

0376
1976
138

N° d'ordre : 362

50376
1976
138

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel GUELTON

Maître Assistant

**TRANSFERTS ELECTRONIQUES ENTRE L'OXYDE DE ZINC
ET LES MOLECULES CHIMISORBEES O₂, H₂O, H₂ ET CO :**

- Etude expérimentale (PPE, RMN, gravimétrie)
- Etude théorique et discussion des mécanismes..



Soutenu le 28 Septembre 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM. J.P. BEAUFILS	Président et Rapporteur
	J.P. BONNELLE	} Rapporteurs
	B. CLAUDEL	
	E. DEROUANE	} Examineurs
	E. CONSTANT	

Rapporteur non présent : M. S. ROY MORRISON

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CÉLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mlle EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M. THERY Pierre	Electronique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNIER Georges	Informatique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A Claudette

A Xavier, A Hélène

A ma mère

A la mémoire de mon père

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Catalyse hétérogène de Monsieur J.P. BEAUFILS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Qu'il veuille bien trouver ici mes sentiments de profonde gratitude pour la direction soutenue et pour les nombreuses et éminentes critiques dont il m'a fait bénéficier.

Je dédie tout particulièrement cette thèse à Monsieur J.P. BONNELLE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Je lui exprime ma plus sincère reconnaissance pour la clairvoyance avec laquelle il m'a toujours guidé, et pour les encouragements amicaux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Monsieur B. CLAUDEL, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de VILLEURBANNE, s'intéresse depuis longtemps à ce travail et a accepté de l'examiner de façon très approfondie. Je l'en remercie sincèrement, et je suis très honoré de sa présence dans ce jury.

C'est également un grand honneur que m'a fait Monsieur E. DEROUANE, Professeur à l'Université de NAMUR, en acceptant de faire partie de ce jury, et je lui adresse mes plus chaleureux remerciements.

Monsieur E. CONSTANT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, a bien voulu examiner ce travail, et se joindre aux membres du jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie enfin tout spécialement le Dr S. Roy MORRISON, du Stanford Research Institute qui s'est beaucoup intéressé à ce travail, et l'a discuté de façon très détaillée.

Je dédie cette thèse à tous mes camarades du laboratoire, et plus particulièrement à Monique RIGOLE, Jean Marc BALOIS, Philippe DESCAMPS et Bernard ALLUARD pour leur contribution à ce travail. J'adresse enfin mes plus vifs remerciements à Melle Noëlla PHILIPPO pour le très grand effort qu'elle a fourni tout au long de la dactylographie, avec un courage et une bonne humeur constants.

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

--0000000--

On admet généralement qu'il est possible de rendre compte des vitesses des réactions catalysées par des solides en s'appuyant sur les mêmes concepts d'étapes élémentaires que pour les réactions en phase homogène, à condition de supposer que des atomes ou groupes d'atomes de la surface du solide participent au mécanisme.

Cependant, il a été montré que, lorsque le solide est un semiconducteur, sa surface est le siège d'effets électrostatiques qu'il faut prendre en considération pour interpréter les phénomènes observés (1).

Il a été vérifié au laboratoire que c'est le cas pour ZnO employé comme catalyseur d'oxydation de l'hydrogène (2). La fixation de l'oxygène et du réducteur à la surface sont alors deux étapes au cours desquelles s'effectue un transfert électronique, du solide vers l'adsorbat et inversement. Les effets électrostatiques consistent donc en l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre la surface et l'intérieur du solide, variable avec les conditions expérimentales, qui agit sur les vitesses des transferts électroniques. Nous rappellerons dans une première partie le mécanisme de réaction qui a été proposé, le mode d'action du potentiel de surface et les arguments expérimentaux qui les justifient.

Ces travaux laissent subsister un certain nombre d'inconnues, en particulier en ce qui concerne :

- la nature des porteurs de charge intervenant dans les réactions,
- leur concentration dans le semiconducteur,

- l'évaluation quantitative de la charge superficielle et du potentiel de surface,
- la nature des espèces superficielles (positives ou négatives), qui se forment à la surface du semiconducteur,
- les populations des différents niveaux de surface correspondants.

Nous nous proposons d'étudier ces différents points, tout en cherchant à établir entre eux des corrélations précises. Ceci est intéressant, non seulement en raison de l'intérêt propre du système choisis mais encore à cause de la connaissance plus approfondie que cela peut apporter du mécanisme proposé précédemment. Nous préciserons également les limites d'application de la théorie électronique dans ce type de réactions catalytiques.

Quelques uns des points énumérés ci-dessus ont déjà fait l'objet d'études importantes : de nombreux auteurs ont étudié la nature et la réactivité des espèces oxygène chimisorbées sur les catalyseurs et il apparaît, dans une mise au point sur ces travaux, que l'espèce oxygène la plus réactive dans les réactions d'oxydation catalytique est vraisemblablement l'espèce O^- (3).

Par ailleurs, des modèles théoriques généraux ont été affinés : Lee (4) suppose par exemple que les deux types de porteurs de charge contenus dans un semiconducteur participent à la réaction (électrons de conduction et trous), et il considère de plus que pendant le régime catalytique dynamique, qui constitue un choix d'étude intéressant (5), le solide n'est plus en équilibre thermodynamique. Il utilise alors la notion de quasi-niveaux de Fermi relatifs aux électrons et aux trous, pendant la réaction catalytique.

Dans notre travail, il nous faudra par conséquent tenir compte de ce genre de considérations et discuter de leur application éventuelle à notre problème. Mais nous ne limiterons pas nos investigations à ces aspects principaux : en particulier, il est notoire que l'introduction d'impuretés dans un semiconducteur peut modifier fortement ses propriétés (6). Ce point, qui peut être essentiel en catalyse, n'est malheureusement pas toujours facile à maîtriser :

c'est en particulier le cas de l'impureté H_2O qui n'est jamais complètement éliminée des solides et des gaz. Les propriétés des semi-conducteurs en présence de très faibles quantités d'eau sont en effet complexes et encore mal comprises (7).

Dans le but de clarifier ce point, nous reprendrons l'étude de la coadsorption de H_2 et O_2 sur ZnO et nous la comparerons à celle de CO et O_2 , dans des conditions expérimentales identiques. Ce travail sera entrepris sous le double aspect : d'une part de l'analyse des transferts électroniques entre la surface et le semiconducteur, en observant les variations du signal de R.P.E. des électrons de conduction de l'oxyde de zinc, d'autre part de l'étude des cinétiques de coadsorption, à l'aide de la gravimétrie. En effet, dans le cas de la coadsorption H_2/O_2 , le recouvrement en eau de la surface varie, et la comparaison avec la coadsorption CO/O_2 doit nous apporter des informations sur le rôle joué par l'eau. Ce point sera discuté en relation avec des mesures complémentaires de R.M.N. large bande relatives aux signaux des protons résiduels contenus dans ZnO .

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE :

(1) à (7) : voir page 18

CHAPITRE I

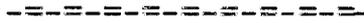


SCHÉMA FORMEL DE LA CATALYSE D'OXYDORÉDUCTION
 PAR UN SEMICONDUCTEUR
 APPLICATION A L'OXYDE DE ZINC

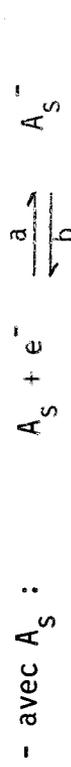
-----00000000-----

I - REACTIONS SUPERFICIELLES SUR LES SEMICONDUCTEURS -

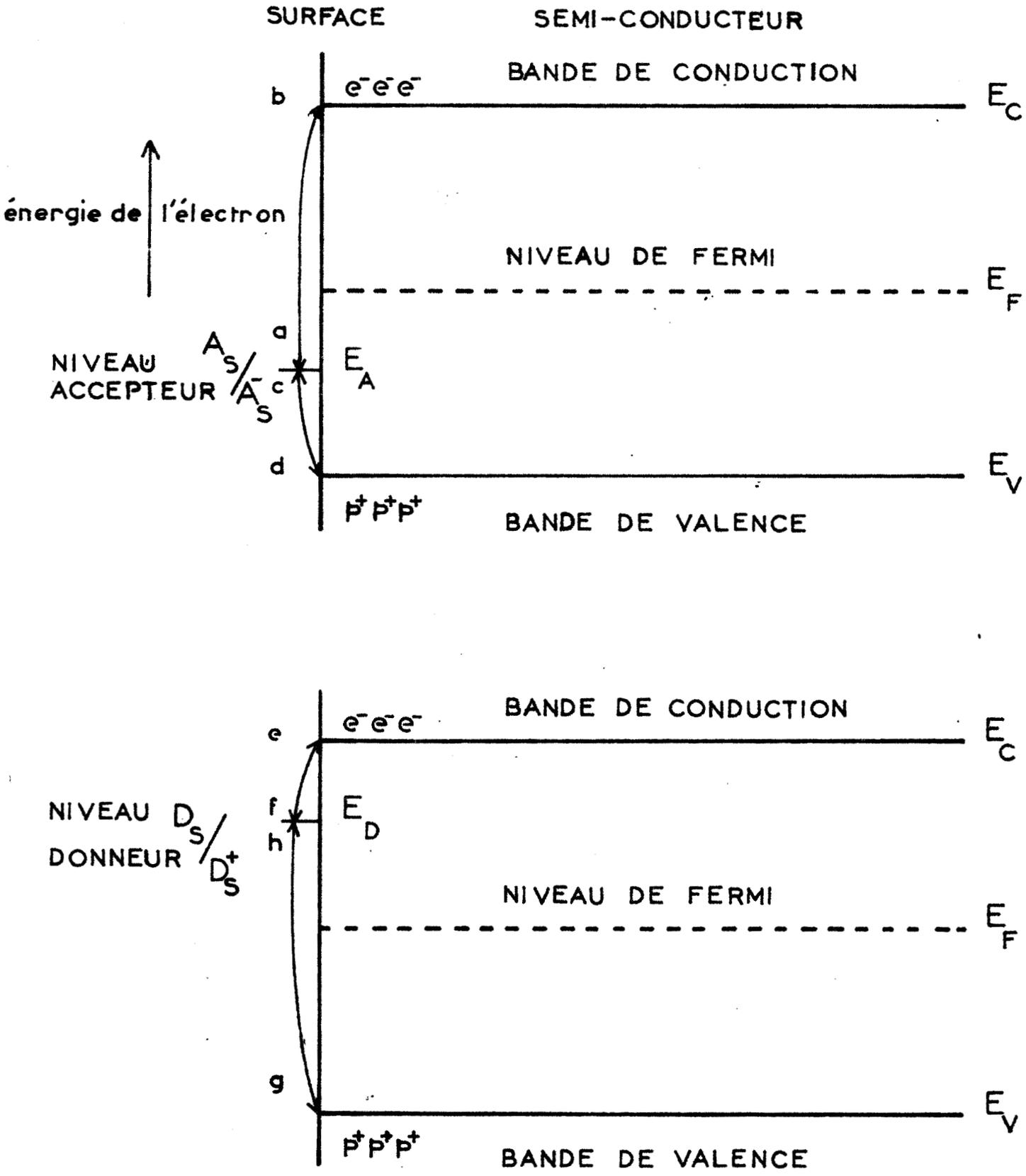
A la surface d'un semiconducteur, des réactions chimiques peuvent se produire lorsque celle-ci est mise en présence de molécules étrangères. Ces réactions peuvent faire intervenir des transferts de charge entre le semiconducteur et les réactifs : c'est la chimisorption ionique. Nous symboliserons par A_s une molécule électronégative adsorbée à la surface du semiconducteur (molécule acceptrice) et nous symboliserons par D_s une molécule adsorbée lorsque celle-ci est électropositive (molécule donatrice).

1° - Transferts de charge :

Nous raisonnerons tout d'abord de manière générale en supposant que les deux types de porteurs participent aux réactions de transferts de charge : d'une part les électrons dans la bande de conduction (e^-), d'autre part les défauts d'électrons dans la bande de valence (trous p^+). Différents cas sont possi-



Ces huit réactions sont schématisées sur la figure 1.



REPRESENTATION DES HUIT CAS POSSIBLES DE TRANSFERTS ELECTRONIQUES ENTRE LE SEMI-CONDUCTEUR ET LES ESPECES SUPERFICIELLES A_S ET D_S



FIG 1

Les réactions a, d, f, g sont exothermiques et sont donc favorisées par rapport aux réactions b, c, e, h qui sont endothermiques et nécessitent par conséquent une énergie d'activation.

A ces réactions, il convient bien entendu d'ajouter la réaction endothermique $\text{rien} \rightarrow \text{e}^- + \text{p}^+$.

Nous pouvons exprimer les vitesses des diverses réactions par les lois de la cinétique classique. Par exemple, pour les réactions a, b, c, d :

$$v_a = k_a (A)_s n_s$$

$$v_b = k_b (A^-)_s$$

$$v_c = k_c (A)_s$$

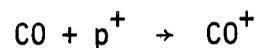
$$v_d = k_d (A^-)_s p_s$$

n_s = concentration en électrons de conduction à la surface du semiconducteur
 p_s = concentration en trous à la surface du semiconducteur.

Dans le cas de ZnO, l'adsorption de l'oxygène correspond à une réaction de type (a), à basse température :



L'adsorption de H_2 ou CO peut être envisagée comme une réaction de type (g), si les trous interviennent :



Notons toutefois que si les trous n'interviennent pas, une étape endothermique de type (e) s'avère indispensable pour former H_2^+ ou CO^+ :



Les conséquences cinétiques de ces équations diffèrent donc selon les cas et elles seront discutées dans la suite de ce chapitre.

2° - Théorie de la barrière de potentiel :

L'existence d'un transfert de charge entre la surface et l'intérieur d'un semiconducteur crée une charge superficielle et la concentration électronique n_s à la surface d'un semiconducteur n'est pas égale à la concentration élec-

tronique n_D à l'intérieur du solide.

En effet, s'il existe une charge superficielle q_s , elle doit être neutralisée par une charge égale à l'intérieur du solide : la charge d'espace. Il s'établit un champ électrique au voisinage de la surface : le potentiel dans le solide n'est plus constant. Cette variation de potentiel, la barrière de potentiel, va se traduire par une courbure des bandes d'énergie du semiconducteur et modifier la concentration des porteurs au voisinage de la surface, créant ainsi la charge d'espace désirée (fig. 2).

Dans un semiconducteur, il y a peu de porteurs de charges disponibles et la densité de charge d'espace sera donc faible. Pour neutraliser la charge superficielle, il faudra donc une charge d'espace pénétrant profondément dans le solide. La barrière de potentiel s'élèvera progressivement et sera d'autant plus haute qu'une épaisseur plus grande du solide y contribue.

La relation entre la charge d'espace de densité $\rho(x)$ et la barrière de potentiel V est l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (1)$$

ϵ est la constante diélectrique du semiconducteur.

Nous développons le calcul dans le cas d'un semiconducteur de type n ayant un comportement extrinsèque (annexe I). La présence d'un niveau de surface accepteur (auquel nous nous limitons ici) induit une charge d'espace d'appauvrissement dans le solide.

Nous pouvons alors écrire, en négligeant la contribution électrostatique des trous qui sont les porteurs de charges minoritaires :

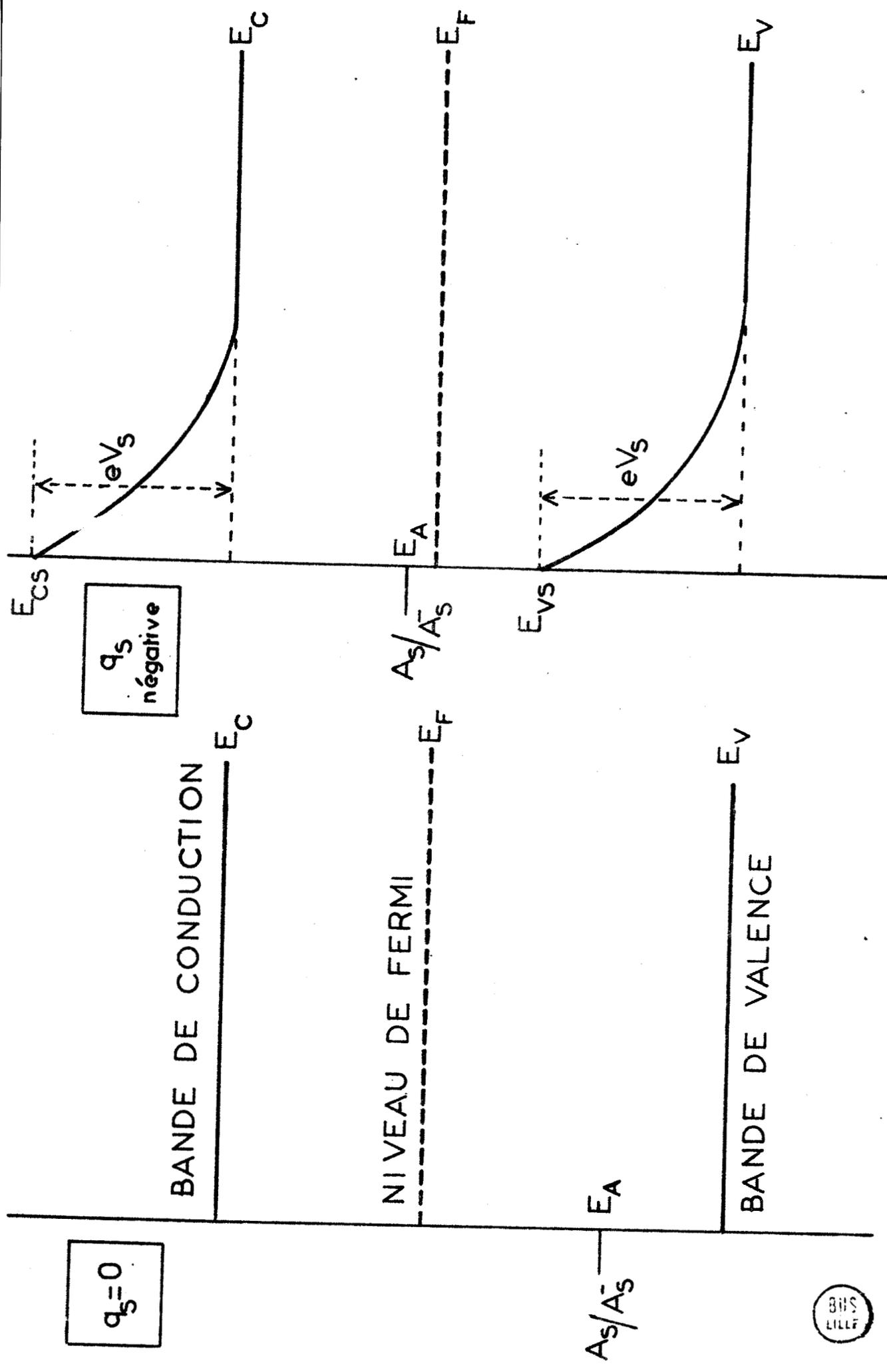
$$\rho(x) = e(N_D - n(x))$$

N_D est la concentration des donneurs existant dans le solide. Ceux-ci sont supposés totalement ionisés.

$n(x)$ est la concentration en électrons libres, variable avec la distance x par rapport à la surface.

e est la charge du proton.

N_D et $n(x)$ sont exprimées en nombre de charges par unité de volume (cm^3) pour un grain de semiconducteur.



COURBURE DES BANDES D'ENERGIE ET VARIATION DES ENERGIES DE SURFACE DANS LE CAS D'UNE CHARGE SUPERFICIELLE NégATIVE



Lorsque $q_s = 0$, la barrière de potentiel est nulle et les bandes d'énergie sont dites "plates" (fig. 2). $\rho(x) = 0$ et $n(x)$ est alors égale à N_D .

Lorsque V n'est pas nulle, les bandes d'énergie sont déplacées de eV et la population $n(x)$ varie. La statistique de Boltzmann s'applique si la concentration des électrons libres n'est pas trop grande :

$$n(x) = N_D \exp(-eV(x)/kT) \quad (2)$$

d'où
$$\rho(x) = eN_D (1 - \exp(-eV(x)/kT))$$

L'intégration de (1) entre l'infini et x nous donne :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{2kTN_D}{\epsilon} (eV/kT + \exp(-eV/kT) - 1) \quad (3)$$

où la constante d'intégration est fixée par la condition $\frac{dV}{dx} \rightarrow 0$ si $x \rightarrow \infty$.

D'autre part, la condition de neutralité électrique de l'ensemble solide/surface s'écrit :

$$eq_s = \int_0^\infty \rho(x) dx = \int_0^\infty -\frac{d^2V}{dx^2} dx = \epsilon \left(\frac{dV}{dx}\right)_s \quad (4)$$

(q_s est exprimée en nombre de charges par unité de surface).

Nous tirons de cet ensemble d'équations :

$$q_s^2 = \frac{2\epsilon kT N_D}{e^2} \left(\frac{eV_s}{kT} + \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) - 1 \right)$$

La formule précédente donne donc la relation entre la charge superficielle et la hauteur de barrière de potentiel à la surface du solide dans le cas que nous avons choisi. Lorsque $\frac{eV_s}{kT}$ devient supérieur à 1, nous pouvons pratiquement commencer à négliger le terme $\exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$ devant 1 et cette expression devient :

$$q_s^2 = \frac{2\epsilon N_D}{e} \left(V_s - \frac{kT}{e} \right) \quad (5)$$

V_s est pris ici avec le même signe que l'énergie et e est la charge du proton.

La relation (5) n'est évidemment plus valable lorsque V_s tend vers zéro : le calcul montre alors que V_s tend vers $\sqrt{\frac{kT}{\epsilon N_D}} q_s$.

3° - Conséquences cinétiques de l'existence de la barrière de potentiel superficielle :

a) Vitesse d'adsorption :

V_s a une incidence directe sur les vitesses des réactions de transferts de charges : une charge superficielle négative, par exemple, s'opposera d'autant plus au transfert d'un nouvel électron vers la surface que V_s sera grand. D'un point de vue quantitatif, l'effet de V_s sur les vitesses des réactions a et f, qui dépendent de n_s , peut s'exprimer en explicitant n_s d'après (2) :

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) \quad (6)$$

$$\text{soit} \quad v_a = k'_a (A)_s \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

$$\text{avec } k'_a = k_a n_b$$

n_b est la concentration des électrons à l'intérieur du solide. Nous avons vu que $n_b = N_D$ dans le cas de donneurs totalement ionisés.

De même, les vitesses des réactions d et g qui dépendent de p_s peuvent être explicitées en tenant compte de la relation analogue pour les trous :

$$p_s = p_b \exp\left(\frac{eV_s}{kT}\right) \quad (7)$$

$$\text{soit} \quad v_d = k'_d (A^-)_s \exp\left(\frac{eV_s}{kT}\right) \quad \text{avec } k'_d = k_d p_b$$

p_b = concentration des trous à l'intérieur du solide

$$n_p p_b = \text{Cte} \quad (8)$$

Plus V_s sera élevée, et plus v_a et v_f seront faibles, tandis que v_d et v_g seront grandes. Par contre, les vitesses des réactions endothermiques b, c, e et h ne dépendent pas de V_s .

On comprend alors que la chimisorption ionique de l'oxygène sur ZnO soit limitée à un faible recouvrement : la vitesse v_a diminue fortement lorsque la concentration superficielle (O_2^-) croît et ceci aboutit rapidement à l'égalité $v_a = v_b$. Il en est de même, mais en sens inverse, pour l'adsorption d'un gaz électropositif : la chimisorption de H_2 ou ∞ sur ZnO est également limitée par l'abaissement de V_s qu'elle provoque (dans ce cas v_g diminue alors que v_h reste constante).

Remarque : De manière générale, la charge superficielle q_s dépend de la population des différents niveaux existant à la surface (A/A^- , D/D^+). La population de chaque niveau est soit déterminée par la cinétique comme ci-dessus, soit par l'équilibre. Dans les deux cas, elle dépend de V_s . Ce point sera développé dans la suite de notre travail lorsque nous nous intéresserons à d'autres niveaux de surface présents sur ZnO (en particulier dans le cas de l'eau adsorbée). Il est néanmoins utile dès maintenant de préciser l'interdépendance des différents paramètres que nous avons évoqués (fig. 3).

