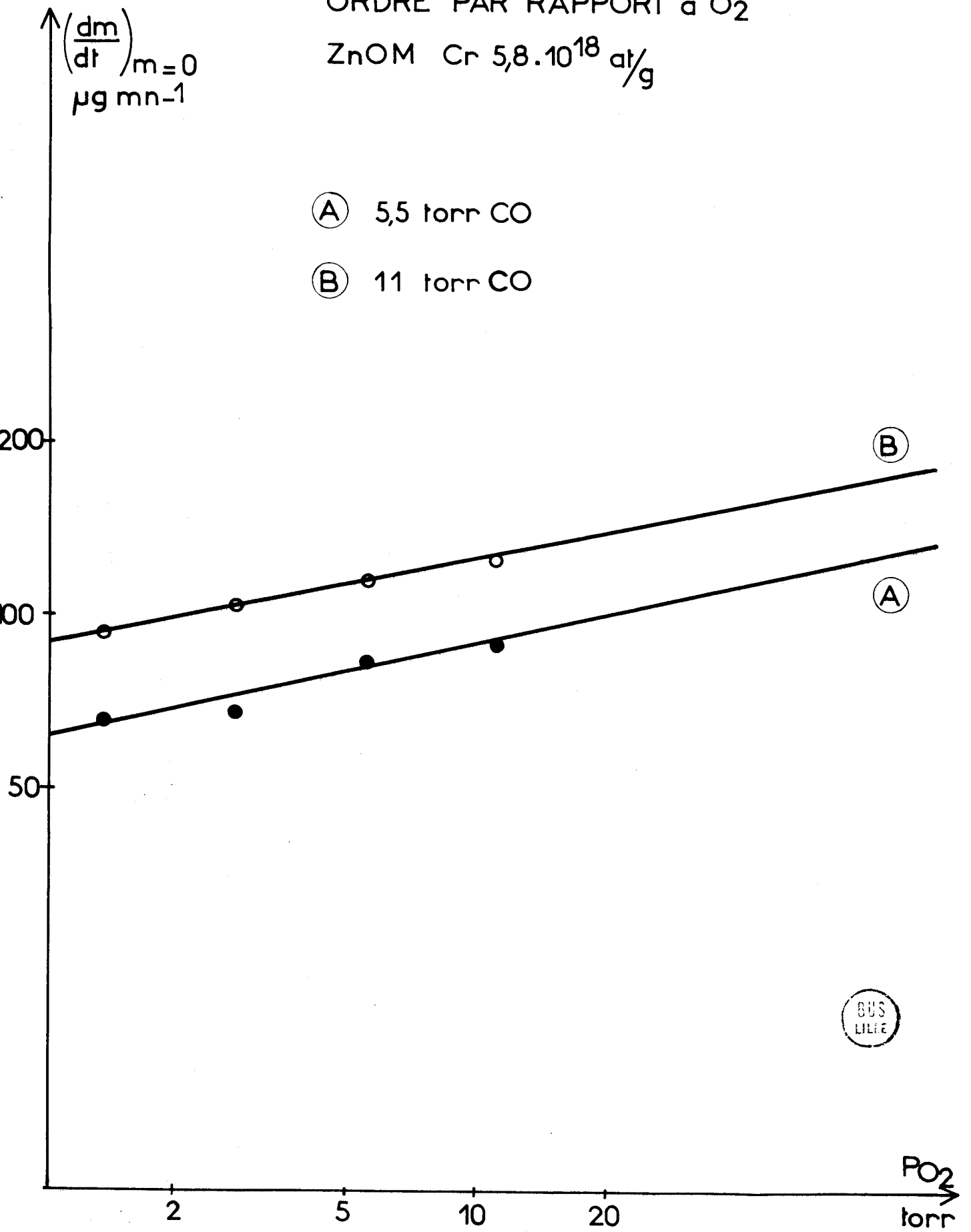
BUS
LIGNE

P_{O₂}
torr

fig 21

ORDRE PAR RAPPORT à O₂
ZnOM Cr 5,8.10¹⁸ at/g

- Ⓐ 5,5 torr CO
- Ⓑ 11 torr CO



BUS
LILLE

P_{O₂}
torr

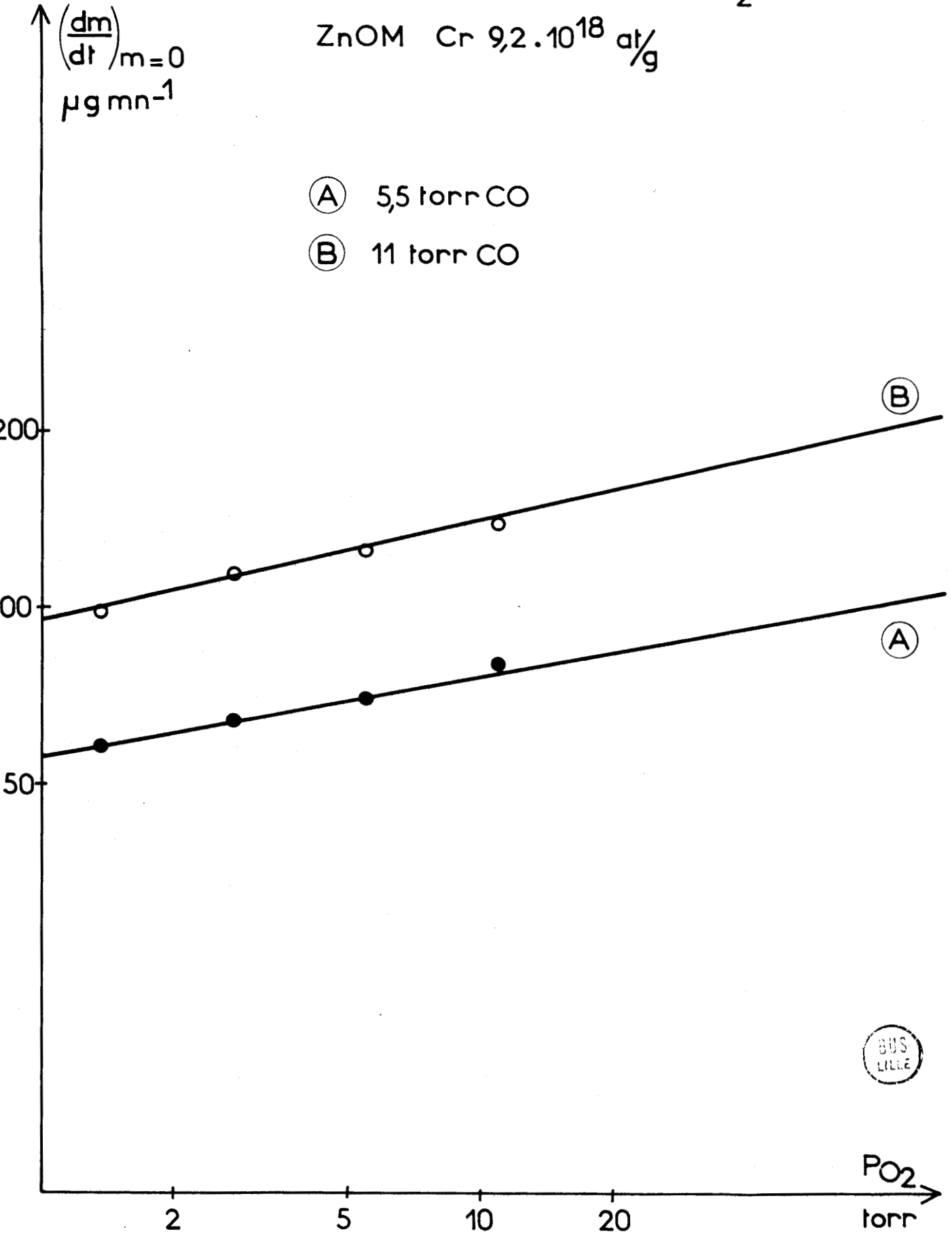
fig 22

ORDRE PAR RAPPORT à O₂

ZnOM Cr 9,2 · 10¹⁸ at/g

Ⓐ 5,5 torr CO

Ⓑ 11 torr CO



BUS
LILLE

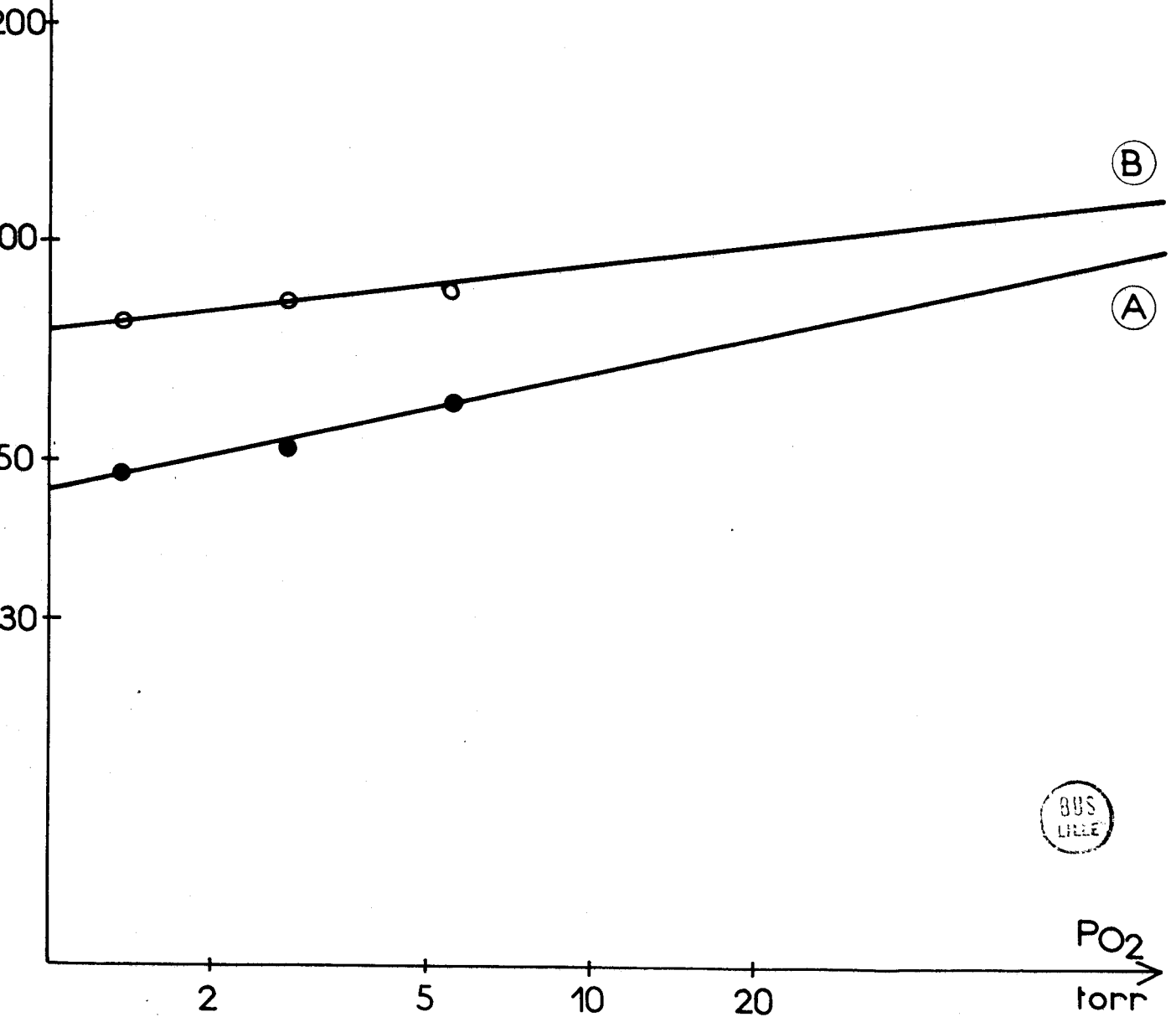
P_{O_2}
torr

fig 23

ORDRE PAR RAPPORT à O₂
ZnOM Cr 31.10¹⁸ at/g

$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{m=0}$
 $\mu\text{g mn}^{-1}$

- Ⓐ 5,5 torr CO
- Ⓑ 11 torr CO



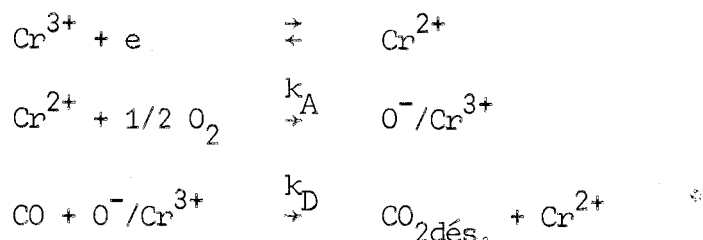
BUS
LILLE