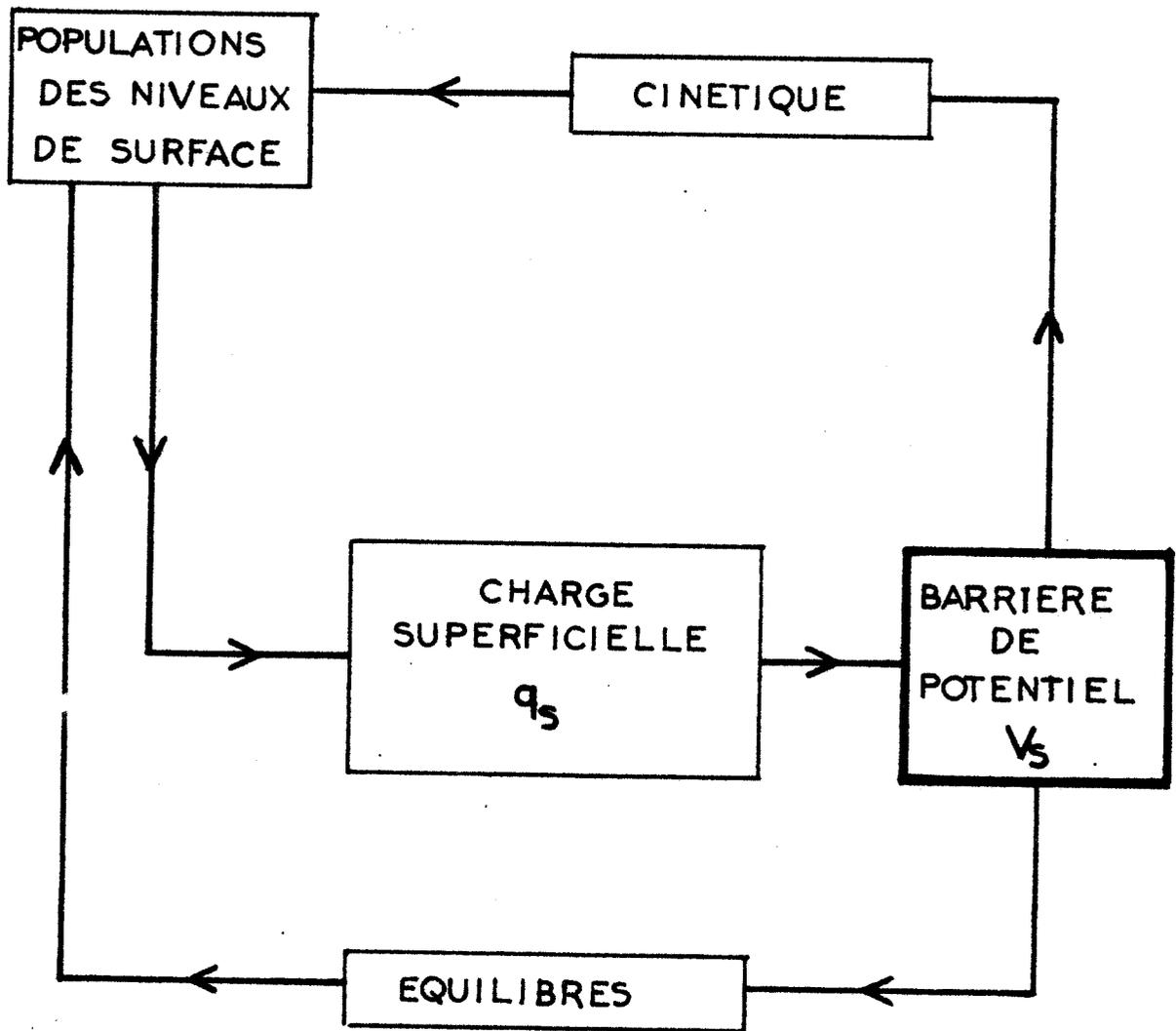
b) Coadsorption :

Dans le cas où le solide est mis en présence simultanément d'un accepteur A et d'un donneur D, les effets de V_s sur les vitesses d'adsorption peuvent se compenser et la chimisorption n'est plus limitée comme précédemment à un faible recouvrement : ce phénomène constitue la coadsorption de A et D.

Lorsque la chimisorption a lieu en régime dynamique, la coadsorption peut s'observer alors jusqu'à ce que l'on atteigne un état stationnaire de recouvrement de la surface par le produit AD_s , résultant de la combinaison de A_s^- et D_s^+ .

La réaction catalytique, à proprement parler, se poursuit par la désorption du produit AD_s .

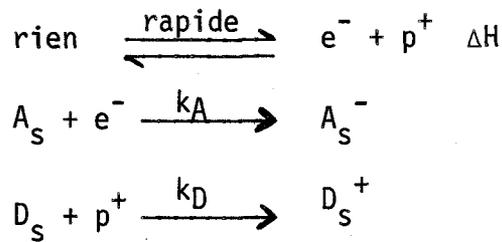
Nous nous limiterons expérimentalement, dans la suite de ce travail, au cas où la vitesse de désorption du produit AD_s est faible devant les vitesses de chimisorption de A et D. Nous ne nous intéresserons par conséquent ici qu'à la théorie de la chimisorption des réactifs A et D.



BUS
LILLE

FIG 3

Si nous éliminons les réactions endothermiques, le mécanisme de transfert de charge se réduit à :



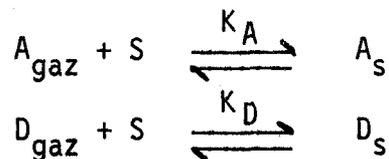
avec $v_A = k'_A(A)_s \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$
 $v_D = k'_D(D)_s \exp\left(+\frac{eV_s}{kT}\right)$

v_A et v_D sont alors couplées par l'intermédiaire de V_s et il s'établit un régime stationnaire de coadsorption dans lequel V_s s'ajuste pour que :

$$v = v_A = v_D = k'_A(A)_s \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) = k'_D(D)_s \exp\left(+\frac{eV_s}{kT}\right) \quad (9)$$

En effet, si v_A se trouve être par exemple initialement plus grande que v_D , on tend vers une accumulation de charges superficielles négatives A_s^- ; cette accumulation se traduit par l'augmentation de V_s , qui a deux effets : d'une part une décroissance de v_A et d'autre part une augmentation de v_D . Ces deux effets tendent à rendre égales les deux vitesses v_A et v_D , car on voit qu'un raisonnement semblable est applicable au cas où v_D est initialement plus grande que v_A .

La relation (9) donne V_s en fonction de (A_s) et (D_s) soit finalement en fonction des pressions partielles P_A et P_D . Par exemple, dans le cas envisagé ici et si nous considérons que les espèces adsorbées A_s et D_s sont en équilibre avec la phase gaz au contact du semiconducteur (réactions rapides) :



S = Site superficiel

Cette relation s'écrit :

$$\exp\left(+\frac{2eV_s}{kT}\right) = \frac{k'_A K_A}{k'_D K_D} \cdot \frac{P_A}{P_D} \quad (9')$$

Nous reportons alors cette expression dans l'égalité $v_A = v_D$, et nous obtenons la loi cinétique.

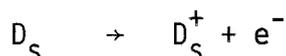
Ce mécanisme, qui paraît général dans le cas où les réactions sur les semiconducteurs font intervenir des transferts de charge entre le solide et la surface, ne repose plus sur le concept classique selon lequel l'étape la plus lente impose sa vitesse à la réaction globale. Les deux étapes, acceptrice et donatrice, sont ici déterminantes, car elles sont couplées par l'intermédiaire de V_s .

Remarque : En réalité, il faut noter que le couplage des deux étapes acceptrice et donatrice n'est pas toujours possible : si l'amplitude de variation de V_s est limitée, cela se traduit par la possibilité d'accumuler des charges superficielles sans faire varier V_s : les effets électrostatiques disparaissent. Dans ce cas, c'est évidemment la plus lente des étapes qui détermine la vitesse de la réaction. Nous citerons par exemple Doerfler et Hauffe, qui ont montré que l'oxydation de CO sur ZnO se produit, lorsque le solide est préalablement réduit à 500°C sous H_2 avec une vitesse de réaction d'ordre 1 par rapport à O_2 et d'ordre 0 par rapport à CO (8), ce qui signifie bien que seule la vitesse acceptrice est déterminante dans ce cas. Ceci peut se comprendre, car dans ces conditions de prétraitement, la concentration des donneurs Zn_i est grande et le semiconducteur est vraisemblablement dégénéré (Annexe I). Les variations possibles de V_s sont alors beaucoup plus faibles. Nous pouvons encore citer, dans un même ordre d'idées, le cas de l'adjonction à ZnO d'états de surface susceptibles d'empêcher V_s de varier (9). Cette tentative de modification du solide sera abordée dans le chapitre VIII.

4° - Mécanisme de coadsorption :

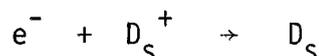
Lorsque le couplage par V_s existe, la condition (9) s'applique. La forme de la relation qui définit la hauteur de la barrière de potentiel dépend du choix des réactions de transferts de charge et des expressions de $(A)_s$ et $(D)_s$. Pour établir la relation (9), nous avons choisi arbitrairement un mécanisme dans lequel interviennent les deux types de porteurs de charge (électrons et trous). Mais nous avons vu que de nombreux autres choix sont possibles. En

particulier, dans le cas d'un semiconducteur de type n, ce genre de mécanisme n'apparaît pas comme le plus probable : les trous sont ici les porteurs minoritaires et la réaction (g) peut être très lente à cause de la faible valeur de p_s . La formation d'espèces superficielles positives, qui est souvent invoquée dans la réaction d'oxydation de CO, doit, si elle est effective, se dérouler alors suivant la réaction (e) :

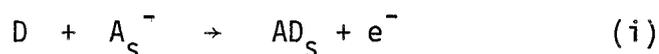


Cette réaction est assez couramment admise dans le cas de la chimisorption de CO ou H₂ sur les semiconducteurs (10).

Cependant, si la formation d'espèces superficielles oxygène négatives O₂⁻ et O⁻ est prouvée depuis longtemps sur ZnO (11), des doutes subsistent en ce qui concerne les espèces ioniques positives H₂⁺, H⁺ ou CO⁺ : la grande concentration en électrons de conduction dans le semiconducteur peut favoriser la réaction dans l'autre sens (réaction f), car le niveau de Fermi E_F n'est pas très éloigné du bas de la bande de conduction :



et l'on conçoit que l'espèce D_s⁺ peut être pratiquement inexistante à la surface du semiconducteur. Dans ce cas, on peut envisager, comme Chon et Prater qui ont étudié eux aussi l'oxydation catalytique de CO sur ZnO (12), une réaction où le donneur D réagit directement avec l'espèce superficielle A_s⁻, (mécanisme de type Rideal) :



Dans ce cas, la vitesse de l'étape donatrice ne s'exprime plus comme précédemment et le couplage par V_s se réduit ici à l'application du théorème de l'état stationnaire à l'espèce A_s⁻.

Ce mécanisme pose de plus le problème de la réactivité des espèces superficielles A_s⁻. Si plusieurs espèces négatives peuvent exister à la surface du semiconducteur, ce qui est le cas pour l'oxygène (O₂⁻, O⁻, O²⁻), les études doivent apporter des informations sur les réactivités relatives de ces espèces vis-à-vis du réducteur D.

Dans le cas de ZnO, les deux types de mécanismes (e) et (i) apparaissent donc comme les principaux envisageables. Toutefois, l'extrême réactivité

destrous peut compenser leur faible concentration et il sera nécessaire de prendre en considération cette éventualité.

En résumé, les principales questions que nous posons sont :

- Tous les transferts électroniques sont-ils gouvernés par la barrière de potentiel ?
- Y-a-t-il intervention uniquement des porteurs majoritaires ou des deux types de porteurs ? Quel est leur nombre ?
- Le mécanisme de coadsorption est-il du type Langmuir-Hinshelwood, qui aboutit à la recombinaison rapide des deux espèces superficielles chargées : $A^- + D^+ \rightarrow AD_s$ ou du type Rideal qui s'écrit : $D + A^- \rightarrow AD_s + e^-$?
- Quelle est la nature des espèces superficielles réactives ?

Enfin, le rôle des sites d'adsorption doit être précisé dans chacune des étapes du mécanisme. Le nombre de sites vacants susceptibles de participer à la réaction variera avec le taux de recouvrement et par suite le potentiel de surface et la vitesse de coadsorption varieront avec le taux de recouvrement suivant les lois dont le mécanisme retenu doit rendre compte.

5° - Conditions hors d'équilibre thermodynamique :

L'hypothèse de l'intervention des porteurs minoritaires n'est pas nouvelle. Ce type de mécanisme a déjà été envisagé, surtout d'un point de vue théorique, par Lee (4) qui considère que le semiconducteur est placé dans des conditions hors d'équilibre thermodynamique par la perturbation créée par les réactions superficielles.

Les concentrations en électrons et en trous ne restent donc pas égales à leurs valeurs thermodynamiques, mais nous supposerons néanmoins que l'équilibre est établi entre la surface et l'intérieur du solide : la surface n'est pas considérée comme isolée, car c'est elle qui déséquilibre l'ensemble du semiconducteur. Nous représenterons par n_s^* et p_s^* les concentrations des porteurs de charge à la surface du semiconducteur dans les conditions hors d'équilibre. Le fait que n_s^* et p_s^* soient différentes des valeurs à l'équilibre, se traduit mathématiquement par l'introduction de quasi-niveaux de Fermi distincts, relatifs aux électrons de conduction et aux trous (7).

On a alors dans le cas du mécanisme formel précédent :

$$v_A = k_A (A)_s^* n_s^* \quad v_D = k_D (D)_s^* p_s^*$$

avec

$$n_s^* = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{F_n}^* + eV_s}{kT}\right)$$

$$p_s^* = N_V \exp\left(-\frac{E_{F_p}^* - E_V - eV_s}{kT}\right)$$

(10)

$E_{F_n}^*$ = quasi-niveau de Fermi relatif aux électrons de conduction.

$E_{F_p}^*$ = quasi-niveau de Fermi relatif aux trous.

N_C = densité d'états dans le bas de la bande de conduction

N_V = densité d'états dans le haut de la bande de valence

Remarque : A l'équilibre thermodynamique, on a simplement $E_{F_n}^* = E_{F_p}^* = E_F$ et l'on retrouve les équations précédentes.

Les équations (10) peuvent encore s'écrire :

$$n_s^* p_s^* = N_C N_V \exp\left(\frac{E_{F_n}^* - E_{F_p}^* - E_g}{kT}\right)$$

soit en utilisant la notation définie dans l'annexe I :

$$n_s^* p_s^* = n_i^{*2} \exp\left(\frac{E_{F_n}^* - E_{F_p}^*}{kT}\right) = n_i^{*2}$$

et on tire de la condition $v_A = v_D$:

$$n_s^{*2} = \frac{k_D}{k_A} \frac{(D)_s^*}{(A)_s^*} n_i^{*2}$$

En reportant dans l'expression de v_A , on aboutit alors à :

$$v = (k_A k_D)^{1/2} n_i \exp\left(\frac{E_{F_n}^* - E_{F_p}^* - E_g}{2 kT}\right) (D)_s^{*1/2} (A)_s^{*1/2}$$

Le terme $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ est déterminé par un bilan :

- à l'équilibre thermodynamique (en l'absence de réactions superficielles) les électrons et les trous, au voisinage de la surface sont produits à une vitesse v_p et détruits à la même vitesse $k n_s p_s$, telles que $v_p = k n_s p_s = k n_i^2$
 - en présence de réactions superficielles, la vitesse de destruction des paires est augmentée de la vitesse de coadsorption v .
- Nous écrirons donc :

$$k n_s^* p_s^* + v = k n_i^2$$

La vitesse de formation des paires ne varie pas, sauf si une irradiation du solide vient s'ajouter à $k n_i^2$ dans v_p . Cette modification sera étudiée dans le chapitre VIII.

Nous obtenons donc :

$$k n_s^* p_s^* = k n_i^{*2} = k n_i^2 \exp \frac{E_{F_n}^* - E_{F_p}^*}{kT} = k n_i^2 - v$$

et

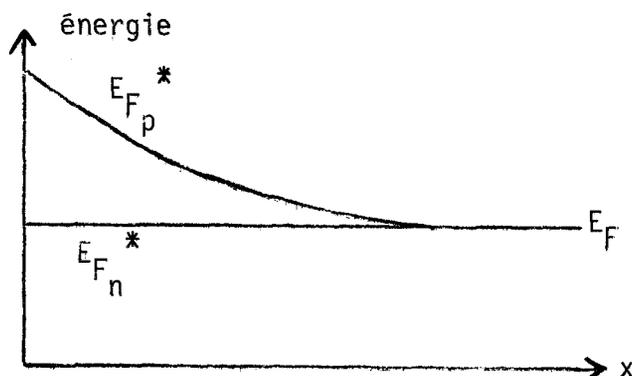
$$\exp \frac{E_{F_n}^* - E_{F_p}^*}{kT} = 1 - \frac{v}{k n_i^2}$$

Nous voyons alors que $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ varie avec v et sa contribution

à l'énergie d'activation n'est pas: $-\frac{E_{F_n}^* - E_{F_p}^*}{2}$

Les écarts de n^* et p^* dans le solide par rapport à n et p à l'équilibre thermodynamique sont du même ordre de grandeur.. On voit donc que $\frac{\Delta n}{n}$ est beaucoup plus petit que $\frac{\Delta p}{p}$ car n est grand. Ceci signifie que $E_{F_n}^*$ varie peu. Le gradient de $E_{F_n}^*$ détermine le transport des trous : un bilan relatif aux trous permettrait d'écrire les équations déterminant les variations de $E_{F_n}^*$ et p^* en fonction des conditions aux limites et de la profondeur dans le solide. Sans aborder cette résolution détaillée du problème, il est clair que p_s^* ne peut

être qu'inférieur à p_s :



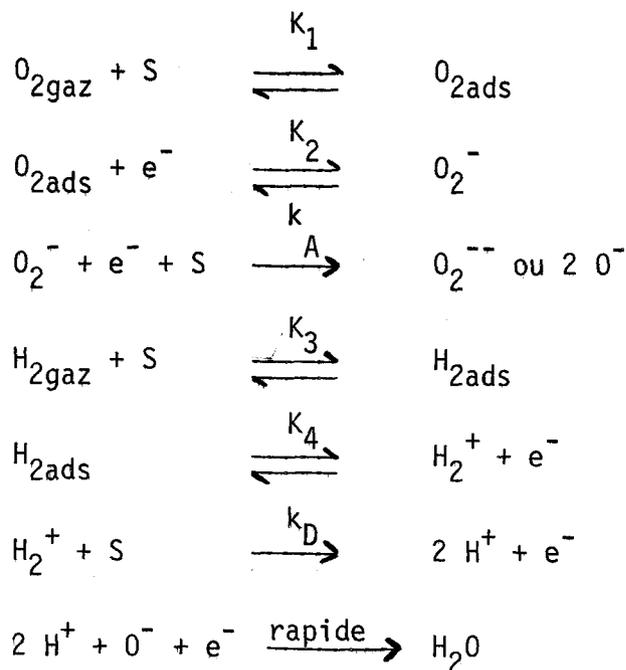
En conclusion de cette discussion qualitative, nous dégagons donc deux points importants :

- Il n'est nécessaire de considérer la mise hors d'équilibre du semiconducteur par les réactions superficielles que si les trous interviennent dans le mécanisme.
- Dans ce cas, la concentration en trous est inférieure à la concentration en trous à l'équilibre thermodynamique.

II - EXEMPLE D'APPLICATION : L'OXYDE DE ZINC -

1° - Régulation par la barrière de potentiel superficielle :

La théorie du mécanisme couplé par l'intermédiaire de la barrière de potentiel superficielle a été établie au laboratoire par J.P. Beaufils (2) et J.P. Bonnelle (13), afin d'expliquer les résultats des mesures de gravimétrie et de conductivité électrique pendant la coadsorption de H_2 et O_2 sur ZnO . Les mêmes auteurs et Declerck ont montré par volumétrie que ces deux gaz se coadsorbent en formant un produit ayant la composition stoechiométrique de l'eau (14) ; ce produit se désorbe très lentement en-dessous de $300^\circ C$. Bonnelle a donc étudié par gravimétrie les vitesses de coadsorption de H_2 et O_2 en régime dynamique et il a montré que les ordres expérimentaux sont compatibles avec les ordres théoriques prévus par un mécanisme à deux étapes simultanément déterminantes du type :



avec
$$v_A = k_A K_1 K_2 P_{\text{O}_2} n_s^2 (\text{S})^2$$

et
$$v_D = k_D K_3 K_4 \frac{P_{\text{H}_2}}{n_s} (\text{S})^2$$

n_s est exprimé par la relation (6). On voit alors que l'on aboutit à la condition (9) énoncée page 7. En effet, une vitesse v_A , initialement plus grande que v_D , se traduit par une accumulation de charges superficielles négatives O^- et cette augmentation provoque une diminution de n_s d'après les relations (5) et (6). Cela se traduit par une décroissance de v_A et par une croissance de v_D . Comme ce type de raisonnement est applicable au cas inverse où v_D est initialement plus grande que v_A , on voit que dans tous les cas on atteint un état stationnaire correspondant à $v_A = v_D$. Ceci entraîne l'existence d'une relation entre les pressions partielles P_{O_2} , P_{H_2} et la barrière de potentiel superficielle V_S qui joue donc un rôle de régulateur de la vitesse de coadsorption :

$$n_s^3 \sim \exp\left(-\frac{3 eV_S}{kT}\right) = A \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (11)$$

A est une constante indépendante du recouvrement.

En reportant cette expression de n_s dans v_A ou v_D , on trouve :

$$v_A = v_D = B P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} \quad (12)$$

B est proportionnelle à $(S)^2$

Les ordres cinétiques sont vérifiés expérimentalement ; Bonnelle a cherché de plus à vérifier la relation (11) par des mesures de conductivité électrique effectuées pendant la coadsorption de H_2 et O_2 (13). Il a obtenu des variations relatives de conductivité pouvant s'interpréter à l'aide de la théorie ci-dessus, en particulier elles vérifient l'exposant 3 de n_s , mais deux objections inhérentes à la technique utilisée peuvent être faites :

- Ces mesures ne permettent pas d'atteindre le nombre des porteurs de charge du semiconducteur.
- Les résultats obtenus sont complexes à analyser, car de nombreux phénomènes se superposent : dans le cas qui nous intéresse, par exemple, la conductivité varie linéairement avec le recouvrement de la surface de ZnO par H_2O , contrairement à la théorie ci-dessus ; on est donc obligé de considérer que les molécules d'eau isolent plus ou moins les grains de catalyseur et modifient ainsi la mesure de la conductivité théorique, que l'on peut supposer simplement proportionnelle à $\exp(-eV_s/kT)$ (car l'électron doit franchir la barrière de potentiel eV_s pour sauter d'un grain à un autre).

Il convient de noter de plus que le travail de Bonnelle exploite seulement les vitesses initiales de coadsorption. Le rôle des sites n'est donc pas pris en considération. En particulier, l'influence qu'ils peuvent avoir au niveau des réactions de transferts de charge en régime stationnaire dépend des espèces superficielles considérées. Dans le mécanisme proposé par Bonnelle, on voit par exemple que n_s et, par suite V_s , ne dépendent pas de (S) (relation (11)). C'est un point qui mérite d'être vérifié.

2° - Affinement du mécanisme et consolidation :

Le mécanisme proposé par Bonnelle faisait intervenir les espèces intermédiaires superficielles les plus probables à l'époque. Il n'en établissait pas directement l'intervention. Depuis ses travaux, de nombreux auteurs ont étudié la nature et la réactivité des espèces superficielles oxygène sur les catalyseurs, ce qui nous permet de rediscuter l'étape acceptrice du mécanisme de façon plus précise. Mais il nous semble surtout essentiel de reconsidérer l'étape donatrice, compte tenu des différentes possibilités envisagées ci-dessus. Pour ce faire, il nous faut obtenir de nouveaux résultats expérimentaux portant sur des mesures quantitatives de la charge superficielle et du nombre de porteurs dans le solide, afin d'atteindre la valeur numérique de V_s qui joue un rôle essentiel dans la théorie.

La mesure directe du potentiel de surface par la technique des potentiels de Volta (15) est délicate dans les conditions choisies, car elle est perturbée par des effets dipolaires sur les électrodes, créés par les réactifs ou les produits (surtout H_2O) et d'autre part, il est difficile d'obtenir une véritable électrode de référence absolument inerte aux réactifs utilisés.

Il nous a semblé plus judicieux de nous intéresser à l'étude de ZnO par résonance paramagnétique électronique. Depuis plusieurs années, quelques auteurs s'intéressent à ce type de problème ; cependant, ils se sont limités dans la plupart des cas à l'étude de ZnO dans les conditions où les signaux relatifs aux espèces paramagnétiques oxygène de surface sont visibles (16) ; ceci impose des conditions de prétraitement sous vide, quelquefois de mesure à basse température et l'utilisation de pressions faibles d'oxygène pour que les temps de relaxation de spin de ces espèces ne soient pas trop petits. Or, dans ces conditions, nous sommes loin du régime catalytique dynamique auquel nous nous intéresserons.

Nous n'avons pas réétudié, dans ces conditions expérimentales, les signaux relatifs aux espèces superficielles : ces études ont déjà été faites de manière approfondie et nous reviendrons sur cet aspect bibliographique. Nous ne nous sommes intéressés qu'aux variations quantitatives du signal de R.P.E. donné par ZnO à $g = 1,96$, car il est le seul visible dans nos conditions expérimentales. Ce signal a été attribué par différents auteurs aux électrons de conduction de ZnO (17) et les mesures de R.P.E. aboutissent donc à l'évaluation directe du nombre de porteurs. Nous voyons, d'après ce qui précède, qu'un paramètre va jouer un rôle essentiel dans notre travail : le nombre d'électrons de conduction en bandes plates. En effet, si le nombre d'électrons de conduction en présence d'un

gaz réducteur dépasse cette valeur, nous pourrions affirmer que les espèces positives superficielles existent à la surface de l'oxyde de zinc ; dans le cas contraire, nous pourrions envisager un mécanisme de coadsorption de type Rideal(i). Notre étude devra être de plus dirigée vers la vérification quantitative de la relation (11) liant V_s aux pressions partielles des réactifs et, là encore, la connaissance de la valeur numérique du nombre d'électrons de conduction en bandes plates s'avère indispensable, car c'est elle qui permet de calculer q_s , donc V_s (relation (5)).

Cependant, la R.P.E., elle aussi, est une technique délicate et les informations qu'elle donne doivent être manipulées avec circonscription ; en particulier, il est essentiel, pour obtenir des résultats quantitatifs, d'effectuer des mesures absolues de la concentration électronique dans le catalyseur pendant les coadsorptions. Nous allons donc montrer dans une première partie de notre travail que le signal étudié est bien celui des électrons de conduction, et que les mesures absolues de R.P.E. ont un sens, même à différentes températures et sous atmosphères variables, moyennant certaines précautions et corrections (chapitre III). Le chapitre IV sera consacré à la discussion concernant la nature et la réactivité des espèces oxygène superficielles. Dans le chapitre V nous déterminerons la concentration des électrons de conduction en bandes plates en nous basant sur les résultats obtenus lors des coadsorptions de H_2/O_2 . Nous examinerons ensuite les conséquences de l'existence de l'eau résiduelle et nous discuterons ce point en nous appuyant en plus sur des résultats de R.M.N. large bande relatifs aux protons contenus dans ZnO (chapitre VI). Nous analyserons et comparerons alors plus particulièrement les résultats de R.P.E. et de gravimétrie lorsque H_2 et O_2 d'une part et CO et O_2 d'autre part se coadsorbent (chapitre VII).

Nous aborderons enfin une étude succincte des limites d'application de ce mécanisme en modifiant le solide soit par irradiation par des photons d'énergie supérieure à la largeur du gap, soit par l'introduction contrôlée d'états de surface (chapitre VIII).

--0000000--

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

-()-()-()-()-()-()-()-()

- (1) Th. WOLKENSTEIN
Théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs, Masson 1961.
- (2) J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 7-9 (1966).
- (3) E.G. DEROUANE et J.C. VEDRINE
Ind. Chim. Belg. 38, 375-391 (1973).
- (4) V.J. LEE
J. Catalysis 17, 178-189 (1970).
J, Chem. Phys. 55, (6), 2905-2913 (1971).
- (5) K. TAMARU
Adv. Catalysis 15, 65-89 (1964).
- (6) G.M. SCHWAB et J. BLOCH
Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 1, 42 (1954).
- (7) A. MANY, V. GOLDSTEIN et N.B. GROVER
Semiconductor Surfaces, North-Holland, Pub. Company, Amsterdam 1965.
- (8) W. DOERFFLER et K. HAUFFE
J. Catalysis 3, 171-178 (1964).

- (9) S.R. MORRISON
J. Catalysis 20, 110-119 (1971).
S.R. MORRISON et J.P. BONNELLE
J. Catalysis 25, 416-425 (1972).
S.R. MORRISON
Surf. Science 27, 586-604 (1971).
- (10) V.J. LEE et D.R. MASON
Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam, 556, 1965.
- (11) H. CHON et J. PAJARES
J. Catalysis 14, 257 (1969).
- (12) H. CHON et C.D. PRATER
Disc. Faraday Soc. 41, 380 (1966).
- (13) J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 6, 1041 (1972).
J.P. BONNELLE, J.M. BALOIS et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 6, 1045 (1972).
- (14) J.P. BONNELLE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, 1969.
- (15) J.P. BEAUFILS
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, 1964.
- (16) R.J. KOKES
J. Phys. Chem. 66, 99 (1962).
K.M. SANCIER et T. FREUND
J. Catalysis 3, 293 (1964).
- (17) K.A. MULLER et J. SCHNEIDER
Phys. Letters 4, 288 (1963).
K.M. SANCIER
Surf. Science 21, 1 (1970).

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--0000000--

I - LE SOLIDE -

1° - Préparation :

La méthode de préparation a été mise au point au laboratoire (1). L'oxyde de zinc est obtenu par décomposition thermique d'un carbonate basique de zinc ; celui-ci est obtenu à partir du nitrate de zinc et du carbonate d'ammonium, tous deux sont dissous séparément à froid dans la quantité minimale d'eau et sont mélangés ensuite pour obtenir la précipitation. Le précipité est lavé pendant huit jours sur verre fritté dans un laveur-extracteur fonctionnant en continu, afin d'éliminer les ions ammonium. Il est ensuite traité thermiquement :

- à 210°C pendant trois heures sous courant d'oxygène sec, afin de décomposer le carbonate,
- puis à 270°C pendant quinze heures pour décomposer le nitrate d'ammonium. Cette décomposition est suivie d'un nouveau lavage de douze heures destiné à éliminer le nitrate de zinc formé pendant cette étape,
- enfin, à 430°C pendant cinq heures sous oxygène sec, afin de chasser la plus grande partie de l'eau retenue par le solide, et dans le but de stabiliser l'aire spécifique ; cette dernière est alors de l'ordre de 20 m²/g.

2° - Prétraitement du catalyseur :

Trois types principaux de prétraitements thermiques peuvent être utilisés dans l'étude des catalyseurs :

- soit un traitement réducteur sous vide plus ou moins poussé,
- soit un traitement réducteur sous atmosphère réductrice (en général sous H_2),
- soit un traitement oxydant (en général sous oxygène).

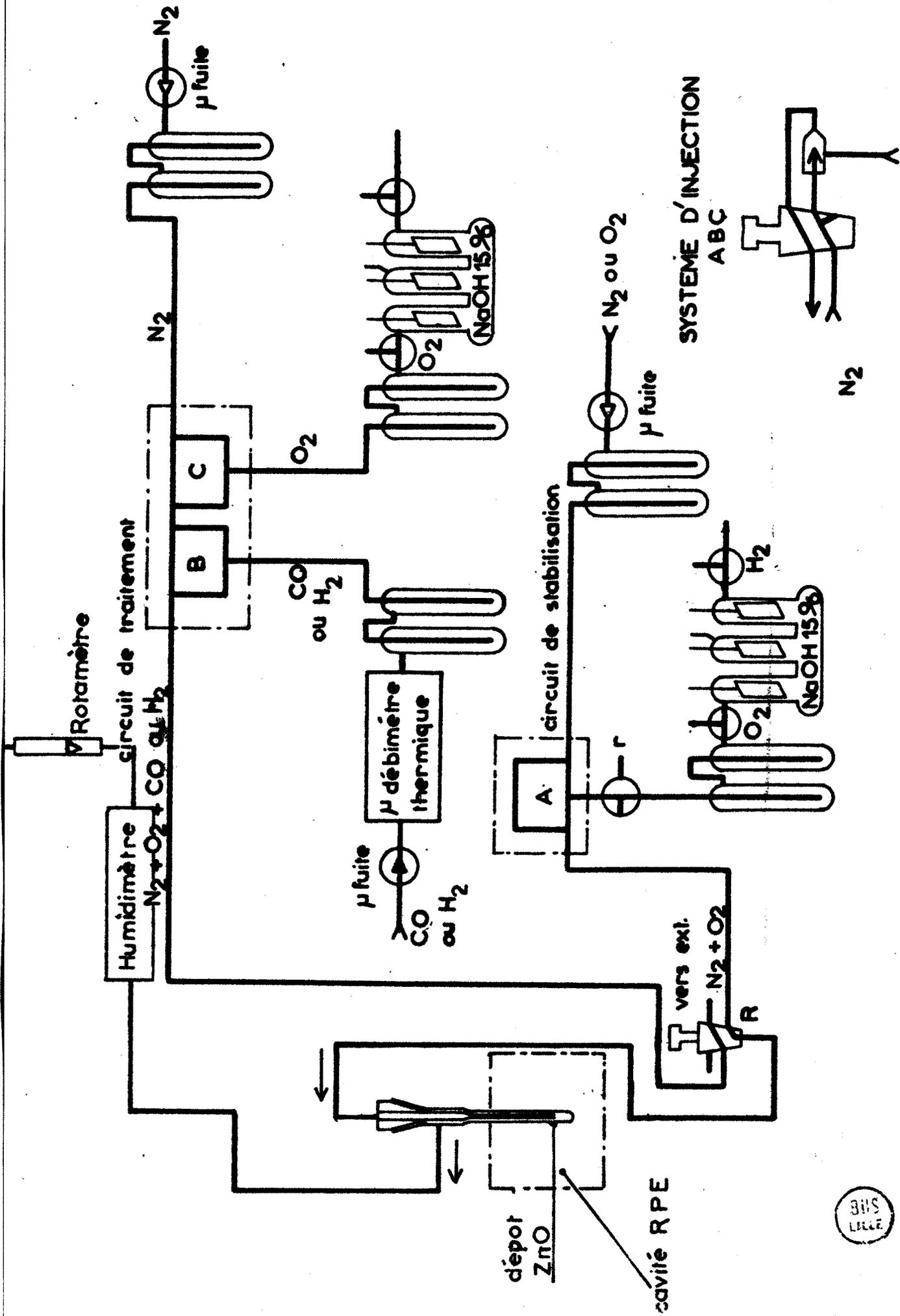
Un prétraitement est nécessaire pour obtenir un état de référence pour le solide ; sans cela, aucune reproductibilité des résultats n'est possible et a fortiori, aucune comparaison de résultats. Il a été montré, au laboratoire, que dans le cas de ZnO , seul le traitement sous oxygène était satisfaisant de ce point de vue ; les traitements réducteurs, s'ils sont effectués à des températures dépassant $300^\circ C$, commencent à réduire l'oxyde de zinc et créent par conséquent des défauts supplémentaires dans le solide ou du zinc métallique (2). Il est en effet nécessaire de prétraiter le solide à une température supérieure à $300^\circ C$ (sauf éventuellement sous vide) pour chasser l'eau contenue dans le solide, car celle-ci constitue la principale cause de non reproductibilité des résultats :

Bonnelle a montré (3) qu'il faut chauffer le catalyseur à $420^\circ C$ pendant 48 heures dans un courant d'oxygène sec ou d'un mélange d'oxygène et d'azote pour éliminer la plus grande partie de l'eau contenue dans le solide et pour obtenir une répartition uniforme des défauts. Un oxyde de zinc ayant subi ce traitement sera qualifié dans la suite de ce travail de "stabilisé".

II - CIRCUITS GAZEUX -

L'échantillon d'oxyde de zinc étudié est placé constamment sous courant gazeux ; le système d'introduction des gaz est le même dans les deux techniques utilisées : R.P.E. et gravimétrie (fig. 4).

Le système comporte deux circuits indépendants immédiatement commutables à l'aide d'un robinet spécial (R).



SCHEMA APPAREILLAGE

H_2 , CO ou O_2



1° - Le circuit de traitement :

Ce circuit est balayé en permanence par un courant d'azote U. Le débit total est fixé à 6 l/h : dans ces conditions, les phénomènes observés sont indépendants du débit total (les effets dus à la diffusion de matière et de chaleur sont donc éliminés). Deux systèmes de robinets B et C permettent d'introduire dans ce gaz porteur, indépendamment ou simultanément, deux gaz différents ; on peut injecter dans l'azote : de l'oxygène seul, de l'hydrogène seul, de l'oxyde de carbone seul ou des mélanges d'oxygène et d'hydrogène ou d'oxygène et d'oxyde de carbone. Aux faibles concentrations, l'oxygène et l'hydrogène sont produits par électrolyse d'une solution de soude à 15%. La mesure des intensités des courants servant à les produire permet le calcul des microdébits, donc des pressions partielles de ces gaz. Les intensités des courants d'électrolyse peuvent varier indépendamment l'une de l'autre de 0 à 500 mA (ce qui correspond à des débits de 0 à 210 cm³/h pour H₂ et de 0 à 105 cm³/h pour O₂, c'est-à-dire à des pressions partielles pouvant varier de 0 à 26,6 torrs pour H₂ et de 0 à 13,3 torrs pour O₂ au débit total de 6 l/h). Dans les cellules d'électrolyse, l'électrode centrale est mise au même potentiel que l'électrode produisant le gaz utilisé, ceci afin d'éviter toute diffusion de l'autre gaz.

Pour les gaz provenant de bouteilles, les débits sont réglés à l'aide de microfuites Edwards et ils sont mesurés à l'aide de microdébitmètres thermiques Ugine U70. Ce système est utilisé pour CO, et également pour obtenir des débits d'oxygène ou d'hydrogène supérieurs aux valeurs limites des systèmes électrolytiques.

Chaque gaz est purifié par passage dans deux pièges garnis d'anneaux de verre et maintenus à la température de sublimation de la carboglace, ceci afin d'obtenir des gaz dont la teneur en vapeur d'eau est très faible. La pureté des gaz provenant des bouteilles correspond aux appellations commerciales de l'Air Liquide :

- O₂ : N₅₅
- N₂ : U
- H₂ : N₄₅
- CO : N₄₅

2° - Le circuit de stabilisation :

Ce circuit est plus simple que le circuit de traitement : il permet de traiter le catalyseur soit sous oxygène pur, soit (en changeant la bouteille) sous un courant d'azote additionné d'un peu d'oxygène produit par électrolyse, comme dans le circuit de traitement. Les gaz sont purifiés de la même façon que précédemment.

Tout le montage, jusqu'au robinet R, est réalisé en PYREX et les rodages sont graissés à l'APIEZON N.

III - MODE OPERATOIRE DANS LES MESURES GRAVIMETRIQUES -

1° - La balance :

Les mesures gravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une balance électronique SARTORIUS 4102 par J.P. Bonnelle, J.M. Balois et P. Descamps. Cet appareil comporte un asservissement de poids automatique : un couple électromagnétique compense le couple de torsion produit par la différence de poids que l'on veut mesurer. Le fléau est en quartz, la cage du fléau, ainsi que les fils de suspension, sont en acier inox. Les tubes laboratoires de la balance sont chauffés extérieurement par deux fours identiques. Au-dessus de 100°C, l'apparition de courants de convection dans les tubes provoque un bruit de fond important dans le signal enregistré. Un réglage systématique permet néanmoins d'optimiser le fonctionnement :

- les gaz sont introduits par le bas, afin de ne pas contrarier les courants chauds ascendants,
- le chauffage de la balance est symétrique ; l'ensemble de la balance fonctionne d'ailleurs de manière symétrique : pour éviter les corrections de poussée d'Archimède, le catalyseur est déposé dans une des nacelles et dans l'autre, on met un mélange d'or et de billes de verre réalisé de telle sorte que les masses et les volumes soient très proches de part et d'autre.

2° - Utilisation des circuits gazeux :

La stabilisation du catalyseur (échantillon d'environ 300 mg) est obtenue comme nous l'avons indiqué précédemment en le traitant sous courant azote-oxygène à 420°C pendant 48 heures. La température est ensuite abaissée, sans modifier la composition de ce mélange, puis l'oxygène est éliminé en purgeant la balance sous N₂ seul pendant 1 heure. Le mélange des gaz de traitement est alors introduit en tournant le robinet R.

Après avoir obtenu l'enregistrement de la courbe de chimisorption $m = f(\text{temps})$, les deux circuits sont à nouveau permutés et la température est élevée à 420°C, pour une nouvelle stabilisation de l'oxyde de zinc. Le catalyseur est restabilisé entre chaque expérience ; cette étape dure environ trois heures et elle permet de retrouver la masse initiale du solide.

La teneur en eau du gaz sortant est contrôlée à l'aide d'un humidimètre (Bell Howell 26 303 ME) ; elle varie approximativement de 50 ppm à 100 ppm (après une coadsorption H₂ - O₂) à quelques ppm (après une stabilisation).

3° - Mesures sous irradiation :

Les mesures étant également effectuées en fonction de la température, les fours doivent être conservés ; pour obtenir une irradiation convenable du catalyseur, les tubes laboratoires ont été modifiés (fig. 5) : ils présentent, aux rayons lumineux, la surface plane la plus grande possible compatible avec un fonctionnement normal de la balance sous courant gazeux. Les formes des nacelles ont également été modifiées de façon à présenter la plus grande surface possible. Le tube et la nacelle soumis à l'irradiation sont en quartz. Le catalyseur est déposé dans le fond de la nacelle sous la forme d'une mince couche, après broyage dans le tétrachlorure de carbone. La masse du dépôt est d'environ 30 mg ; cette masse correspond, pour notre appareillage, à la limite inférieure en-deçà de laquelle les phénomènes ne sont plus observés avec une sensibilité suffisante ; cette masse minimum correspond donc aux conditions opératoires avec lesquelles nous pouvons observer les effets de l'irradiation de l'échantillon la plus complète.

La source d'irradiation est une lampe à vapeur de mercure SP 500 W PHILIPS, avec optique en quartz et filtre supprimant les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 4000 Å susceptibles de provoquer des effets thermiques. Les

DISPOSITIF D'IRRADIATION

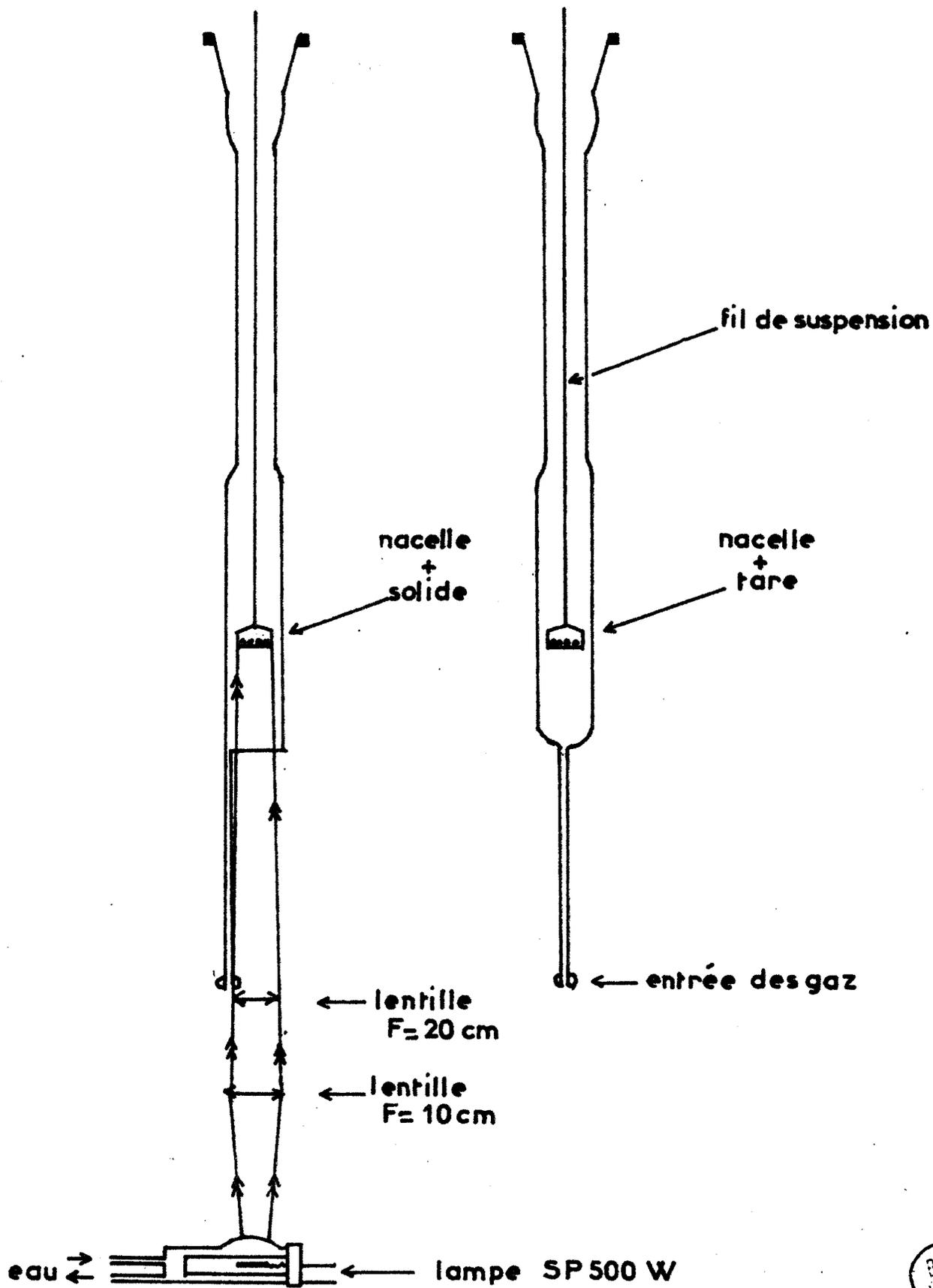


FIG 5

radiations émises par la lampe présentent une forte intensité vers 3850 \AA , ce qui correspond à l'énergie de passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction de ZnO (fig. 6).

L'irradiation du solide est commencée huit minutes avant l'introduction des réactifs. La masse du catalyseur, pendant ce temps, ne varie pas (à la précision des mesures près) et elle est pratiquement insensible au fait que l'atmosphère soit constituée d'oxygène, d'azote, ou d'un mélange d'oxygène et d'azote. Les manipulations ont donc été menées en laissant le catalyseur sous azote seul avant l'introduction des réactifs.

Remarque : Nous avons noté, qu'au bout de plusieurs jours d'expériences sous irradiation, le catalyseur se désactive irréversiblement. C'est pourquoi toutes les valeurs expérimentales résultent d'au moins deux mesures.

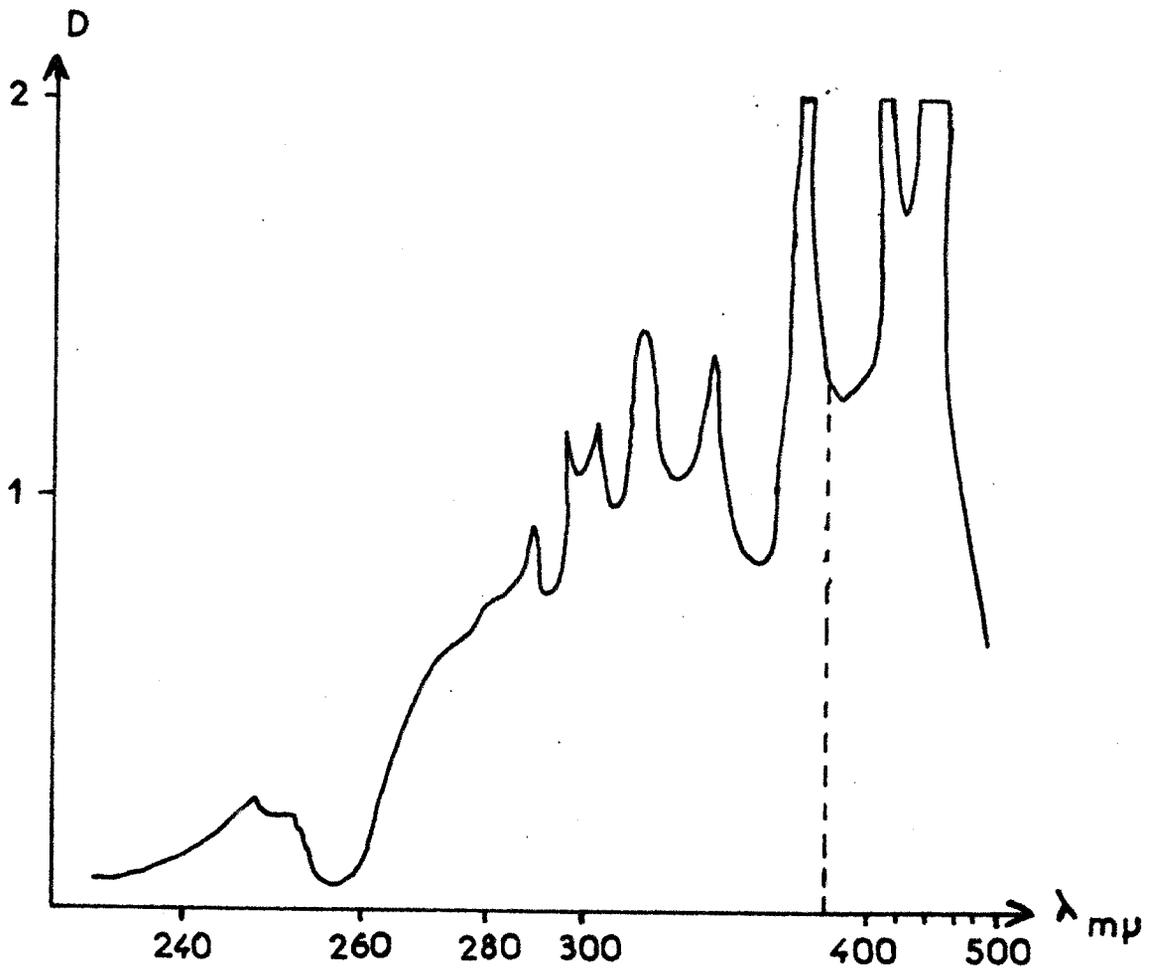
4° - Calcul des vitesses de coadsorption :

a) Cas du mélange CO-O_2 :

Après admission des réactifs, les pressions partielles atteignent très rapidement les valeurs prescrites (2 minutes) ; nous pouvons donc déterminer dans ces conditions directement la vitesse initiale de coadsorption par la mesure de la pente de la courbe : masse adsorbée en fonction du temps, après deux minutes d'expérience. L'erreur sur la mesure de cette pente est estimée à 5% (sauf sous irradiation où l'erreur est beaucoup plus importante (20%), à cause de la grande sensibilité utilisée pour la balance).

b) Cas du mélange $\text{H}_2\text{-O}_2$:

L'analyse des résultats doit être ici légèrement différente, bien que les expériences soient absolument semblables à celles faites avec CO-O_2 : en effet, la grande diffusivité de l'hydrogène par rapport à celle de l'oxygène, rend impossible la mesure directe de la vitesse initiale de coadsorption. Nous avons donc eu recours à une méthode d'extrapolation utilisant l'ensemble des valeurs $m = f(\text{temps})$. Cette méthode est décrite par Bonnelle (3) et sera rediscutée dans le chapitre VII.