P_{O_2}
torr

fig 24

II - DISCUSSION -

Les résultats de gravimétrie ne peuvent s'interpréter comme dans le cas du fer : la masse de CO₂ adsorbé décroît fortement lorsque la teneur en chrome augmente. Par contre, Morrison et Bonnelle (4) ont constaté une forte augmentation d'activité des catalyseurs au chrome par rapport aux catalyseurs au fer. Nous avons donc vérifié sur nos catalyseurs, à l'aide d'un analyseur IR ONERA, que la pression partielle du CO₂ augmentait notablement à la sortie de la balance (5 torr CO₂ pour un catalyseur au chrome contenant 46.10¹⁸ at.Cr/gZnO, 2,6 torr CO₂ pour un oxyde de zinc pur). Des mesures plus précises nécessiteraient l'usage d'un microréacteur différentiel. Le chrome réagit donc en tant que site actif. Sachant que l'oxyde de zinc fait passer une partie du chrome III à l'état réducteur chrome II, ce qui est en accord avec les mesures de R.P.E. à 20°C, on peut écrire par exemple un mécanisme du type Mars-Van Krevelen :



Dans ce mécanisme, nous supposons que l'oxygène s'adsorbe sur le métal sous forme d'O⁻ dans l'étape acceptrice (11). L'étape donatrice permet l'oxydation de CO en CO₂, tandis que le métal repasse à l'état Cr²⁺.