DENSITOGAMME DU SPECTRE D'ÉMISSION
DE LA LAMPE PHILIPS SP 500



FIG 6

IV - MODE OPERATOIRE DANS LES MESURES DE R.P.E. -

1° - Réacteur et circuits gazeux :

Quelques milligrammes d'oxyde de zinc sont déposés sur les parois internes d'un réacteur en quartz de qualité spectroscopique (fig. 7), sous forme d'une pâte obtenue en broyant la poudre avec quelques gouttes de tétrachlorure de carbone. Après évaporation de ce dernier, le catalyseur reste collé dans le réacteur, qui peut alors être connecté aux circuits gazeux.

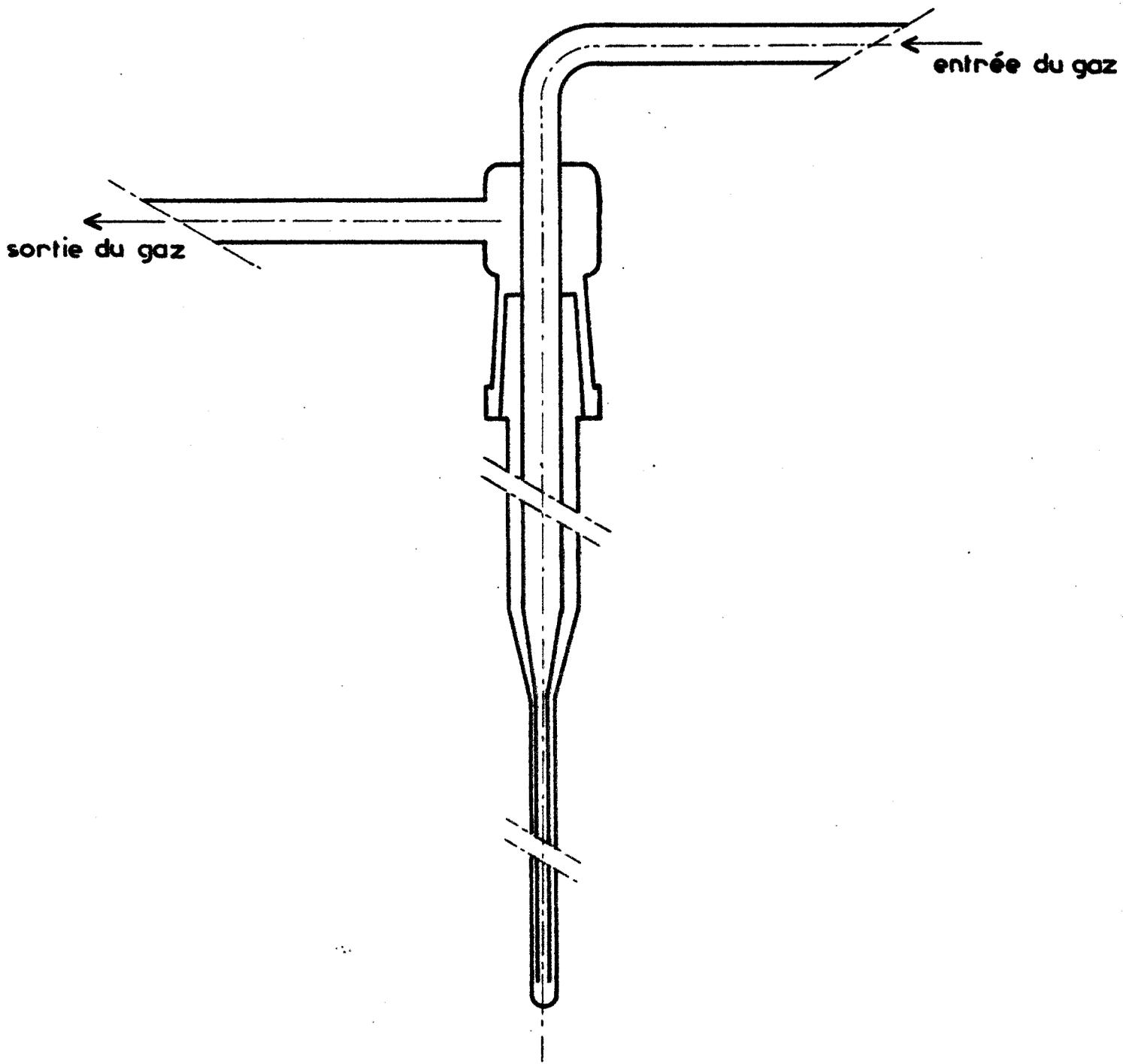
La stabilisation de l'oxyde de zinc à 420°C sous oxygène est réalisée dans le réacteur, à l'aide d'un petit four en "Thermocoax", alimenté avec une tension électrique convenable. Pendant la stabilisation, le robinet R est dans la position indiquée sur la figure 4.

Après la stabilisation, le réacteur est introduit dans la cavité du spectromètre R.P.E. (l'oxyde de zinc étant toujours sous circuit gazeux) ; le traitement a lieu directement dans cette cavité, grâce au système à température variable (voir chapitre suivant). Le robinet R permet de passer presque instantanément du circuit de stabilisation au circuit de traitement.

Tout l'appareillage décrit ci-dessus est installé sur une grille mobile qui permet d'introduire le réacteur dans l'entrefer de l'électro-aimant de l'appareil de R.P.E. sans être obligé d'interrompre le circuit gazeux. Le réacteur possède ainsi les deux degrés de liberté de translation dans le plan horizontal ; le troisième degré de liberté nécessaire (translation verticale) est obtenu en remplaçant le support fixe du pont hyperfréquence par un système mécanique permettant d'abaisser ou de relever l'ensemble du pont, et par conséquent la cavité de R.P.E., d'une quinzaine de cm.

2° - Mesures sous irradiation :

L'irradiation du réacteur se fait à l'aide d'un banc optique semblable à celui utilisé en gravimétrie ; elle est ici beaucoup plus facile à mettre en oeuvre car il est possible d'irradier l'échantillon au travers d'une fenêtre prévue à cet usage sur la cavité. D'autre part, la quantité d'oxyde de zinc est beaucoup plus faible qu'en gravimétrie et nous avons vérifié, en faisant varier légèrement cette quantité, que les effets de l'irradiation varient linéairement avec la quantité d'oxyde de zinc soumis à la mesure (voir chapitre VIII). Nous pouvons donc en conclure que, dans ces conditions, l'irradiation de l'échantillon est totale.



REACTEUR



FIG 7

3° - Appareillage :

Le spectromètre utilisé est le Varian V 4502. Nous avons effectué nos mesures avec la cavité double V 4532. Le signal relatif à l'échantillon inconnu (noté i) est modulé à 100 KHz ; celui relatif à l'échantillon connu (noté c) (strong pitch Varian) est modulé à 400 Hz (fig. 8).

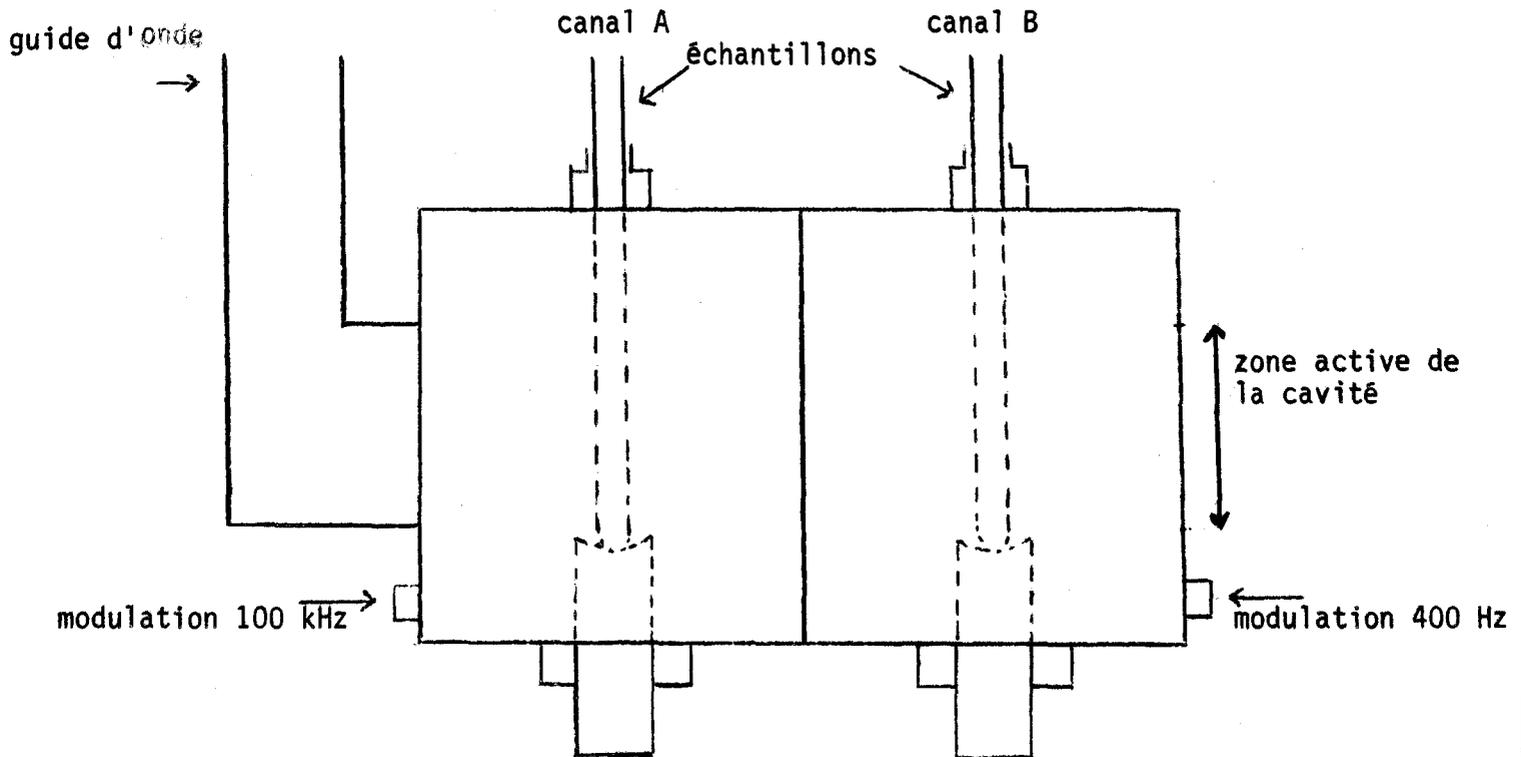


FIGURE 8

L'appareil est équipé du système à température variable V 4557, qui permet de fixer la température de l'échantillon entre -190°C et 300°C dans la cavité de R.P.E. elle-même. Le chauffage est assuré par un courant d'azote préchauffé à l'aide d'une résistance se trouvant sous la cavité. Une thermistance située sous l'échantillon permet de réguler le préchauffage.

L'utilisation d'une cavité double permet la mesure précise du facteur g, le contrôle du coefficient de qualité de la cavité, et surtout une mesure relative assez précise du nombre de spins contenus dans l'échantillon.

4° - Mesure du facteur g :

La fréquence du klystron variant très légèrement avec les réglages, il n'est pas possible avec une cavité simple de calculer précisément le facteur g_i d'un échantillon inconnu en le remplaçant par un échantillon de facteur g_c connu.

Par contre, la cavité double permet d'enregistrer en même temps les deux signaux qui correspondent donc à la même fréquence ν du klystron.

Nous pouvons donc écrire :

$$h\nu = g_i \beta B_i = g_c \beta B_c$$

(β = magnéton de Bohr, B = induction magnétique)

$$\text{d'où} \quad g_i = g_c \frac{B_c}{B_i} = g_c \left(1 - \frac{\Delta B}{B_i}\right)$$

$$\text{avec} \quad \Delta B = B_i - B_c$$

Nous avons utilisé comme référence : $g_c = 2,0028$ (strong pitch Varian).

5° - Contrôle du coefficient de qualité de la cavité :

Lors d'une série de mesures, le signal de l'échantillon de référence doit rester constant. S'il n'en est pas ainsi, cela signifie que le coefficient de qualité Q de la cavité a évolué, soit à cause des variations de l'échantillon inconnu, soit à cause de variations du réglage du pont hyperfréquences.

Une diminution de Q , par exemple, se traduit par une diminution relative identique des signaux détectés correspondant respectivement à l'échantillon inconnu et à l'échantillon de référence. On peut donc ainsi corriger les variations éventuelles de Q .

Une autre façon de contrôler le coefficient de qualité de la cavité repose sur la relation théorique qui relie Q au courant de déséquilibre du pont hyperfréquences I_f , reçu par le détecteur du V 4502 : Sétaka (4) a montré en effet que les variations de I_f sont proportionnelles aux variations de $1/Q$, c'est-à-dire que l'on doit avoir :

$$\Delta I_f \sim \Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$$

lorsque Q varie. Nous avons vérifié expérimentalement cette proportionnalité (fig.9):

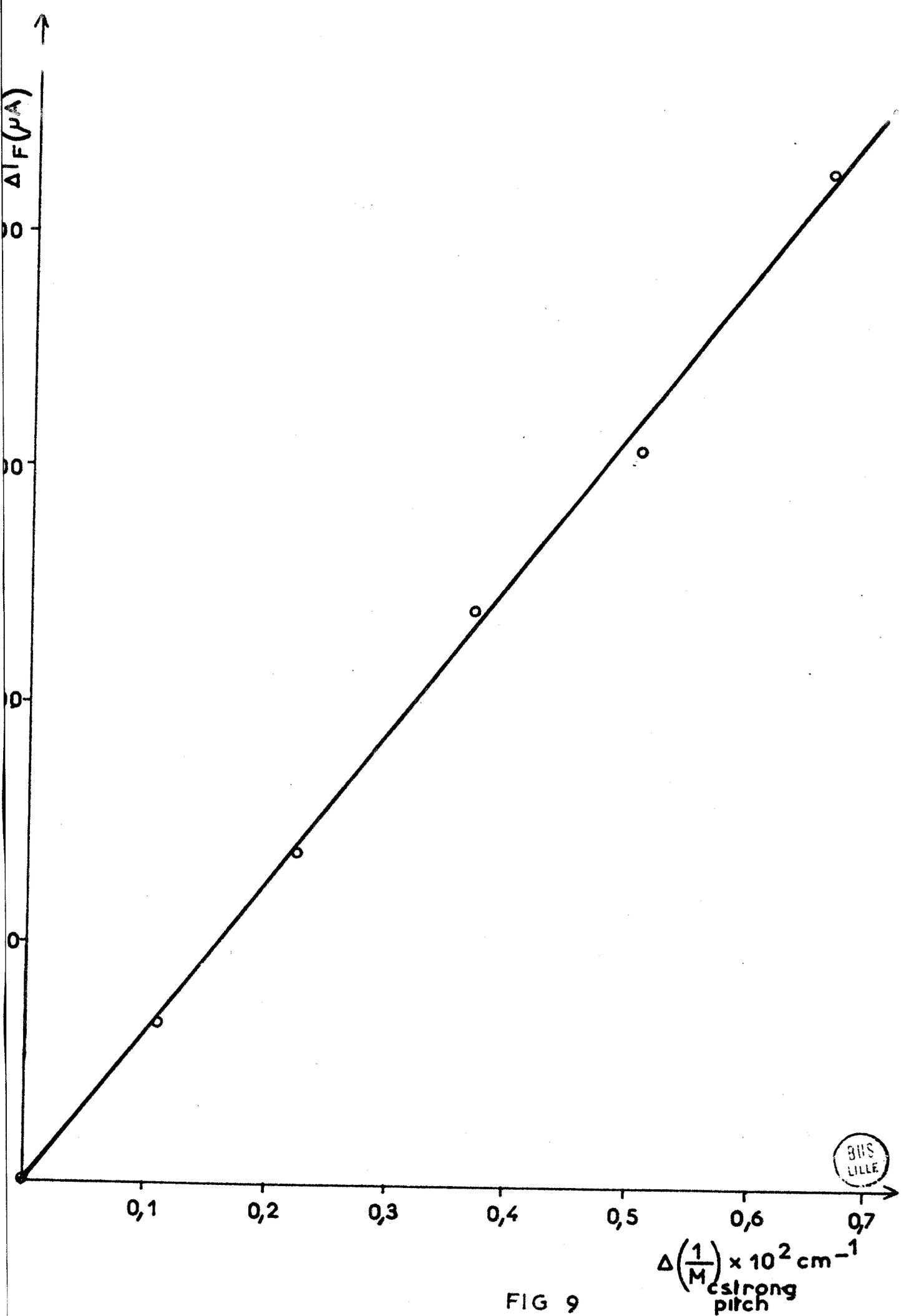


FIG 9

I/Q est mesuré en unités arbitraires par I/M_c où M_c est la hauteur du signal du strong pitch, qui change légèrement lorsque nous faisons subir à l'échantillon inconnu (en l'occurrence ZnO en assez grande quantité), un traitement approprié sous $H_2 + O_2$, avec des pressions partielles variables (voir chapitre V).

6° - Mesures relatives des nombres de spins :

a) Généralités :

Nous comparons les échantillons inconnus avec le strong pitch Varian. Ce dernier étant étalonné, les mesures relatives deviennent donc des mesures absolues. L'utilisation de la cavité double permet d'atteindre une bonne précision sur ces mesures en permutant les échantillons. L'échantillon connu et l'échantillon inconnu sont placés tout d'abord comme sur la figure 8.

Les canaux A et B sont modulés respectivement à 100 kHz et à 400 Hz ; α_A et α_B sont des constantes liées aux fréquences et aux amplitudes de modulation.

β est un facteur dépendant de l'ajustement du pont hyperfréquences, il peut changer légèrement lorsqu'on permute les échantillons.

G_{cA} , G_{cB} , G_{iA} , G_{iB} correspondent aux gains des amplificateurs de sortie des canaux A et B contenant les échantillons c ou i.

M_{cA} , M_{cB} , M_{iA} , M_{iB} sont les premiers moments des signaux dérivés enregistrés.

Ces premiers moments sont proportionnels aux nombres de spins vus dans la zone active de la cavité, soit X_c et X_i pour les deux échantillons considérés.

Nous pouvons alors écrire :

$$X_i = \frac{M_{iA} \alpha_A \beta_1}{G_{iA}} \qquad X_c = \frac{M_{cB} \alpha_B \beta_1}{G_{cB}}$$

d'où

$$\frac{X_i}{X_c} = \frac{M_{iA} \alpha_A G_{cB}}{M_{cB} \alpha_B G_{iA}}$$

Après permutation des échantillons (i dans B et c dans A), nous obtenons :

$$X_c = \frac{M_{cA} \alpha_A \beta_2}{G_{cA}} \qquad X_i = \frac{M_{iB} \alpha_B \beta_2}{G_{iB}}$$

d'où
$$\frac{X_i}{X_c} = \frac{M_{iB} \alpha_B G_{cA}}{M_{cA} \alpha_A G_{iB}}$$

Comme nous n'avons rien changé aux modulations au cours des deux mesures, il vient :

$$X_i = \left(\frac{M_{iB} M_{iA} G_{cA} G_{cB}}{M_{cB} M_{cA} G_{iA} G_{iB}} \right)^{1/2} X_c$$

Le connaissance de X_c donne directement X_i par simple lecture des gains de sortie et par les calculs des premiers moments des signaux.

Remarque : Le premier moment d'une courbe $y = f(x)$ est défini par $M = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx$.

Si la primitive de $f(x)$ est une fonction paire $F(x)$, on peut montrer en effet que :

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx$$

L'échantillon connu ("strong pitch") est constitué par du noir de carbone déposé sur KCl ; c'est un échantillon homogène de longueur grande devant la hauteur active de la cavité.

X_c a été étalonné par Varian, par comparaison avec différents échantillons connus (D P P H, Mn^{2+}) : un centimètre de "strong pitch" contient $3 \cdot 10^{15}$ spins.

X_i sera donc mesuré en nombre de spins par cm^3 de poudre, si nous utilisons un tube de diamètre connu rempli de la même façon par l'échantillon inconnu. Afin de minimiser les erreurs, il faudra prendre la précaution de tasser la poudre de manière reproductible et d'en évaluer la masse volumique apparente.

b) Applications au signal à $g = 1,96$ de ZnO :

L'oxyde de zinc étudié présente un signal intense à $g = 1,958$. Nous nous proposons d'évaluer le nombre de spins responsables de ce signal.

α) Influence de la température :

Les mesures du premier moment du signal du "strong pitch" étant effectuées à la température ambiante (le système à température variable n'agit que sur l'échantillon inconnu), il est nécessaire de tenir compte de la variation du paramagnétisme avec la température dans le calcul du nombre de spins de l'oxyde de zinc lorsque celui-ci est soumis à une température variable.

Nous admettrons que la susceptibilité magnétique varie selon la loi de Curie en $\frac{1}{T}$ dans le domaine étudié et nous corrigerons dans ce sens les valeurs des nombres de spins obtenues.

Cette correction est admise le plus souvent (5) ; néanmoins nous en donnerons une justification théorique par la suite (chapitre III, page 42).

L'élévation de température de la cavité fait d'autre part chuter légèrement le coefficient de qualité Q . En toute rigueur, il faut en tenir compte.

β) Mesures absolues en cours de traitement :

Pour obtenir une mesure absolue correcte, il est nécessaire de rapporter la valeur X_i calculée précédemment, à la quantité de catalyseur soumise à la résonance dans le réacteur.

Une telle détermination risque d'être imprécise si nous opérons directement (nous ne savons pas exactement quelle fraction du catalyseur dans le réacteur participe effectivement à la résonance).

Nous avons donc utilisé une astuce reposant essentiellement sur la constatation suivante : l'oxyde de zinc non stabilisé, broyé ou non dans CCl_4 , présente un signal R.P.E. important et stable dans le temps à température ambiante. Nous opérons alors en deux temps :

- Premier temps : Nous mesurons à la température ambiante T_0 le $(X_i)_{T_0}$ de l'oxyde de zinc non stabilisé emplissant un tube de quartz de même diamètre intérieur que le strong pitch. Nous mesurons en même temps la masse volumique apparente de la poudre.

Cette mesure fournit donc $(X_i)_{T_0}$ en nombre de spins par cm^3 ou par gramme de catalyseur.

Remarque : Nous avons vérifié qu'un broyage préalable dans CCl_4 ne change pas $(X_i)_{T_0}$.

- Deuxième temps : Nous déposons l'oxyde de zinc non stabilisé dans le réacteur comme nous l'avons décrit précédemment.

La mesure du premier moment M_0 du signal observé, à température ambiante T_0 , correspond donc à $(X_i)_{T_0}$ spins/ cm^3 puisque $(X_i)_{T_0}$ est stable dans le temps.

En cours de traitement, à la température T , les mesures absolues peuvent être obtenues en écrivant, pour tenir compte de l'influence de T :

$$(X_i)_{T_0} = M'_0(T) = \frac{M_0 T_0 G}{T G_0} \times \frac{Q}{Q_0} \quad \text{spins/cm}^3$$

G et G_0 sont les gains de l'amplificateur de sortie aux températures T et T_0

Q et Q_0 sont proportionnels aux premiers moments du signal du "strong pitch" aux températures T et T_0 .

A la température T , si le signal observé a pour premier moment M , le nombre de spins vaudra donc :

$$X_i = \frac{M}{M'_0} \times (X_i)_{T_0} \quad \text{spins/cm}^3$$

γ) Influence de la saturation :

Avant d'effectuer des mesures quantitatives, il est indispensable de se placer dans des conditions de puissance hyperfréquence telles que ni l'échantillon de mesure, ni l'échantillon de référence ne soient saturés.

Nous avons tracé les courbes de saturation à 20°C et à -180°C pour le signal à $g = 1,958$ de ZnO (Fig. 10 a et b).

Le calcul des premiers moments est très simple dans ce cas, car la largeur de la raie ne varie pas : ils sont proportionnels à la hauteur de pic à pic du signal.

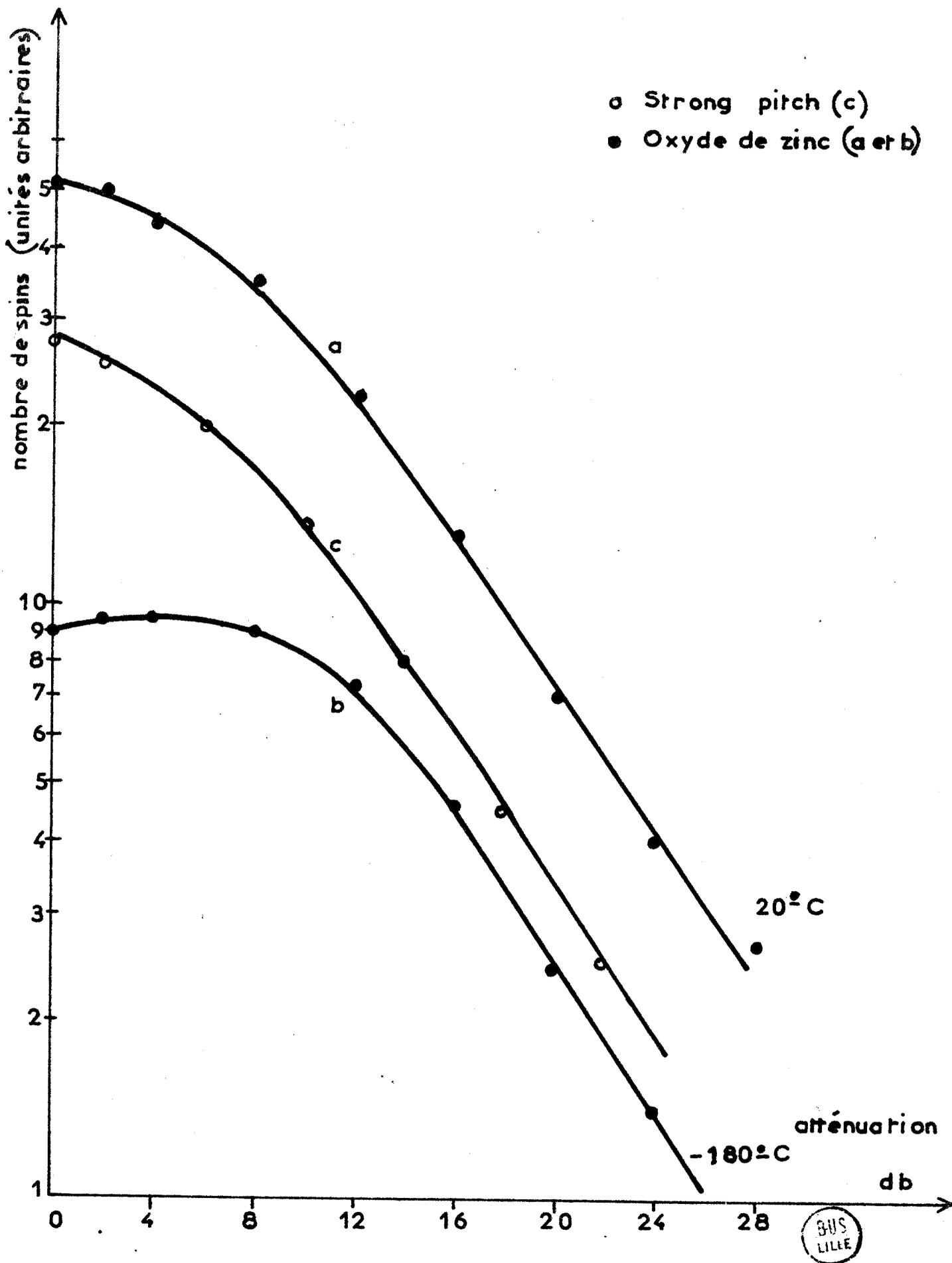


FIG 10



Nous avons multiplié les amplitudes mesurées à -180°C par $\frac{93}{293}$ pour les ramener à 20°C .

La puissance hf arrivant sur l'échantillon, sans atténuation, est de l'ordre de 150 mW.

La figure 10a nous montre qu'à 20°C nous pouvons utiliser une atténuation de puissance supérieure ou égale à 8 db, alors qu'à -180°C il faut atténuer au moins à 12 db (fig. 10b).

Nous avons tracé également la courbe de saturation pour le signal du strong pitch à 20°C (fig. 10c). Nous constatons qu'une atténuation de 8 db permet d'effectuer sans erreur appréciable, due à la saturation, les mesures relatives du nombre de spins contenus dans ZnO par rapport au strong pitch à une température supérieure ou égale à 20°C .

Remarque : Nous vérifions que les courbes de saturation, dans leurs parties linéaires, sont parallèles. La pente théorique peut être déterminée :

$$\theta_{\text{db}} = 10 \log \frac{P}{P_0}$$

P_0 = puissance maximum émise par le klystron

P = puissance utilisée

Lorsque le signal n'est pas saturé, celui-ci doit être proportionnel à l'amplitude de l'induction magnétique hyperfréquence. La puissance portée par cette onde est par contre proportionnelle au carré de cette amplitude ; on doit donc avoir :

$$M \sim P^{1/2}$$

$$\text{d'où} \quad \log M = \frac{1}{20} \theta + \text{Cte}$$

la pente expérimentale est de l'ordre de 0,06.

Ce résultat peut être utilisé pour corriger l'étalonnage dans le cas où il est nécessaire d'augmenter l'atténuation en cours de manipulation (par exemple si l'échantillon absorbe trop d'énergie dans certaines conditions de traitement).

V - MESURES DE R.M.N. LARGE BANDE POUR LE PROTON -

Le même appareil que pour les mesures de R.P.E. (Varian V 4502), adapté pour les mesures de R.M.N. large bande, a été utilisé. Les mesures du signal du proton ont été faites par Mme Rigole, à un champ magnétique de 3760 gauss.

Cet appareil peut travailler également avec un système à température variable, similaire à celui utilisé en R.P.E., mais étant donnée la faible intensité des signaux observés (l'oxyde de zinc est préalablement stabilisé sous O_2 sec à $420^\circ C$, comme pour les mesures de R.P.E. et de gravimétrie), il est préférable d'utiliser tout le volume utile de la sonde de R.M.N., pour y placer le maximum de solide. Par conséquent, les mesures ont été effectuées en discontinu, en utilisant un réacteur en pyrex pouvant être isolé rapidement, à l'aide de deux robinets, du circuit gazeux décrit ci-dessus, après un traitement adéquat. La masse de catalyseur est d'environ 2 grammes. Etant donné la faible intensité des signaux observés, ce sont en réalité les différences entre ceux-ci et le signal résiduel de la sonde de R.M.N. qui ont été mesurés. Les mesures sont effectuées rapidement à la température ambiante : aucune correction de température ne doit donc intervenir lors de la comparaison d'échantillons traités à différentes températures.

--0000000--

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

-()-()-()-()-()-()-()-()-

- (1) J.P. BEAUFILS, J.P. BONNELLE et B. GRAS
J. Chim. Phys. 62, 1005 (1965).
- (2) V.A. KOMAROV, V.M. DROZDAM et G.A. SHIF
Ser. Khim. Nauk. 10, 79 (1951).
- (3) J.P. BONNELLE
Thèse de Doctorat, Lille 1969.
- (4) M. SETAKA, K.M. SANCIER et T. KWAN
J. Catalysis 16, 44 (1970).
- (5) K.A. MULLER et J. SCHNEIDER
Phys. Letters 4, 288 (1963).

CHAPITRE III



NATURE DU SIGNAL DE R.P.E. ETUDIÉ

--0000000--0000000--

I - BIBLIOGRAPHIE -

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la nature du signal de R.P.E. observé sur nos échantillons d'oxyde de zinc à $g = 1,958$. Rappelons que ce signal est le seul visible dans les conditions expérimentales choisies.

Le spectre de R.P.E. de ZnO au voisinage de $g = 1,96$ a été très étudié dans différentes conditions. Sancier (1) a donné un tableau récapitulatif des observations et des interprétations des différents auteurs (voir tableau page suivante).

Il apparaît, d'après ce tableau, que le signal observé a été attribué :

- aux électrons de conduction de l'oxyde de zinc (b, l)
- aux électrons encore liés aux donneurs (b, c, d, j)
- à des vacances d'oxygène ou centres F (a, e, g, h, i, k)
- à des donneurs ionisés (Zn_i^+) (f, g)

Bien que les différentes interprétations ne soient pas définitivement établies dans certains cas, il apparaît donc que l'oxyde de zinc donne un signal de R.P.E. vers $g = 1,96$ de nature différente, selon le mode de préparation et les traitements qu'il a subis.

Dans notre cas, nous allons chercher quelle est l'hypothèse la plus probable compte tenu de nos constatations expérimentales.

T A B L E A U 1

Prétraitement	g	Attribution	Références
a) 1175°K - air	g// 1,956 g⊥ 1,957	vacances d'ions oxygènes	(5)
b) 1175°K - air	g// 1,956 g⊥ 1,955	Electrons libres soit dans la bande de conduction, soit dans une bande de donneurs	(2)
c) 1250°K - air	1,957	Donneurs en surface et dans le réseau	(3)
d) aucun	1,957	Donneurs dans le réseau	(3)
e) 1200°K - air puis 1125°K - air	1,9555 1,9580	Ions oxygènes en position interstitielle Défauts d'oxygènes	(6)
f) 775°K - vide	1,9567	Zn _i ⁺ interstitiel	(7)
g) 775°K - vide puis O ₂ ou T B H P	1,9660 1,9620	Zn _i ⁺ Vacances d'ions oxygènes	(7)
h) 775°K - O ₂ vide	1,9607	Vacances d'ions oxygènes	(7)
i) 775°K - vide puis O ₂ , NO etc...	1,957 1,961	Vacances d'ions oxygènes Vacances d'ions oxygènes	(8)
j) 1425°K - vide - Zn	1,957	Electrons liés aux donneurs	(4)
k) aucun - air	1,9539	Centres F	(9)
l) 575°K - vide, O ₂	1,9564 & 1,9600	Electrons de conduction	(1)

II - FORME DU SIGNAL -

Le pic est d'allure lorentzienne à toutes températures (fig. 11).

Cela permet un calcul simplifié des premiers moments M.

Le calcul montre (10) que, pour un signal lorentzien dérivé,

$$M = \frac{2\pi}{3^{1/2}} H_{pp} (L_{pp})^2$$

En application de ceci, la détermination du premier moment M de la raie et par suite du nombre de spins X, se fera :

- par la mesure de H_{pp} lorsque L_{pp} ne varie pas (ce qui est pratiquement toujours le cas à température constante),
- par le calcul de $H_{pp} (L_{pp})^2$ si L_{pp} varie ; L_{pp} peut varier de 3 gauss (à 20°C), à 6 ou 7 gauss (à 300°C) ; une mauvaise stabilisation, en présence d'O₂ humide, a pour effet d'augmenter L_{pp} assez fortement (jusqu'à 15 gauss environ).

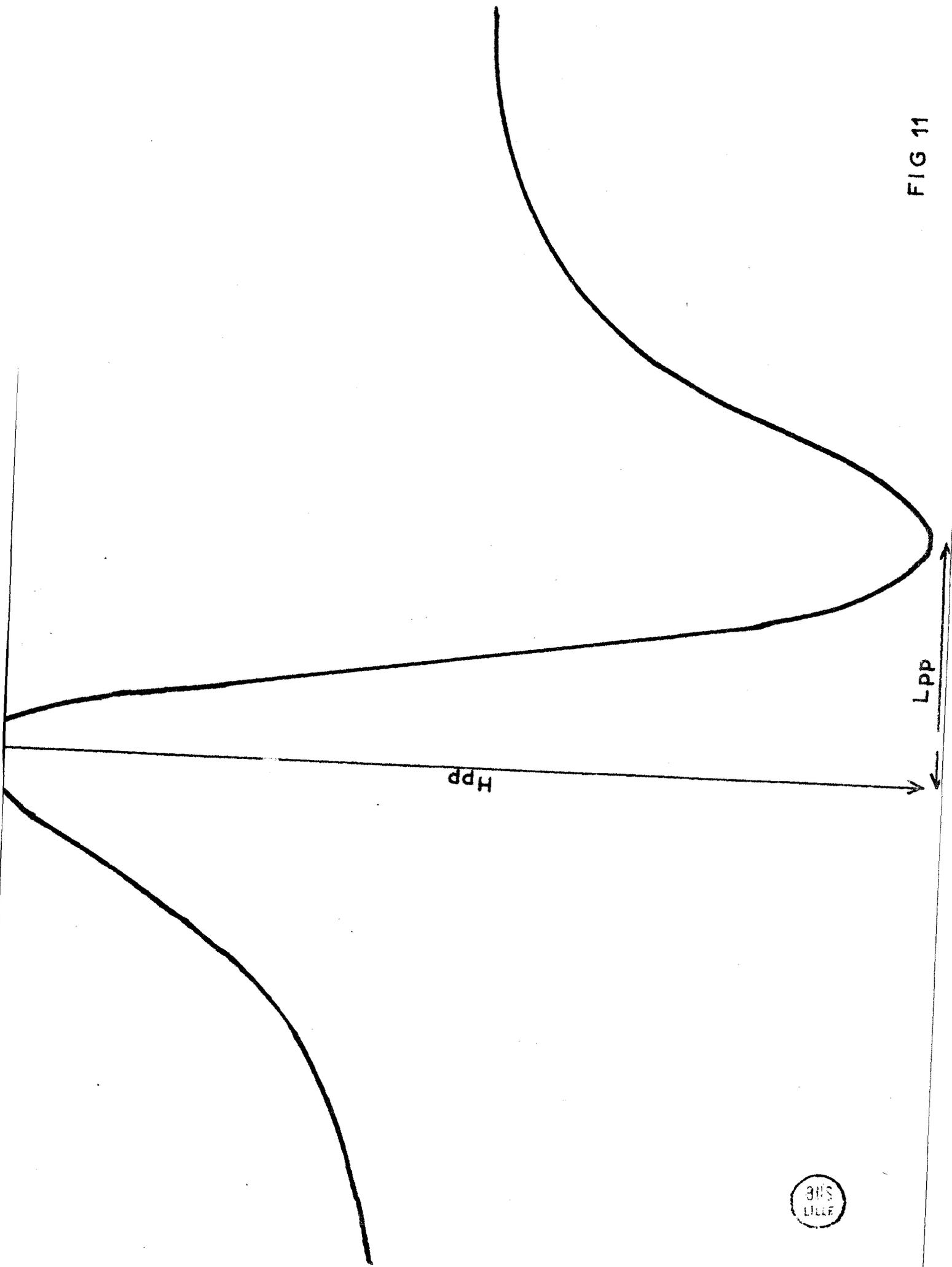
Du point de vue physique, un signal de R.P.E. de forme lorentzienne dans un solide signifie que l'interaction d'échange entre les spins est importante. Cette remarque ne permet d'éliminer aucune hypothèse, mais elle précise que le signal est dû à des spins délocalisés.

Précision des mesures :

Il est couramment admis que l'erreur maximale sur les mesures absolues du nombre de spins par R.P.E. est d'environ 50%. Ceci est vraisemblablement exact en ce qui concerne la valeur numérique absolue que nous calculons ; il en va différemment lorsque nous comparons nos résultats entre eux, toujours dans les mêmes conditions et en utilisant toujours le même procédé de calcul. L'erreur relative sur N_i peut alors se calculer en négligeant l'erreur commise sur N_c qui correspond toujours au même échantillon de référence :

$$\frac{\Delta N_i}{N_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta M_{iB}}{M_{iB}} + \frac{\Delta M_{iA}}{M_{iA}} + \frac{\Delta M_{cB}}{M_{cB}} + \frac{\Delta M_{cA}}{M_{cA}} \right)$$

FIG 11



3MS
LIFE

Dans le cas où les largeurs des signaux ne varient pas, l'erreur sur N_i n'atteint pas 5% ($\frac{\Delta H_{pp}}{H_{pp}}$ est de l'ordre de 2%). Lorsque les largeurs des signaux varient, l'erreur peut atteindre 20% ($\frac{\Delta L_{pp}}{L_{pp}}$ est de l'ordre de 5%).

Les comparaisons précises n'auront donc de sens que si L_{pp} est constante. Ces comparaisons ne seront alors justes qu'en valeurs relatives : la valeur numérique absolue ne restera connue qu'à 50% près.

III - VARIATION DE X AVEC LA TEMPERATURE -

La variation du signal en fonction de la température a été observée sous N_2 dans un domaine allant de -180°C à 300°C .

Les mesures ont été faites sur l'oxyde de zinc d'abord stabilisé, puis laissé 0h30 à 300°C sous un courant d'azote additionné de 5,5 torr d'hydrogène. La variation du signal corrigé a été étudiée entre 300°C et -180°C (fig. 12) ; la courbe obtenue est réversible.

On constate que le nombre de spins croît avec la température. L'hypothèse d'un signal de R.P.E. dû aux donneurs non ionisés doit être rejetée.

Nous pouvons admettre qu'à basse température (inférieure à -50°C), les phénomènes électroniques superficiels n'interviennent pas ; par conséquent, la pente de 0,018 eV mesurée dans ce domaine correspond bien à des phénomènes électroniques internes.

Nous pouvons alors considérer cette variation comme liée à l'ionisation des donneurs D contenus dans le semiconducteur. Le diagramme de bandes d'énergie doit donc être de la forme (fig. 13) :

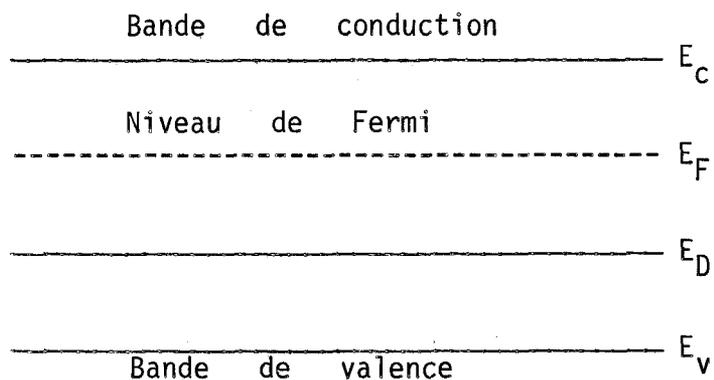


FIGURE 13

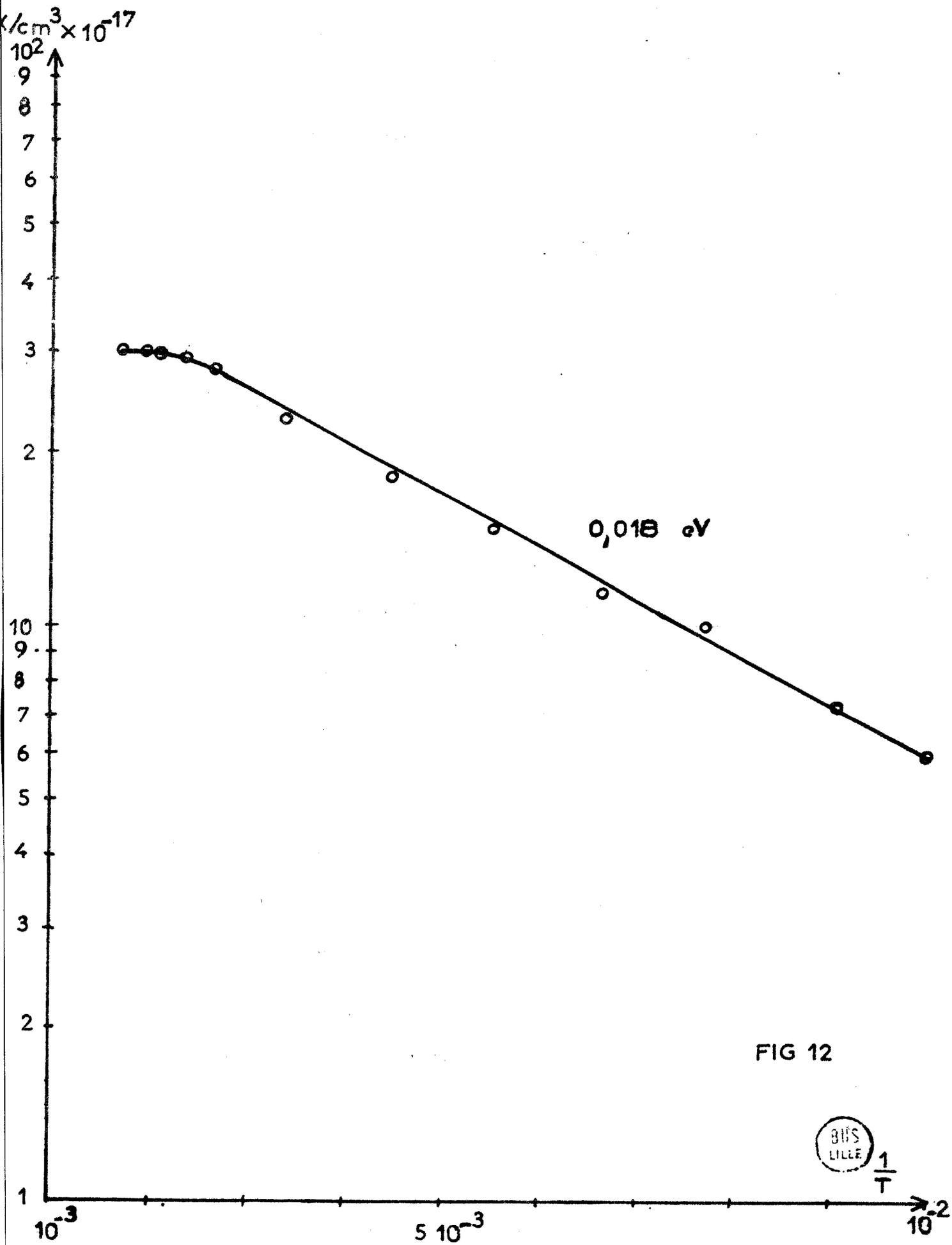


FIG 12

BIS
LILLE

$\frac{1}{T}$

Le nombre d'électrons de conduction (ou le nombre de donneurs ionisés) s'exprime dans ce cas :

$$n_b = \sqrt{N_D N_C} \exp \left(- \frac{E_C - E_D}{2kT} \right)$$

(annexe 1, fig. 3 et relation (6))

N_D est la concentration des donneurs considérés

N_C est la densité d'états dans le bas de la bande de conduction

Puisque la variation de X à basse température n'est pas due à des phénomènes superficiels, les variations de X sont donc proportionnelles aux variations de n_b .

Cela signifie par conséquent que le signal de R.P.E. est dû soit aux électrons de conduction, soit aux donneurs ionisés et que $E_C - E_D \approx 0,036$ eV.

Ce résultat est en bon accord avec ce qui est admis couramment, c'est-à-dire qu'il existe dans l'oxyde de zinc des donneurs Zn_i (zinc interstitiel) tels que :

$$E_C - E_{Zn_i} \approx 0,05 \text{ eV} \quad (11)(12)$$

Par contre les valeurs de X à haute température sont plus difficiles à interpréter. En effet, dans ce cas, les réactions superficielles ne sont plus négligeables. Des études semblables sous des atmosphères d'oxygène ou d'azote montrent des variations de X comparables à celles obtenues ci-dessus à basse température, mais les variations à haute température sont encore plus complexes qu'en présence d'hydrogène. D'autre part, l'étude sous vide ne peut être faite au-dessus de 200°C sans risquer de modifier N_D . Il est donc prématuré actuellement de conclure quant aux variations de X à haute température.

IV - VARIATION DU COEFFICIENT DE QUALITE DE LA CAVITE -

L'étude précédente en fonction de la température nous permet de supposer que le signal observé correspond :

- soit aux électrons de conduction
- soit aux donneurs ionisés Zn_i^+ (zinc interstitiel ionisé).

Nous allons essayer de préciser ce point en étudiant la variation du coefficient de qualité Q de la cavité lorsque X varie à 300°C en présence d'un mélange H_2/O_2 de composition variable (l'étude détaillée de ce phénomène sera abordée au chapitre V).

On sait en effet que, lorsque la conductivité σ de l'échantillon varie, la variation des pertes diélectriques dans la cavité entraîne une variation de Q :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_\epsilon}$$

Q_0 : coefficient de qualité de la cavité vide

Q_ϵ : coefficient lié aux pertes diélectriques dues à la présence de l'échantillon.

La théorie prévoit alors que $\Delta(\frac{1}{Q})$ est proportionnel à $\Delta\sigma$ (11) ou, puisque la conductivité σ est proportionnelle au nombre de porteurs libres :

$$\Delta(\frac{1}{Q}) \sim \Delta(n)$$

car nous considérons ici $(n) \gg (p)$, donc il s'agit essentiellement du nombre d'électrons libres.

D'autre part, lorsque Q varie, nous avons déjà signalé que le courant de déséquilibre du pont hyperfréquence I_f reçu par le détecteur varie linéairement avec $\Delta(\frac{1}{Q})$.

Nous vérifions alors que ΔI_f varie linéairement avec X (figure 14). Ceci montre donc qu'il existe une relation linéaire entre le nombre de spins X et le nombre d'électrons de conduction.

Dans les conditions expérimentales choisies, la variation du nombre de spins est due à des transferts électroniques de surface (voir chapitre V). Ces transferts électroniques n'interviennent pas directement sur le nombre de donneurs Zn_i^+ , tous ionisés à 300°C . L'hypothèse d'un signal de R.P.E. dû aux électrons de conduction est donc celle qui rend le mieux compte de l'ensemble des résultats.

Remarques :

1° - La semiconductivité de l'oxyde de zinc nous oblige à tenir compte d'un éventuel effet de peau.