Comme nous ne pouvons atteindre la vitesse de la réaction gravimétriquement lorsque la teneur en chrome est grande, nous ne pouvons discuter que qualitativement les résultats obtenus dans ce cas : le gaz carbonique se désorbe rapidement ; la vitesse de coadsorption décroît et tend vers zéro lorsque la quantité de chrome augmente.

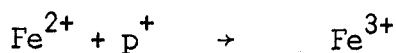
Quand cette quantité est faible, la vitesse est due à la coadsorption sur l'oxyde de zinc. En effet, pour les catalyseurs de faible teneur en chrome, le mécanisme qui rend le mieux compte des phénomènes observés est un mécanisme classique de réaction sur l'oxyde de zinc. En effet, les variations du nombre d'électrons en fonction du rapport $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}$ restent semblables à celles d'un ZnO pur.

Toutefois, il subsiste un écart entre les ordres théoriques (0,33 et 0,66) et les ordres expérimentaux (0,15 et 0,55) difficile à expliquer. L'existence de deux mécanismes simultanés, réaction sur l'oxyde de zinc et réaction sur le chrome, peut rendre compte de la diminution des ordres en supposant que les pressions partielles des réactifs sont diminuées par la diffusion de ceux-ci au niveau du catalyseur, à cause de la rapidité de la réaction sur le chrome. Mais la faible variation des ordres en fonction de la concentration en chrome est alors difficilement explicable. De plus, la pression partielle de gaz carbonique dans la phase gaz n'étant plus négligeable, il peut y avoir adsorption directe de CO_2 .

En étudiant l'effet probable du chrome sur la coadsorption du mélange CO-O_2 à 275°C , nous avons montré que l'étape acceptrice devait être déterminante. Nous n'avons pas observé ce phénomène. En effet, le chrome, comme le fer, utilise une partie des sites actifs de l'oxyde de zinc, mais on constate, aux recouvrements les plus importants, qu'il prend pratiquement tous les électrons de l'oxyde de zinc (fig. 16) et que la masse coadsorbée diminue très fortement. Il est probable que c'est alors le chrome seul qui catalyse la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. L'oxyde de zinc ne joue plus qu'un rôle de support, ce qui confirme les résultats de Morrison et Bonnelle qui ont constaté la similitude de l'activité des catalyseurs chrome sur ZnO , chrome sur alumine ou chrome sur silice.

C O N C L U S I O N

L'étude cinétique de la coadsorption oxyde de carbone-oxygène sur l'oxyde de zinc en présence d'états de surface nous a conduits à deux résultats importants : le fer n'agit pas lui-même comme site actif. Il modifie l'activité de l'oxyde de zinc en augmentant la vitesse acceptrice. La vitesse donatrice détermine alors la vitesse de la coadsorption. Le fer joue le rôle d'un donneur superficiel vis-à-vis de l'accepteur O^-/O_2 . Pour augmenter la vitesse de coadsorption, il faudrait donc augmenter la vitesse donatrice, c'est-à-dire la concentration en trous, soit par irradiation, mais on doit alors envisager un effet de recombinaison du couple Redox qui réagit avec les paires électron-trou suivant :



soit en dopant le réseau du semiconducteur avec des impuretés acceptrices.

Le chrome lui, prend les électrons de l'oxyde de zinc, mais il les utilise en tant que site actif. Quand la teneur en chrome à la surface devient importante, l'oxyde de zinc n'intervient plus catalytiquement. On a le couple Cr^{3+}/Cr^{2+} sur support. Des mesures d'activité en microréacteur nous permettraient de préciser le mécanisme catalytique.

--ooo0ooo--

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

- (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) J.P. BONNELLE, J.M. BALOIS, J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 1972, 6, 1045.
- (3) M. GUELTON, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 1971, 7-8, 1122.
- (4) S.R. MORRISON
J. of Catalysis 1971, 20, 110-119.

S.R. MORRISON et J.P. BONNELLE
J. of Catalysis 1972, 25, 416-425.
- (5) J.P. BEAUFILS, J.P. BONNELLE et B. GRAS
J. Chim. Phys. 1965, 62, 1005.
- (6) J. GRIMBLOT, B. ALLUARD, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. F. 1971, 10, 3463.
- (7) M. GUELTON
Thèse de Troisième Cycle, Lille, 1971.
- (8) J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 1972, 6, 1041.
- (9) J.P. BONNELLE et M. GUELTON
Surf. Sci. 1971, 27, 375-378.

- (10) S.R. MORRISON
Surf. Sci. 1971, 27, 586.
- (11) E.G. DEROUANE et J.C. VEDRINE
Ind. Chim. Belg. 1973, 38, 375.
- (12) H. CHON et J. PAJARES
J. of Catalysis 1969, 14, 257.

--oooOooo--