Le calcul nous montre que l'épaisseur de peau δ est très supérieure à

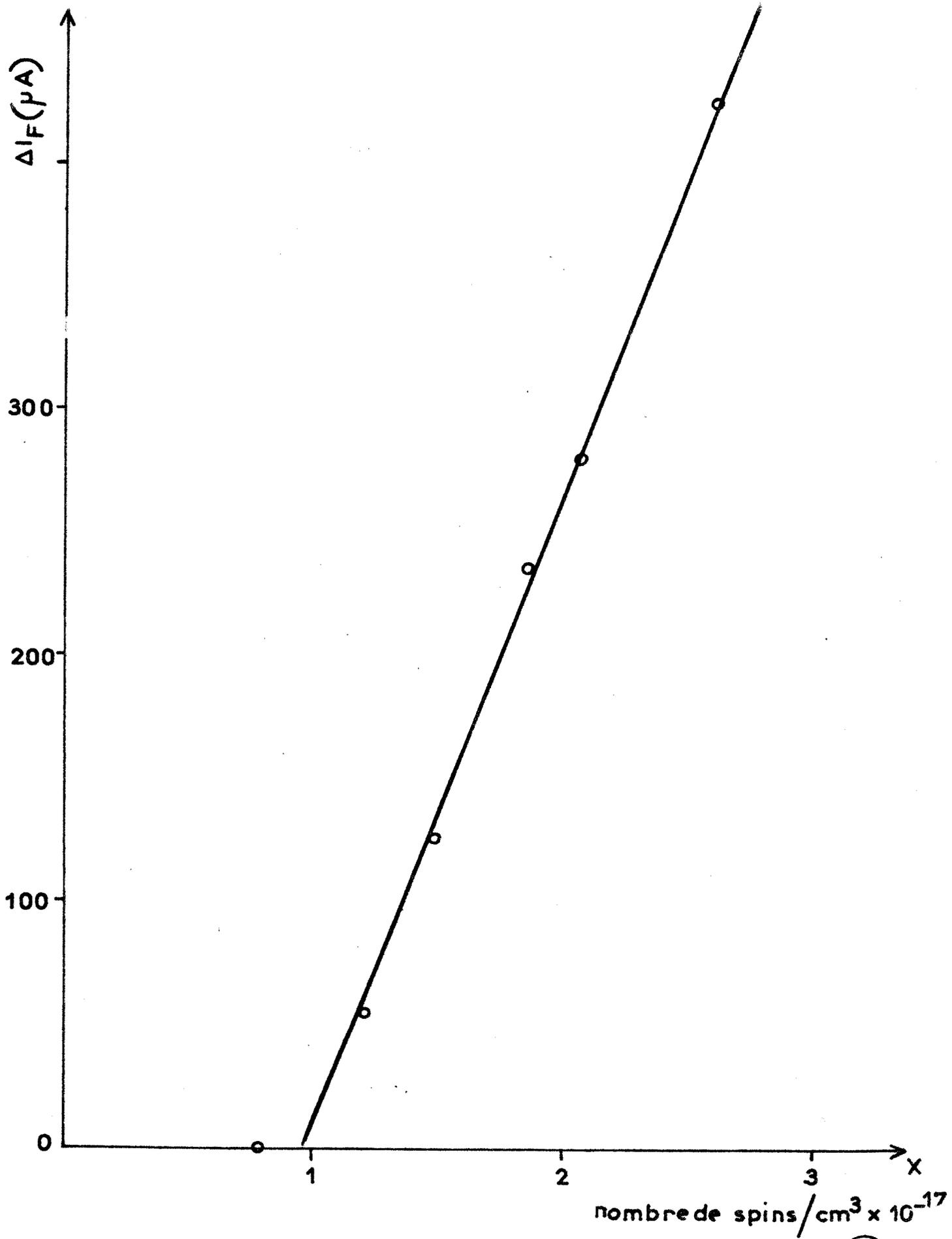


FIG 14



la dimension des grains estimée par microscopie électronique (13) : on observe des aiguilles fines de 2μ de large et des cristallites de $0,2\mu$ de diamètre, qui se transforment sous H_2 en petits disques de $0,1\mu$ de diamètre et $0,01$ à $0,02\mu$ d'épaisseur.

L'épaisseur de peau s'exprime (14) :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu\sigma f}} \approx 5 \text{ microns}$$

avec $\sigma \approx 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ (valeur la plus élevée mesurée sur nos échantillons)

$$\mu \approx 4\pi 10^{-7} \quad (\text{perméabilité du vide})$$

$$f \approx 10^{10} \text{ Hz}$$

Nous calculons $\delta \neq 5$ microns. L'effet de peau est donc négligeable.

2° - Nous avons admis que le signal de R.P.E. étudié obéit à la loi de Curie ; or, si cela est bien démontré dans le cas de spins localisés (théorie de Langevin), ce n'est pas généralement le cas pour des électrons de conduction (paramagnétisme de Pauli des métaux).

Néanmoins, dans le cas d'un semiconducteur, on peut montrer que le paramagnétisme varie effectivement en $\frac{1}{T}$: le moment magnétique macroscopique intervenant dans la mesure de R.P.E. peut s'écrire :

$$M = (n_- - n_+) \frac{1}{2} g \beta$$

$$\text{où } n_- = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} N(E) f(E - \frac{1}{2} g \beta B) dE$$

$$\text{et } n_+ = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} N(E) f(E + \frac{1}{2} g \beta B) dE$$

$\frac{1}{2} g \beta B$ est la perturbation énergétique due au spin de l'électron (composante magnétique $\frac{1}{2} g \beta$ plongée dans une induction B).

$N(E)$ est la densité d'états (divisée également en spins⁺ et en spins⁻).

$f(E)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac (annexe 1, relation (1)).

d'où
$$M = \frac{1}{2} g \beta \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{2} \{f(E - \frac{1}{2} g \beta B) - f(E + \frac{1}{2} g \beta B)\} N(E) dE$$

ou
$$M = \frac{1}{4} (g \beta)^2 B \int_{E_c}^{\infty} \left(-\frac{df}{dE}\right) N(E) dE$$

d'autre part, si :

$$\frac{E - E_F}{kT} \gg 1$$

$$f(E) \neq \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad \text{distribution de Boltzmann}$$

$$M \neq \frac{(g \beta)^2 B}{4 kT} \int_{E_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) N(E) dE$$

Or, le nombre d'électrons de conduction n_b vaut :

$$n_b = \int_{E_c}^{\infty} N(E) f(E) dE \neq \int_{E_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) N(E) dE$$

d'où $M = \frac{(g \beta)^2 B n_b}{4 kT}$, ce qui correspond bien à une variation du signal de R.P.E. proportionnelle à n_b et à $\frac{1}{T}$ (paramagnétisme classique).

La validité de cette loi repose sur l'approximation :

$$\frac{E - E_F}{kT} \gg 1$$

($E - E_F = 2 kT$ correspond approximativement à une erreur de 10%).

Etant donné que le niveau de Fermi est toujours dans la bande interdite, cette condition est donc vérifiée si :

$E_C - E_F > 2 kT$, ce qui est toujours vrai lorsque les donneurs Zn_i sont totalement ionisés (semiconducteur extrinsèque).

En conclusion, nous avons montré que le signal de R.P.E. à $g \# 1,96$, étudié dans nos conditions expérimentales, est bien dû aux électrons de conduction : les variations de ce signal avec la température, ainsi que les variations du coefficient de qualité de la cavité s'interprètent correctement dans le cadre de cette hypothèse. Nous avons vérifié de plus que l'effet de peau ne perturbe pas les mesures.

Nous allons maintenant analyser les variations de ce signal dans des conditions expérimentales variées, afin d'obtenir des informations sur la charge superficielle à différentes températures et sous différentes atmosphères.

--0000000--

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

-()-()-()-()-()-()-()-()-

- (1) K.M. SANCIER
Surf. Science 21, 1 (1970).
- (2) K.A. MULLER et J. SCHNEIDER
Phys. Letters 4, 288 (1963).
- (3) G.H. GEISLER et G.L. SIMMONS
Phys. Letters 11, 111 (1964).
- (4) J. SCHNEIDER et A. RAUBER
Z. Naturforsch 16a, 713 (1961).
- (5) P.H. KASAI
Phys. Rev. 130, 989 (1963).
- (6) D. KAHN, R. NINK et D. SEVERIN
Phys. Kondens. Materie. 5, 371 (1966).
- (7) M. CODELL, H. GISSER, J. WEISSBERG et R.D. IYENGAR
J. Phys. Chem. 72, 2460 (1968).
- (8) R.D. IYENGAR, V.V. SUBBA RAO et A.C. ZETTLEMOYER
Surf. Science 13, 251 (1969).
- (9) R.B. LAL et G.M. ARNETT
J. Phys. Soc. Japan 21, 2743 (1966).

- (10) C.P. POOLE
Electron Spin Resonance. Interscience Publishers, John Wiley and Sons
New-York, 799.
- (11) M. SETAKA, K.M. SANCIER et T. KWAN
J. Catalysis 16, 44 (1970).
- (12) A.R. HUTSON
Phys. Rev. 108, 222 (1957).
- (13) L. PONSOLLE
Thèse, Lille (1962).
- (14) G. BRUHAT
Electricité, Masson.

CHAPITRE IV



NATURE ET RÉACTIVITÉ DES ESPÈCES IONIQUES OXYGENE
À LA SURFACE DE ZnO

--0000000--0000000--

I - NATURE DES ESPÈCES OXYGENE ADSORBÉES -

De nombreuses études ont été effectuées sur ZnO afin d'identifier les espèces ioniques oxygène adsorbées. Deux techniques ont été principalement utilisées : l'effet Hall et la R.P.E.. Dans la majorité des cas, les mesures ont été réalisées en adsorbant de faibles quantités d'oxygène, après avoir dégazé fortement le solide. Les conditions expérimentales que nous avons choisies sont donc assez différentes (le catalyseur est étudié, après un prétraitement sous O_2 , sous courant gazeux). Néanmoins, il est intéressant de résumer les résultats essentiels obtenus lors de ces diverses études.

1° - Signal R.P.E. de O_2^- :

Les travaux de R.P.E. font état de l'observation sur ZnO, quelquefois à 77°K et assez souvent à température supérieure, de signaux à g voisin de 2. Ceux-ci n'apparaissent toutefois qu'après un dégazage de l'échantillon sous vide secondaire, à une température de l'ordre de 500°C. Parmi ces résultats, nous pouvons rappeler que :

- R.J. Kokes (1) a été un des premiers à observer sur ZnO à 77°K, un signal R.P.E. relatif aux espèces oxygène chimisorbées ; il l'attribue aux espèces superficielles O_2^- . Le signal

correspondant est un triplet dont les différentes valeurs de g peuvent être reliées à l'anisotropie de cette espèce.

- Y. Fujita et J. Turkevitch (2), ainsi que J.H. Lunsford (3) ont confirmé cette hypothèse.

2° - Signal R.P.E. de O_2^- :

M. Setaka et T. Kwan (4) ont étudié les variations du signal attribué à O_2^- avec la température : ils ont constaté qu'au-delà de $200^\circ C$, le triplet est remplacé par une seule raie qui disparaît au-delà de $370^\circ C$; ces auteurs attribuent ce nouveau signal à O^- , mais l'aspect isotrope de la raie R.P.E. permet de douter de cette attribution (2).

L'observation d'un tel signal reste d'ailleurs controversée : en effet, R.D. Iyengar, V.V. Subba Rao et A.C. Zettlemoyer (5) ont constaté la disparition totale du triplet attribué à O_2^- , par chauffage à $350^\circ C$, mais par contre ils n'ont pas vu apparaître de signal correspondant à O^- au-delà de $200^\circ C$. Ils en concluent que, si la transformation de O_2^- en O^- se produit au cours de ce chauffage, les O^- produits sur ZnO ne doivent pas être visibles en R.P.E..

Pourtant, si les signaux de R.P.E., dus aux espèces superficielles O^- , n'apparaissent pas sur ZnO, Tench et Lawson (6) ainsi que Williamson, Lunsford et Naccache (7) ont bien identifié un signal correspondant à cette espèce, après chimisorption de N_2O sur MgO irradié par des U.V. ou des rayons γ . Une étude à l'aide de l'isotope 17 de l'oxygène (8) prouve de manière irréfutable que le signal observé est bien dû à O^- . De nombreuses tentatives pour faire apparaître un signal semblable sur ZnO se sont révélées infructueuses ; seul un récent travail de N.B. Wong, Y. Ben Taarit et J.H. Lunsford (9) fait état d'un spectre obtenu par irradiation U.V. de ZnO à $77^\circ K$. Ce signal est comparable à celui obtenu sur MgO ; une adsorption préalable de N_2O (marqué avec ^{17}O) augmente considérablement la quantité d' O^- formés. Néanmoins, comme le signal ne montre pas de structure hyperfine due à ^{17}O , ces auteurs concluent que les O^- observés ne sont pas les espèces superficielles résultant de la décomposition de N_2O ; celles-ci seraient piégées dans des vacances anioniques existant en surface et le trou p^+ ainsi formé serait ensuite piégé dans une vacance cationique du réseau, voisine de O^- et qui serait alors responsable du signal observé.

En conclusion, si l'ensemble de ces travaux de R.P.E. prouve bien la formation de l'espèce superficielle O_2^- sur ZnO, à une température inférieure à 200°C, la formation de l'espèce superficielle O^- à haute température ne peut apparemment pas être montrée directement par cette technique. Ceci est corroboré par les calculs théoriques de Mikheikin, Mashchenko et Kazanskii (10) qui montrent que le spectre de R.P.E. de l'espèce adsorbée O^- ne peut être observé que lorsque son environnement a une symétrie bien particulière (C_{4v}).

La formation de l'espèce O^- à haute température sur ZnO doit donc être montrée à l'aide d'autres techniques.

3° - Etude par effet Hall :

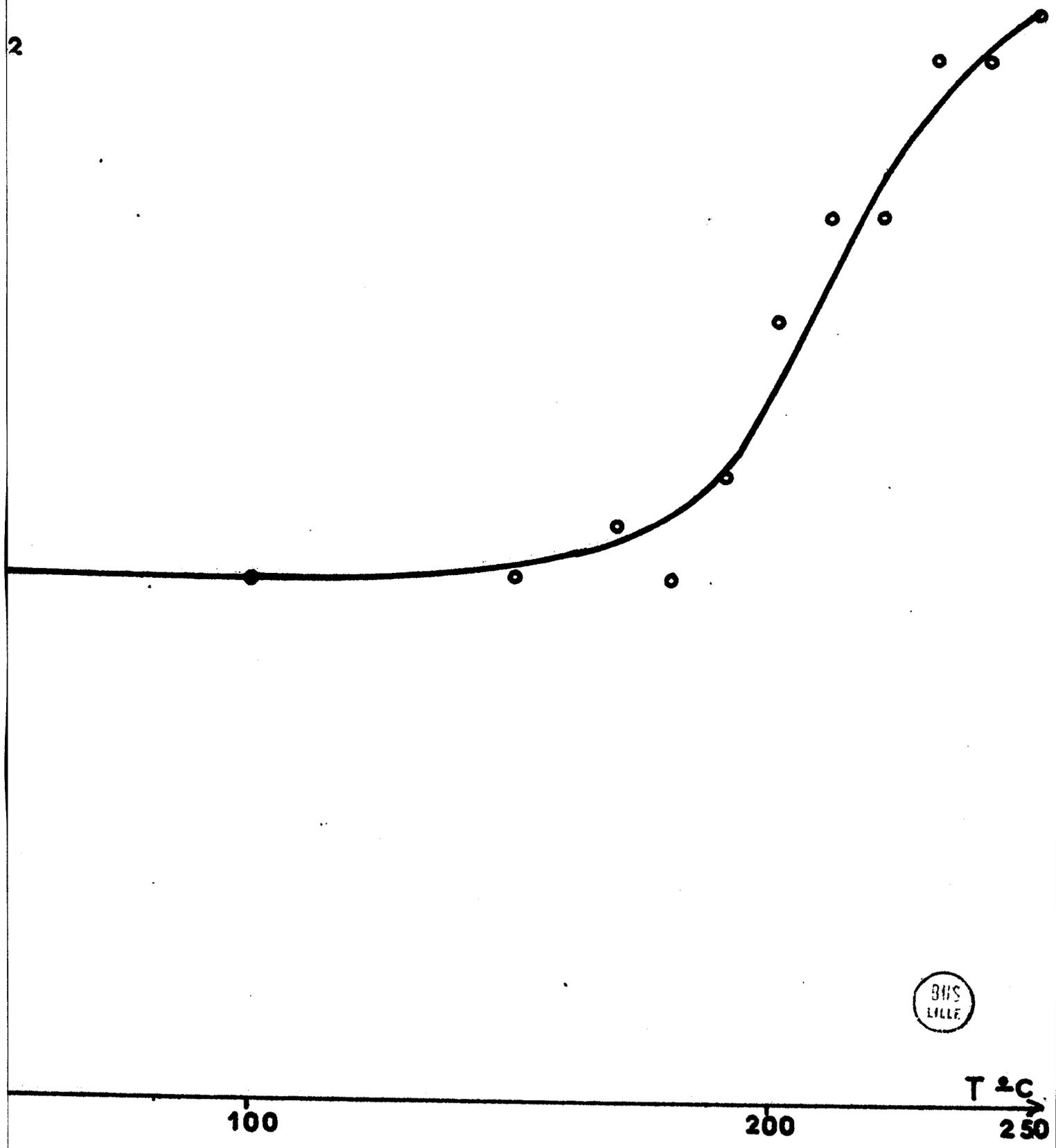
Chon et Pajarès (11) ont étudié, par effet Hall, dans le domaine de température 100°C - 250°C et dans le cas d'une surface dégazée préalablement sous vide, les variations du nombre d'électrons de conduction de l'oxyde de zinc dopé au gallium lors de l'adsorption de faibles quantités d'oxygène. La variation du nombre d'électrons de conduction Δn et la quantité correspondante de molécules d'oxygène adsorbées ΔO_2 ont été déterminées : la figure 15 représente les variations de $\Delta n/\Delta O_2$ observées par ces auteurs en fonction de la température à laquelle la mesure est effectuée.

Ces résultats montrent qu'en dessous de 200°C, une molécule d'oxygène se chimisorbe sur ZnO en captant un seul électron du solide, c'est-à-dire en formant l'espèce superficielle O_2^- , alors qu'à 250°C l'oxygène se chimisorbe en captant deux électrons par molécule et forme soit l'espèce superficielle O_2^{--} , soit, comme le supposent ces auteurs, l'espèce dissociée O^- .

4° - Résultats expérimentaux complémentaires :

En ce qui nous concerne, nos échantillons sont "stabilisés" préalablement sous une atmosphère d'oxygène à 420°C (chapitre II) et aucun signal relatif aux espèces superficielles n'est ensuite visible en R.P.E., même à basse température : les temps de relaxation relatifs à ces espèces sont vraisemblablement beaucoup trop courts, à cause de l'important recouvrement de la surface. L'exploitation de la R.P.E. dans ce domaine ne peut donc pas être poussée plus loin. Dans les conditions expérimentales que nous avons choisies, seul le signal à $g = 1,96$ est visible et nous avons donc étudié tout d'abord ses variations sous

$$\frac{\Delta n}{\Delta O_2}$$



BHS
LILLE

FIG 15

courant d'oxygène pur, en fonction de la température dans le domaine compris entre 20°C et 300°C (figure 16).

On constate qu'entre 250°C et 300°C, le nombre d'électrons de conduction X est faible, alors qu'au-dessous de 200°C il atteint des valeurs un peu plus élevées.

Il faut noter que l'évolution de X, lorsque nous diminuons la température au-dessous de 200°C après stabilisation du catalyseur, est lente : il est par exemple nécessaire d'attendre plusieurs heures avant d'obtenir un signal stable lorsque nous abaissons la température de 300°C à 150°C ; celui-ci croît lentement en fonction du temps jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur pratiquement constante (que nous considérerons comme la valeur de X stationnaire). Par contre, en réaugmentant la température à partir d'une valeur stationnaire à plus basse température, nous obtenons très rapidement une autre valeur de X stationnaire (au bout de quelques minutes).

Nous ne retiendrons ici que la courbe stationnaire et nous reviendrons par la suite sur l'aspect cinétique. Cette courbe présente en effet une analogie importante avec les résultats de Chon et Pajarès : les domaines de température, dans lesquels on observe une variation notable de charge superficielle, correspondent parfaitement. La courbe stationnaire que nous avons obtenue peut donc bien s'expliquer par l'existence des deux types d'espèces ioniques superficielles oxygène O_2^- et O^- . Dans notre cas, un bilan électronique semblable n'est pas faisable, car nous travaillons en régime dynamique, c'est-à-dire avec un recouvrement stationnaire de la surface par l'oxygène et il est évident que ce recouvrement doit varier avec la température ; malheureusement, la sensibilité des mesures gravimétriques n'est pas suffisante pour déterminer ces variations.

En conclusion, ce résultat confirme, dans nos conditions expérimentales, les observations de Chon et Pajarès, sur un ZnO non dopé. De plus, nous avons constaté la lenteur de la réaction $2 O^- \rightarrow O_2^- + e^-$. Ceci est un fait intéressant qui sera analysé de façon plus précise par la suite. Dans l'immédiat, nous en retiendrons la possibilité de "tremper" l'oxygène adsorbé à l'état O^- , et par conséquent d'obtenir 3 états du catalyseur :

- oxygène adsorbé à l'état O^- , stable à haute température
($T > 250^\circ\text{C}$)

$X / \text{cm}^3 \times 10^{-16}$

4

2

$P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$

FIG 16

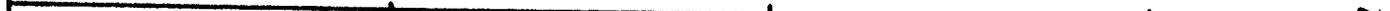


100

200

300

T °C



- oxygène adsorbé à l'état O_2^- , trempé à basse température ($T < 200^\circ C$)
- oxygène adsorbé à l'état O_2^- , stable à basse température ($T < 200^\circ C$)

L'adsorption de l'oxygène sur ZnO à une température supérieure à $250^\circ C$ est donc bien décrite par les deux réactions successives :



ne faisant intervenir qu'un seul transfert électronique
 $S =$ Site superficiel



elle nécessite, en plus du transfert électronique, l'existence d'un second site voisin du premier.

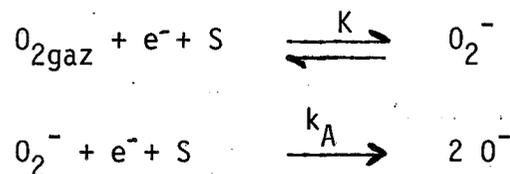
II - REACTIVITE DES ESPECES O^- ET O_2^-

Plusieurs travaux précis ont été réalisés dans ce domaine.

K.M. Sancier (12) a étudié par R.P.E. la réactivité avec CO des espèces oxygènes O_2^- et O^- sur ZnO. Il a analysé les variations relatives du signal à $g = 1,96$ et du triplet attribué à O_2^- lorsque ZnO est mis en présence de CO. Il a interprété ses résultats en supposant que l'espèce O^- ne donne pas de signal de R.P.E. et est beaucoup plus réactive que l'espèce O_2^- . Bien que le signal correspondant à l'espèce O^- ne soit pas détectable sur ZnO, ce résultat est intéressant car il est en accord avec des études récentes sur MgO irradié par des U.V., concernant la réactivité de O^- avec CO et les hydrocarbures légers (13) ; c'est pourquoi, après avoir effectué une synthèse des travaux effectués dans ce domaine, Dérouane et Védrine ont supposé de manière générale que l'espèce O^- est l'espèce intervenant dans les réactions d'oxydation catalytique (14).

Pour confirmer cette hypothèse dans notre cas, nous avons vérifié qu'en dessous de 200°C, H₂ n'a pas d'effet appréciable sur le signal R.P.E. des électrons de conduction si l'on se trouve dans l'état O₂⁻ (obtenu après une attente de plusieurs heures à 150°C sous O₂) ; par contre, l'admission immédiate d'H₂ à 150°C, dans l'état trempé O⁻ par un refroidissement rapide, provoque un accroissement important du signal (figure 17). La rapidité du phénomène observé n'en permet pas l'étude cinétique précise. On note simplement que X atteint très vite dans ces conditions une valeur comprise entre 2,5 et 3.10¹⁷/cm³. Ces résultats apportent donc un argument de poids pour étayer l'hypothèse de la réactivité de O⁻ dans nos conditions expérimentales. De plus, ceci correspond bien au domaine de température dans lequel se déroule la coadsorption H₂/O₂ : nous avons vu que, lorsque ZnO est en présence d'oxygène, l'espèce O⁻ existe seule et de manière stable à partir de 250°C, qui est justement la température à partir de laquelle, en présence d'hydrogène et d'oxygène, la coadsorption devient mesurable gravimétriquement (15). Cela signifie bien que l'espèce oxygène O⁻ est nécessaire pour que la coadsorption se déroule avec une vitesse appréciable.

En conclusion, dans le mécanisme de coadsorption, nous pouvons donc écrire l'étape acceptrice (adsorption de l'oxygène), au-dessus de 250°C :



et la vitesse acceptrice s'exprime bien (chapitre I) :

$$v_A = k_A K P_{\text{O}_2} n_s^2 (S)^2$$

où n_s : concentration superficielle des électrons libres de ZnO

(S) : concentration superficielle en sites vacants.

k_A : constante de vitesse de la réaction de formation O⁻ ; k_A doit diminuer fortement en dessous de 250°C pour tenir compte des constatations expérimentales

K : constante d'équilibre de chimisorption de O₂⁻ ; cet équilibre est plus rapide que la seconde réaction (formation de O⁻).

$X \times 10^{-3} / \text{cm}^3$

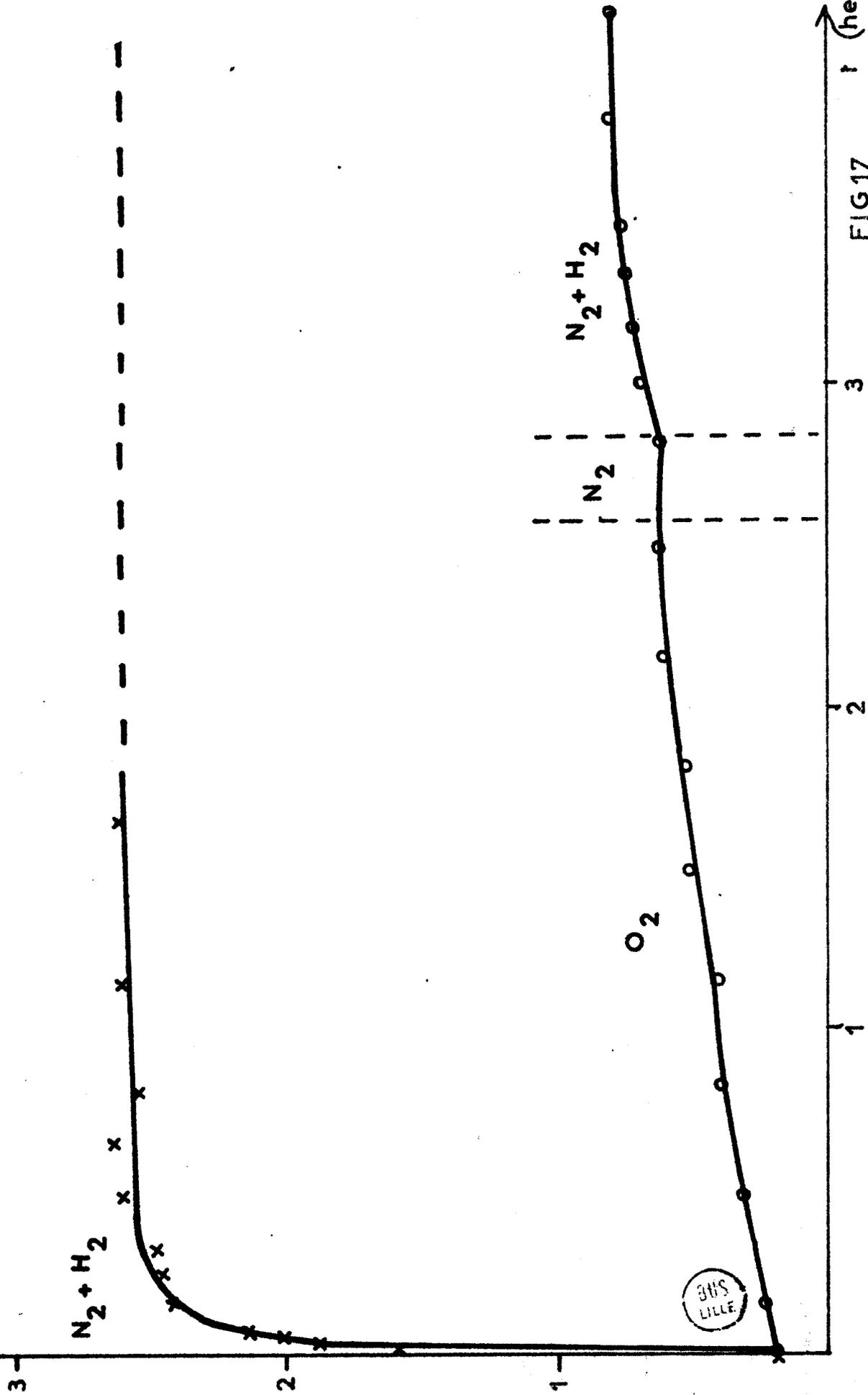


FIG 17

Pour compléter ce mécanisme, il reste à préciser la forme de l'étape donatrice qui doit également faire intervenir l'espèce O^- .

Dans ce but, nous allons étudier l'évolution du nombre d'électrons de conduction en introduisant le réducteur H_2 , seul ou avec de l'oxygène, afin de déterminer si les espèces superficielles positives interviennent ou non dans la coadsorption. La résolution de ce problème est liée à la détermination de la charge superficielle q_s , que nous devons déduire de la mesure du nombre d'électrons de conduction X , par R.P.E.. Il est nécessaire pour cela de connaître la valeur particulière X_0 du nombre d'électrons de conduction lorsque $q_s = 0$ (bandes plates). Nous allons aborder maintenant ce point, qui est essentiel dans notre travail.

--0000000--

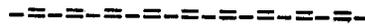
B I B L I O G R A P H I E

-()-()-()-()-()-()-()-()-

- (1) R.J. KOKES
J. Phys. Chem. 66, 99 (1962).
R.J. KOKES
Proc. 3rd Int. Congress Catalysis, Amsterdam, 484, 1964.
- (2) Y. FUJITA, J. TURKEVITCH
Discussion Faraday Soc. 4, 407 (1966).
- (3) J.H. LUNSFORD
J. Chem. Phys. 44, 1487 (1966).
- (4) M. SETAKA et T. KWAN
Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1414 (1965).
- (5) R.D. IVENGAR, V.V. SUBBA RAO et A.C. ZETTMAYER
Surf. Science 13, 251 (1969).
- (6) A.J. TENCH, T. LAWSON
Chem. Phys. Letters 7, 459 (1970).
A.J. TENCH, T. LAWSON et J.F.J. KIBBLEWHITE
J. C.S. Faraday I, 68, 1169 (1972).
- (7) W.B. WILLIAMSON, J.H. LUNSFORD et C. NACCACHE
Chem. Phys. Letters 9, 33 (1971).

- (8) N.B. WONG et J.H. LUNSFORD
J. Chem. Phys. 55, 3007 (1971).
- (9) N.B. WONG, Y. BEN TAARIT et J.H. LUNSFORD
J. Chem. Phys. 60, 2148 (1974).
- (10) I.D. MIKHEIKIN, A.I. MASHCHENKO et V.B. KAZANSKII
Kin. i Kataliz 8, 1363 (1967).
- (11) H. CHON et J. PAJARES
J. Catalysis 14, 257 (1969).
- (12) K.M. SANCIER
J. Catalysis 9, 331 (1967).
- (13) C. NACCACHE
Chem. Phys. Letters 11, 323 (1971).
- (14) E.G. DEROUANE et J.C. VEDRINE
Ind. Chim. Belg. 38, 375 (1973).
- (15) J.P. BONNELLE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1969.

CHAPITRE V



CALCUL DE LA HAUTEUR DE BARRIÈRE DE POTENTIEL V_s

--0000000--0000000--

Nous avons observé les variations du signal à $g = 1,96$, lorsque l'oxyde de zinc se trouve en présence d'hydrogène ou d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans le domaine de température $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$. Nous avons vu que sous oxygène pur, le nombre d'électrons de conduction X_{O_2} est très faible dans ce domaine de température : il est compris suivant les cas entre la limite de détection et $2 \cdot 10^{+16}$ par cm^3 . Pour des pressions d'oxygène plus faibles (de l'ordre de 10 torrs), il atteint des valeurs légèrement supérieures (2 à $4 \cdot 10^{+16}$ par cm^3).

I - EXISTENCE D'UNE LIMITE SUPÉRIEURE DU NOMBRE D'ELECTRONS DE CONDUCTION -

1° - Adsorption d'hydrogène :

Sous hydrogène seul, l'oxyde de zinc devient très conducteur (1) et l'on a constaté à 320°C un début de réduction de l'oxyde à l'état de zinc : les mesures thermogravimétriques ont montré, à cette température, une perte de poids ininterrompue, en accord avec d'autres auteurs (2) et des vapeurs de zinc se condensent sur les parois du réacteur à la sortie du four. Ce phénomène se traduit en R.P.E. par un élargissement important du signal à $g = 1,96$ et par une chute considérable du coefficient de qualité de la cavité, dès 300°C lorsque l'oxyde de zinc est laissé plus de 30 minutes sous $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Néanmoins, en utilisant de très faibles pressions partielles d'hydrogène, et à condition de ne pas attendre trop longtemps, nous avons réussi à obtenir, même à 300°C , un signal mesurable et correspondant à un

nombre de spins X_{H_2} stable de l'ordre de $3.10^{17}/\text{cm}^3$. Cette valeur ne varie pas lorsque l'on diminue ensuite la température jusqu'à 200°C sous $N_2 + H_2$.

2° - Coadsorption H_2/O_2 :

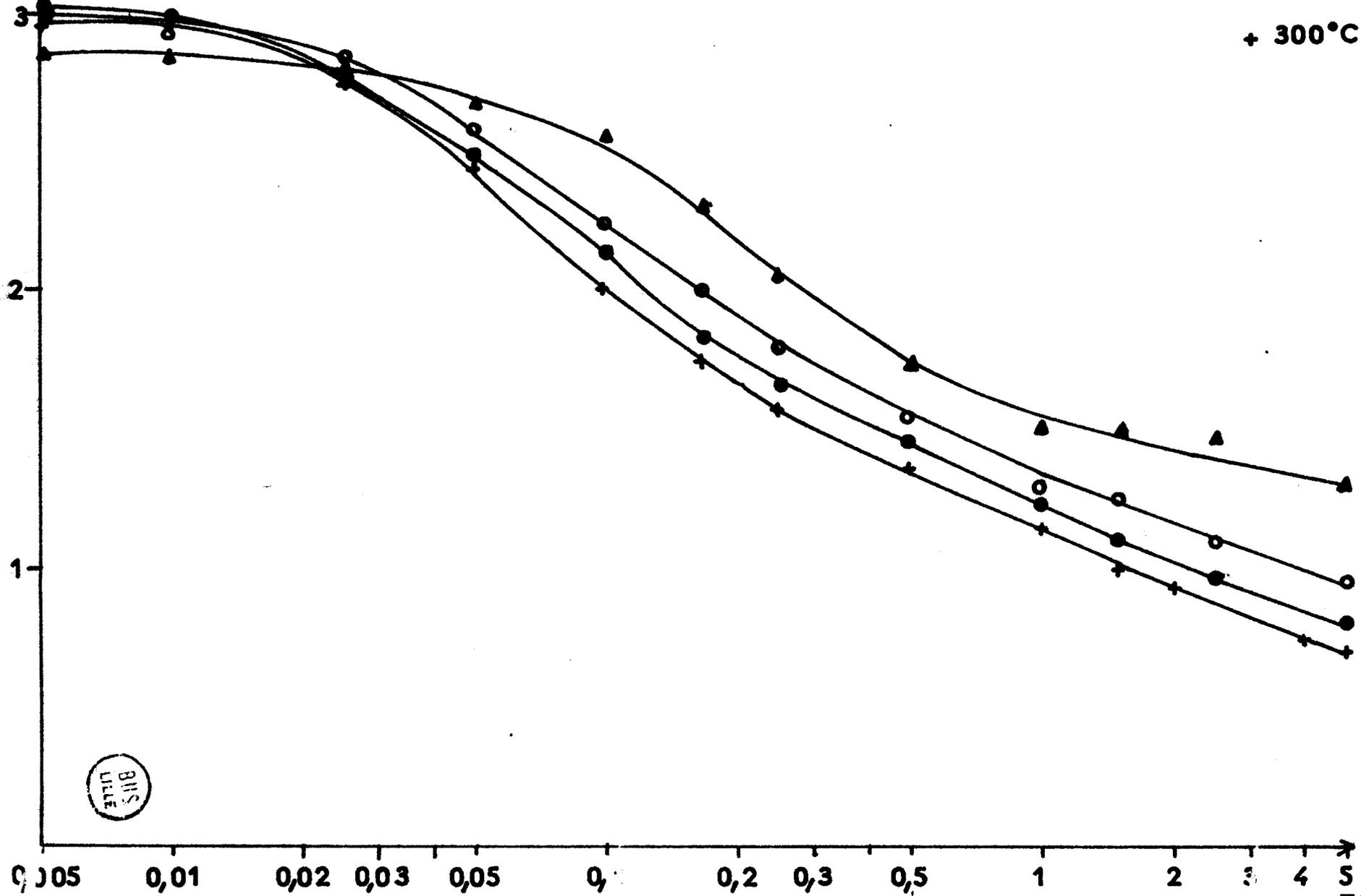
En présence à la fois d'oxygène et d'hydrogène et pour des pressions partielles variant de quelques torrs à quelques dizaines de torrs, nous constatons que le nombre d'électrons de conduction X prend alors des valeurs comprises entre les limites X_{O_2} et X_{H_2} déterminées ci-dessus ; d'autre part, nous remarquons un fait important² : X atteint assez rapidement une valeur stable dans le temps, qui ne dépend que du rapport des pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène, pour une température donnée dans le domaine $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$.

Nous avons donc déterminé les valeurs de X en fonction de P_{O_2}/P_{H_2} dans ce domaine (figure 18). Nous constatons, en diminuant la température, qu'à partir de 240°C les phénomènes observés deviennent moins reproductibles et évoluent lentement avec le temps - contrairement à ce qui se passe à température plus élevée-. A 200°C , nous n'observons plus aucun effet électronique lorsque nous faisons varier les pressions partielles des deux gaz.

Un résultat remarquable se dégage de cette étude : le nombre d'électrons de conduction ne dépend plus ni de la pression d'hydrogène, ni de la température lorsque le rapport P_{O_2}/P_{H_2} devient suffisamment petit. De plus, la valeur obtenue est pratiquement celle mesurée en présence d'hydrogène seul (X_{H_2}). Il existe donc une valeur limite supérieure du nombre d'électrons libres du solide, correspondant à une valeur limite de la charge superficielle. A quels phénomènes correspondent ces limites ? Si nous supposons que l'hydrogène seul peut donner des électrons au semiconducteur, la valeur limite observée correspond alors à un recouvrement ultime de la surface par les espèces positives hydrogène. Cette limitation n'est pas due à un effet électrostatique. En effet, l'introduction d'électrons supplémentaires dans le solide doit créer une charge d'accumulation et moins modifier la barrière de potentiel que dans le cas d'une charge d'appauvrissement ; la charge superficielle q_s peut donc varier plus fortement après l'obtention du potentiel de bande plate ($V_s = 0$) qu'avant. Nous n'observons pas de valeur remarquable de q_s correspondant à un tel changement des phénomènes et la limite observée correspond par conséquent à l'épuisement d'une espèce chimique capable de fournir les électrons.

$\gamma_{\text{cm}^3} \times 10^{-11}$

- ▲ 240°C
- 260°C
- 280°C
- + 300°C



PO_2/PH_2

FIG 18

Compte tenu de la conclusion du chapitre IV, nous écrirons donc la réaction d'adsorption de l'hydrogène sous la forme suivante (mécanisme du type (i) du chapitre I) :



3° - Adsorption de CO :

Comme le mécanisme de type (i) est justement celui proposé par Chon et Prater dans le cas de la réaction d'oxydation de CO sur ZnO (3), nous avons décidé de mesurer également la valeur de X_{CO} en admettant de l'oxyde de carbone dans N_2 , dans les mêmes conditions que pour l'hydrogène, et nous avons constaté effectivement, qu'aux erreurs de mesures près, $X_{\text{CO}} = X_{\text{H}_2} \approx 3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$. La similitude de ces deux résultats confirme notre hypothèse concernant la limitation du nombre d'électrons de conduction. Il est alors nécessaire de relier les variations de X à celles de la charge superficielle q_s et il est tentant d'assimiler q_s au nombre d'ions O^- pour les températures supérieures à 250°C . Dans ces conditions on aura $X_{\text{CO}} = X_{\text{H}_2} = X_0$ où X_0 est le nombre d'électrons de conduction lorsque les bandes sont plates. Cette théorie doit permettre de calculer la hauteur de la barrière de potentiel V_s d'après la relation (5). D'autre part, cette similitude nous incite à étudier plus en détails le mécanisme de coadsorption de CO/O_2 : ceci sera fait dans le chapitre VII.

II - RELATION ENTRE X ET V_s -

1° - Théorie :

Les mesures de R.P.E. nous permettent d'atteindre le nombre moyen X d'électrons de conduction par unité de volume de la poudre d'oxyde de zinc ; le bilan des charges, dans le cas d'une charge superficielle négative, s'exprime en considérant que $p_b \ll n_b$:

$$X_0 - X = a \cdot q_s \quad (13)$$

X_0 = valeur de X lorsque les bandes sont plates = $3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$

a = aire volumique de la poudre d'oxyde de zinc

$a = a_s \times \rho'$

a_s = aire spécifique de ZnO = $16 \text{ m}^2/\text{g}$ (mesure B.E.T.)

ρ' = masse volumique apparente de la poudre ZnO $\approx 1 \text{ g}/\text{cm}^3$

ρ = masse volumique réelle de ZnO cristallin = $5,6 \text{ g}/\text{cm}^3$

En effet, les valeurs de X mesurées dépendent du tassement de la poudre, donc de sa masse volumique apparente. Pour un grain d'oxyde de zinc, lorsque $q_s = 0$ (bandes plates), le nombre d'électrons de conduction par unité de volume du solide est égal à n_b ; pour une poudre, nous avons :

$$X_0 = \frac{\rho_i}{\rho} n_b$$

La charge superficielle q_s s'exprime en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel V_s (5) :

$$q_s^2 = \frac{2 \epsilon N_D}{e} \left(V_s - \frac{kT}{e} \right)$$

La confirmation de la valeur de X_0 peut donc être obtenue par la vérification de la relation :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{2 a^2 \epsilon N_D}{e} \left(V_s - \frac{kT}{e} \right) \quad (14)$$

En remplaçant les divers paramètres par les valeurs numériques :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$k = 1,39 \cdot 10^{-23} \text{ J.degré}^{-1}$$

$$a = 1,6 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\epsilon \neq 10 \times \epsilon_0 \neq 10^{-10} \text{ MKSA} \quad (4) \text{ (remarque 2)}$$

$$N_D = n_b = 5,6 \times X_0 = 1,68 \cdot 10^{24} / \text{m}^3$$

nous obtenons :

$$V_s = 1,86 \cdot 10^{-36} (X_0 - X)^2 + 0,869 \cdot 10^{-4} \text{ T} \quad (14')$$

où V_s s'exprime en volt et X en nombre de spins par cm^3 .

2° - Confirmation de la valeur numérique X_0 :

Au cours de la coadsorption H_2/O_2 , la mesure directe de V_s par la technique des potentiels de contact n'est pas possible (à cause des effets dipolaires dus à H_2O adsorbée).

Nous pouvons néanmoins calculer V_s à l'aide de la relation (14') et nous constatons que pour $X_0 = 3 \cdot 10^{17}/cm^3$, V_s est une fonction linéaire croissante du logarithme de $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$ (figure 19). Pour des valeurs numériques de X_0 différentes, cette linéarité n'existe plus.

Ce point important est à relier aux mesures de conductivité électrique faites par Bonnelle : la conductivité de ZnO, mesurée à un recouvrement en eau constant, décroît linéairement avec $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$. Or, la conductivité est liée au passage des électrons d'un grain de ZnO à un autre grain de ZnO et ce passage se fait en franchissant la barrière de potentiel superficielle, donc la conductivité est bien proportionnelle à $\exp - \frac{eV_s}{kT}$.

La loi expérimentale obtenue en conductivité s'écrit :

$$\exp \frac{\lambda eV_s}{kT} = A \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$$

$A = Cte$

$\lambda \neq 3$

$$\text{soit à } 300^\circ C \quad V_{s(mV)} = 38,2 \log \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} + Cte$$

Nos mesures de R.P.E. aboutissent à :

$$V_s = 46 \log \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} + Cte$$

Nous obtenons donc un accord quantitatif entre les deux types de mesures : R.P.E. et conductivité. L'erreur de 20% sur λ est compatible avec les erreurs expérimentales sur l'évaluation du nombre de spins. Nous avons complété cette étude avec des mesures effectuées à plus basse température : les valeurs de V_s calculées sont représentées sur la figure 20. Nous vérifions ici encore la loi précédente (figure 21), toutefois il faut remarquer qu'en dessous de $240^\circ C$ la valeur de λ n'a plus de sens, les espèces O_2^- interagissent et la théorie n'est plus applicable.

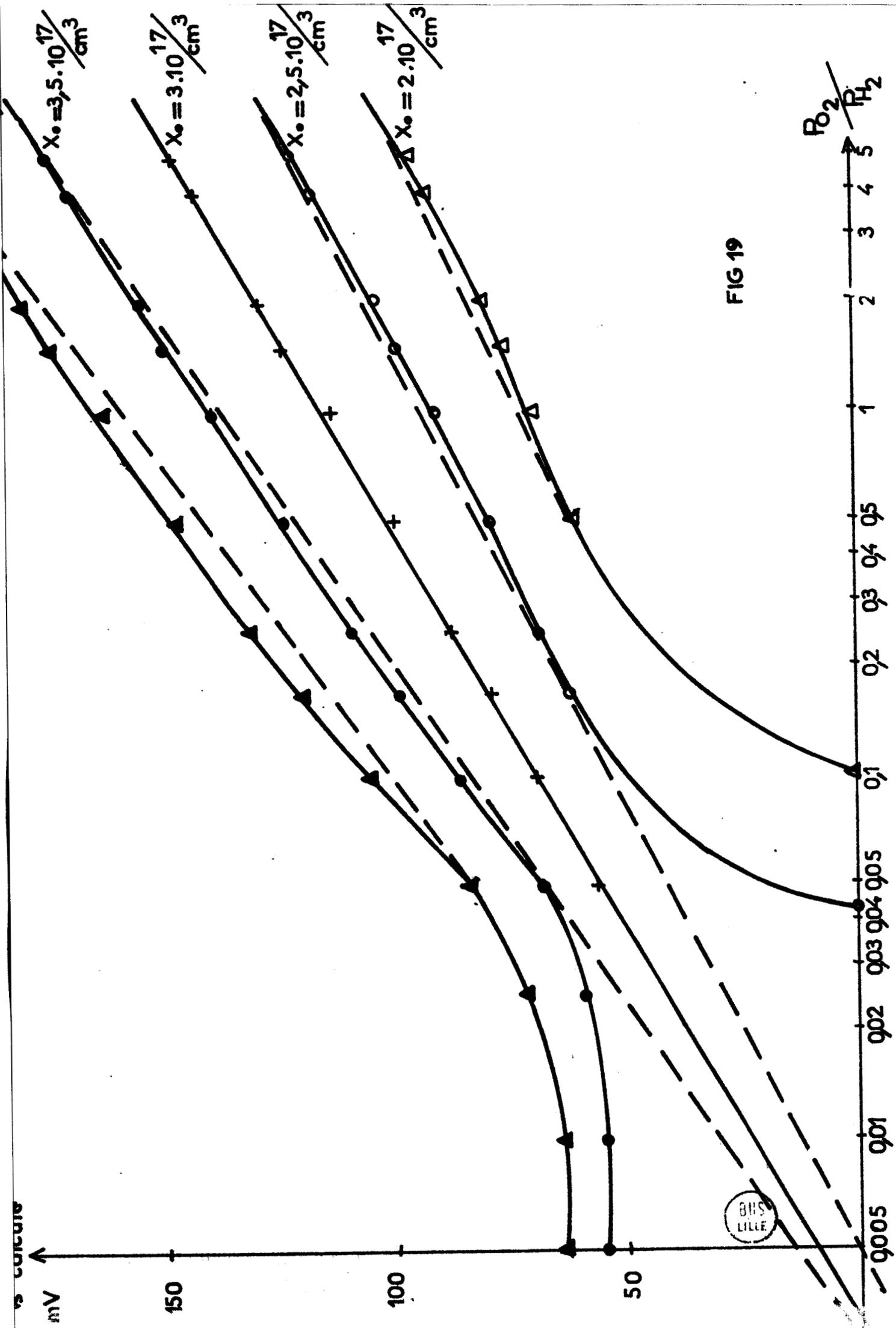


FIG 19

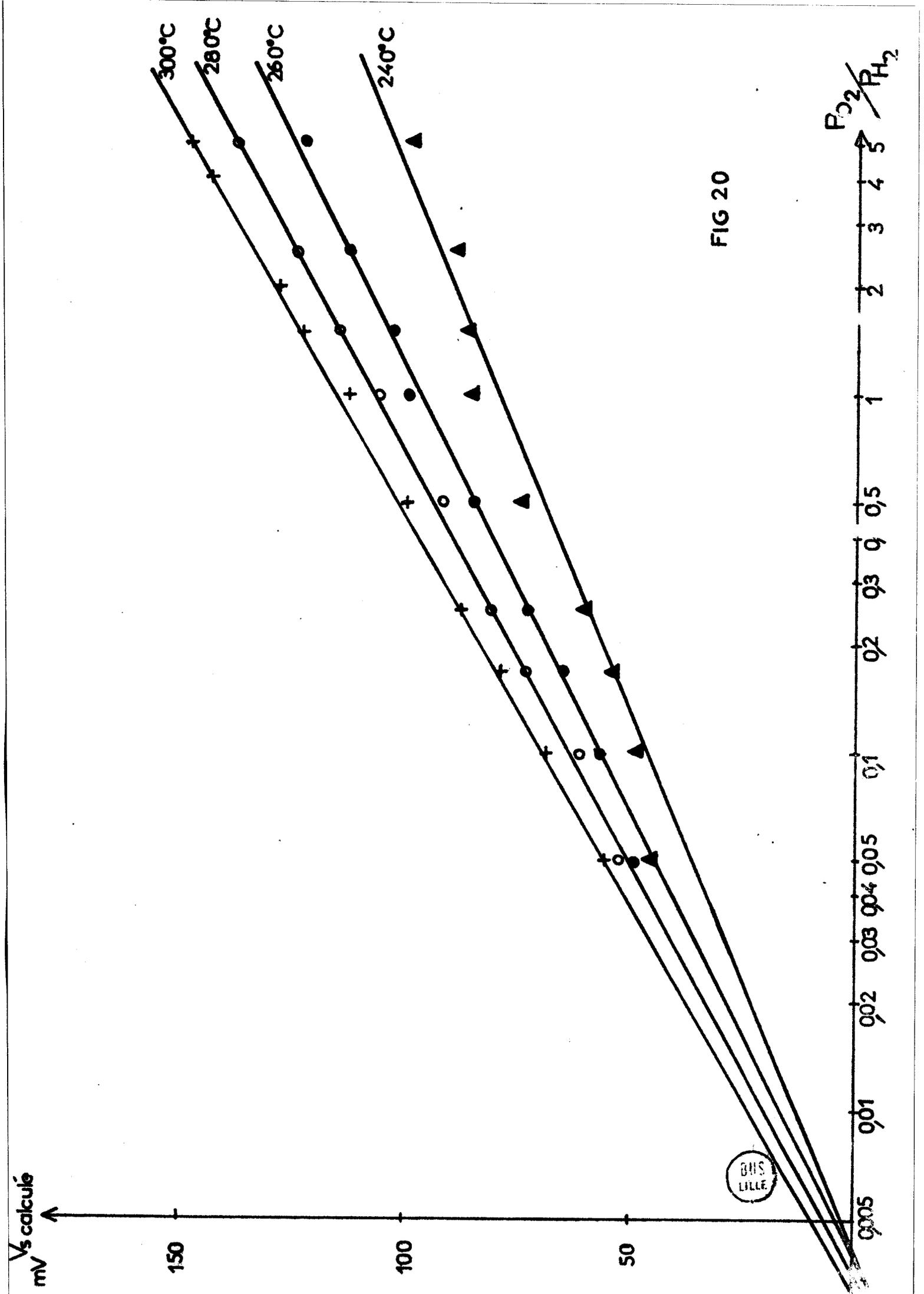


FIG 20

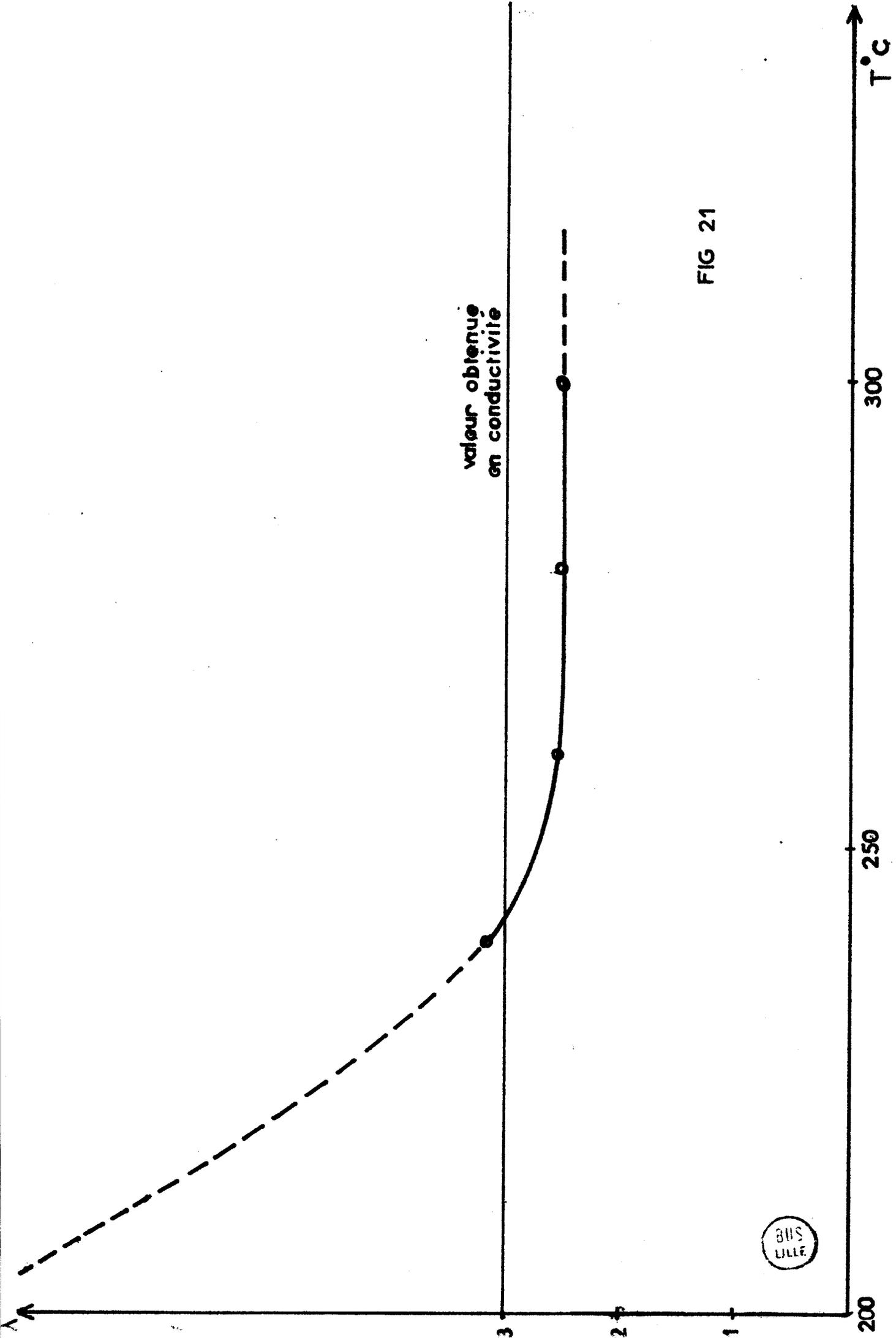


FIG 21



Remarques sur la précision des calculs :

Remarque 1 : Nous avons utilisé une valeur de la constante diélectrique mesurée sur des échantillons monocristallins à basse fréquence (4). En effet, une mesure directe de ce paramètre sur notre poudre ne nous donnerait pas une valeur correcte car les effets capacitifs entre les grains perturbent considérablement les phénomènes (5).

Remarque 2 : En toute rigueur, il faudrait utiliser dans les calculs, non pas la relation (5) qui n'est approchée, mais la relation complète démontrée dans le chapitre I. Celle-ci conduit alors à :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{2 \epsilon kT N_D a^2}{e^2} \left(\frac{eV_s}{kT} + \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) - 1 \right)$$

L'écart de la relation (14) par rapport à cette dernière est évidemment d'autant plus important que V_s est petit. Nous avons calculé néanmoins que cet écart est faible (il reste inférieur à 20 mV) et les conclusions ci-dessus restent valables, à savoir :

- que c'est encore pour $X_0 = 3.10^{17}/\text{cm}^3$ que l'alignement des points expérimentaux est le meilleur,
- que la valeur numérique de λ reste compatible avec la valeur numérique obtenue lors des mesures de conductivité, compte tenu des incertitudes dans l'évaluation des nombres de spins.

Nous pouvons donc nous satisfaire de la loi approchée (14), qui est beaucoup moins lourde à utiliser que l'équation complète.

III - CALCUL DE LA POSITION DU NIVEAU DE FERMI DE L'OXYDE DE ZINC -

La connaissance de X_0 permet de calculer N_D et nous donne la possibilité de déterminer la position du niveau de Fermi de l'oxyde de zinc ; en effet, nous pouvons écrire, lorsque tous les donneurs sont ionisés, (annexe I, relation (4)) :

$$n_b = N_D = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$

La valeur numérique de N_C à 300°K est de $3.10^{19}/\text{cm}^3$ pour un monocristal de ZnO (6) ; à 573°K et compte tenu du fait que N_C est proportionnel à $T^{3/2}$ (annexe I), elle est donc de $8.10^{19}/\text{cm}^3$. Puisque N_D est de l'ordre de $1,7.10^{18}/\text{cm}^3$, nous vérifions bien que le semiconducteur n'est pas dégénéré. Nous calculons alors $E_C - E_F \approx 0,20$ eV à 573°K, l'ionisation des donneurs est donc bien totale à cette température (rappelons que le niveau donneur correspondant au zinc interstitiel se trouve à quelques centièmes d'eV en-dessous du bas de la bande de conduction).

Nous pouvons également déterminer les variations de E_F avec la température, en supposant toujours que n_b reste constant (semiconducteur extrinsèque) (figure 22). Cette courbe est à relier à la figure 4 de l'annexe I. Nous voyons alors qu'à 20°C, l'hypothèse de l'ionisation totale des donneurs n'est plus valable : un calcul analogue à celui effectué ci-dessus montre que $E_C - E_F$ serait alors voisin de 0,05 eV et le semiconducteur n'est donc plus extrinsèque ; pour déterminer la véritable position du niveau de Fermi à cette température, il faudrait donc tenir compte de l'ionisation partielle des donneurs. Ce résultat explique bien l'évolution en fonction de la température de la valeur de X_{H_2} en dessous de 100°C (figure 12).

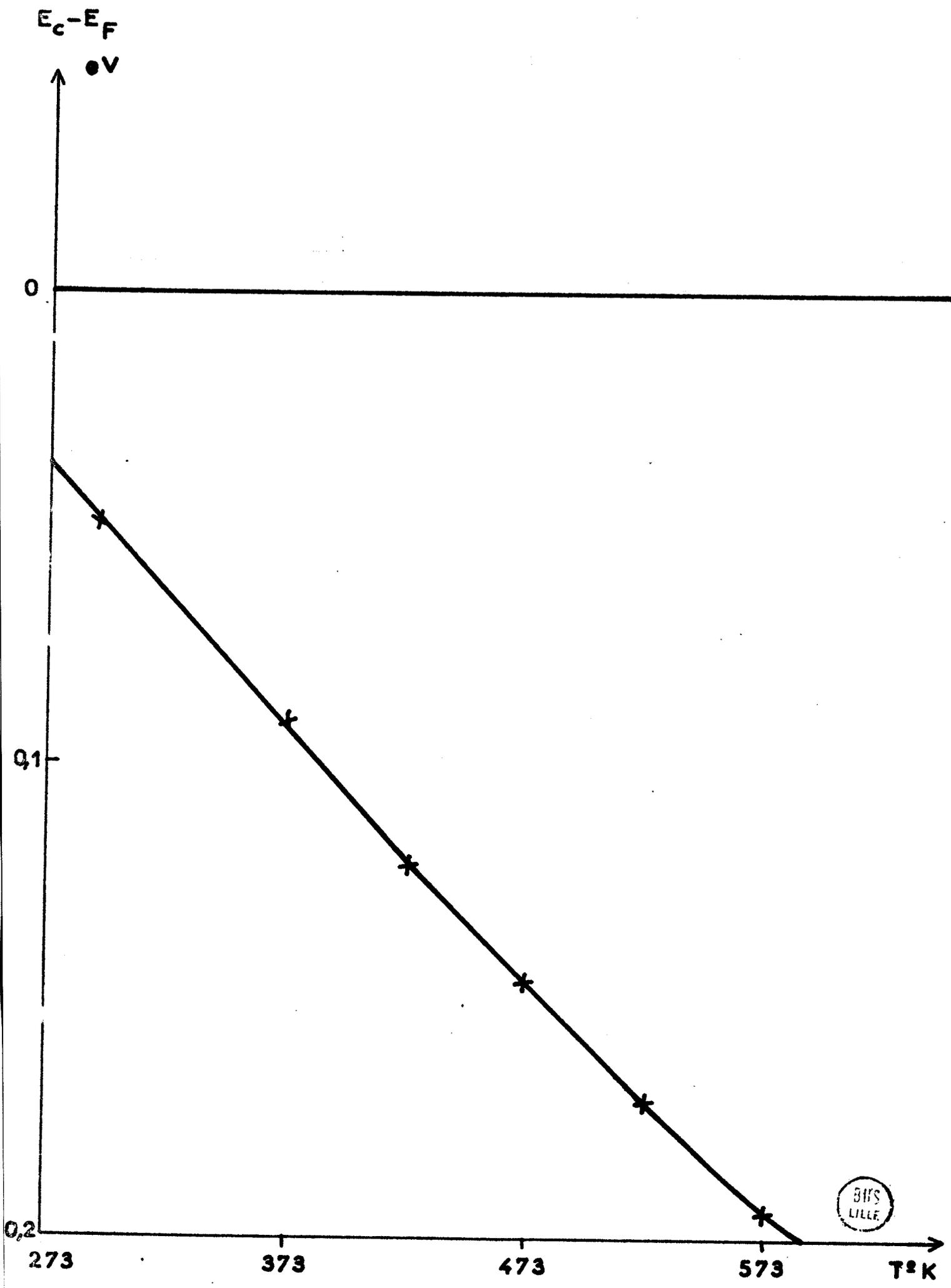
IV - CALCUL DE LA PROFONDEUR DE PENETRATION DE LA BARRIERE DE POTENTIEL -

Nous pouvons estimer la profondeur l de pénétration de la barrière de potentiel superficielle à partir des valeurs numériques de la charge superficielle q_s et de la concentration n_b des électrons de conduction en bandes plates, dans un grain de ZnO. Nous supposerons un modèle simplifié pour la répartition des électrons dans le solide :

$$n = 0 \text{ pour une profondeur inférieure à } l$$

$$n = n_b \text{ pour une profondeur supérieure ou égale à } l$$

Ce modèle nous permet d'estimer la pénétration minimale de la barrière de potentiel.

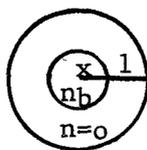


BIFS
LILLE

FIG 22

Nous considérerons deux formes limites pour les grains :

- Forme sphérique : Nous assimilons les grains de ZnO à des sphères de rayon $1+x$; nous supposons donc le schéma suivant :



Cette forme théorique de grains est compatible avec l'analyse de la largeur des taches de microdiffraction obtenues en microscopie électronique pour des échantillons ayant subi des traitements semblables aux nôtres (7) ; ces mesures montrent en effet que la dimension moyenne des grains correspond approximativement à la valeur calculée à partir de l'aire spécifique ($16 \text{ m}^2/\text{g}$) et de la masse volumique du solide ($5,6 \text{ g/cm}^3$) : 670 \AA .

La conservation des charges dans le modèle sphérique s'écrit :

$$n_b \left(\frac{4}{3} \pi (1+x)^3 - \frac{4}{3} \pi x^3 \right) = 4 \pi (1+x)^2 q_s$$

d'où l'on tire :

$$1 = \frac{q_s}{n_b} \frac{(1+\alpha)^2}{\alpha^2 + \alpha + \frac{1}{3}} \quad \text{en posant } x = \alpha \cdot 1$$

D'autre part, les mesures de R.P.E. permettent de calculer α :

$$\frac{x^3}{(1+x)^3} = \frac{n}{n_b} = \frac{X}{X_0} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\sqrt[3]{\frac{X}{X_0}}}{1 - \sqrt[3]{\frac{X}{X_0}}}$$

Déterminons, à l'aide de ce modèle, la profondeur de la barrière, dans les conditions expérimentales où elle est maximum, c'est-à-dire lorsque ZnO est placé sous O_2 pur à 300°C :

$$X \# 0,2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$$

$$X_0 \# 3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$$

$$\text{d'où } \alpha = 0,68$$

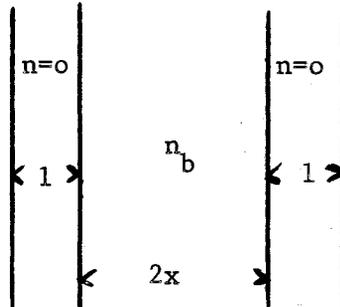
et pour une aire volumique de $16 \text{ m}^2/\text{cm}^3$:

$$q_s = \frac{2,8 \cdot 10^{17}}{1,6 \cdot 10^5} = 1,75 \cdot 10^{12} / \text{cm}^2$$

nous trouvons : $l \# 200 \text{ \AA}$
 $x \# 135 \text{ \AA}$

On vérifie évidemment que le diamètre moyen du grain $2(l + x)$ est de 670 \AA .

- Forme plane :



Si nous choisissons un modèle plan représentant les grains sous forme de "plaquettes" de surface S , nous obtenons plus simplement :

$$S \cdot n_b \{2(1 + x) - 2x\} = 2S \cdot q_s$$

d'où $l = 103 \text{ \AA}$

et comme dans ce cas : $\alpha = \frac{x}{x_0 - x} = 0,0714$

nous tirons : $x = 7 \text{ \AA}$

et l'épaisseur des plaquettes est alors $2(l + x) \# 220 \text{ \AA}$. Notons que ce modèle plus simple est également compatible avec un examen direct au microscope électronique d'échantillons traités sous air ou sous H_2 (8). En conclusion, si le premier modèle proposé est parfaitement satisfaisant (la profondeur de pénétration de la barrière reste très inférieure à la plus petite dimension des grains), le second modèle correspond à un cas limite pour l'application de notre théorie, car l est alors très voisin de $l + x$.

En conclusion, nos résultats de R.P.E., pendant la coadsorption H_2/O_2 , nous ont amenés à déterminer le nombre d'électrons de conduction lorsque les bandes sont plates et ceci nous a permis de calculer le potentiel de surface V_s .

L'expérience a montré également que le mécanisme de Bonnelle ne peut s'appliquer car les espèces superficielles positives ne se forment pas à la surface de ZnO dans les conditions choisies. Nous devons donc rediscuter le mécanisme de coadsorption de H_2/O_2 , compte tenu de l'ensemble des résultats de gravimétrie et de R.P.E.. Mais auparavant, nous allons examiner de façon approfondie les interactions entre l'eau et le solide.

D'une manière générale, la méthode utilisée dans ce chapitre sera poursuivie : nous chercherons à vérifier la relation (14) entre X et V_s en exprimant ce dernier en fonction de paramètres expérimentaux contrôlables.

Dans le chapitre VI, nous étudierons donc le mécanisme d'interaction de l'eau résiduelle et de l'oxygène avec le solide et, dans cette optique, nous relierons V_s aux signaux de R.M.N. large bande des protons contenus dans ZnO.

Dans le chapitre VII, nous reviendrons alors sur la loi expérimentale entre V_s et les pressions partielles des réactifs, pendant la coadsorption H_2/O_2 , et nous la généraliserons au cas de la coadsorption CO/O_2 , en explicitant dans le mécanisme le rôle de l'eau. Ce mécanisme doit nous amener bien entendu à retrouver théoriquement cette loi, qui est vérifiée expérimentalement (conductivité et R.P.E.) et qui permet d'expliquer les ordres cinétiques de coadsorption de H_2 et O_2 .

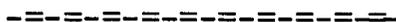
--0000000--

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

-()-()-()-()-()-()-()-()-

- (1) J.P. BONNELLE
Thèse de Doctorat, Lille 1969.
- (2) V.A. KOMAROV, V.M. DROZDAM et G.A. SHIF
Ser. Khim. Nauk. 10, 79 (1951).
- (3) H. CHON, and C.D. PRATER
Disc. Faraday Soc. 41, 380 (1966).
- (4) G. HEILAND, E. MOLLWO and F. STOCKMANN
Sol. State Phys. 8, 195 (1959).
- (5) M.A. SEITZ and T.O. SOKOLY
J. El. Chem. Soc. 121 (1), 163 (1974).
- (6) K.M. SANCIER
Surf. Science 21, 1 (1970).
- (7) L. PONSOLLE
Thèse de Doctorat, Lille 1962, p.57.
- (8) L. PONSOLLE
Thèse de Doctorat, Lille 1962, p. 52 et 58.

CHAPITRE VI



ETUDE DES INTERACTIONS EAU - OXYGÈNE

--0000000--0000000--

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Le rôle de l'eau apparaît extrêmement important dans les phénomènes que nous étudions :

- d'une part, il est nécessaire de stabiliser l'oxyde de zinc, c'est-à-dire de le traiter longtemps sous O_2 sec à $420^\circ C$, pour obtenir des résultats reproductibles et cette stabilisation s'accompagne d'un départ d'eau

- d'autre part, nous avons observé des phénomènes liés à la présence d'eau et en particulier un effet accélérateur de l'eau sur la vitesse de la réaction $2 O^- \rightarrow O_2^- + e^-$, en dessous de $200^\circ C$. L'étude cinétique de ce phénomène nous a montré que la variation de X sous oxygène en fonction du temps, après un refroidissement de $300^\circ C$ à $150^\circ C$, dépend fortement de l'histoire du catalyseur : elle est plus rapide si l'on prend un oxyde de zinc mal stabilisé ou recouvert par une quantité importante de molécules d'eau (figure 23).

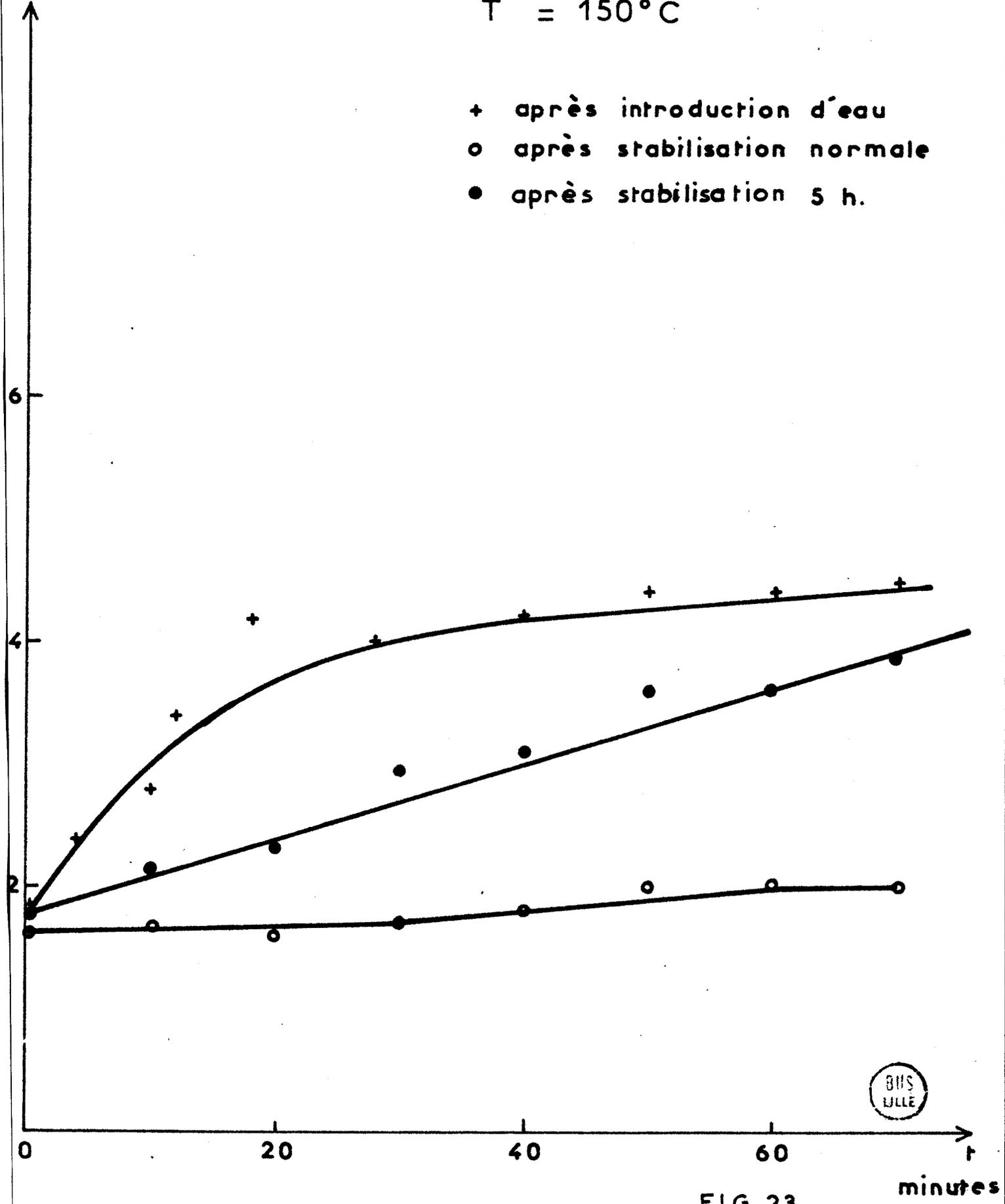
Nous avons constaté également une évolution lente du signal de R.P.E. au-dessus de $200^\circ C$ lorsque le catalyseur est placé sous atmosphère inerte (N_2) : à $300^\circ C$, sous oxygène après "stabilisation", le nombre d'électrons X_{O_2} est faible et stable ; si nous remplaçons l'oxygène par de l'azote N_2 , X se met à croître lentement. Si nous remplaçons l'échantillon sous O_2 , X décroît très rapidement et reprend sa valeur initiale X_{O_2} . La cinétique de croissance dépend ici encore du recouvrement en eau du solide.

$X/\text{cm}^3 \times 10^{-16}$

$P_{O_2} = 1 \text{ atm}$

$T = 150^\circ \text{C}$

- + après introduction d'eau
- o après stabilisation normale
- après stabilisation 5 h.



BHS
LILLE

FIG 23

minutes

La figure 24 montre la variation de X à 300°C, 280°C et 260°C en fonction du temps, lors du passage de O₂ sec à N₂ sec. Dans ce domaine de température, les courbes sont pratiquement semblables et l'énergie d'activation de la cinétique étudiée est donc très faible. Par contre, l'influence de l'eau est très nette : la figure 25 représente les variations de X à 300°C après une stabilisation normale (courbe A), après une stabilisation de quelques heures (courbe B), après introduction d'oxygène humide (300 ppm d'eau) sur ZnO stabilisé (courbe C) ; une coadsorption H₂/O₂ donne un résultat semblable à la courbe C.

Dans des conditions comparables, nous avons entrepris une étude des signaux de R.M.N. du proton (1) à l'aide d'un appareil de R.M.N. large bande (Varian V 4502, adapté R.M.N.).

La faible concentration des protons dans l'oxyde de zinc "stabilisé" nous oblige à travailler à la limite de détection de cet appareil ; c'est pourquoi les mesures n'ont pas été effectuées directement en dynamique avec le système à température variable comme en R.P.E., mais de manière discontinue et rapide, en isolant du circuit gazeux le tube contenant l'oxyde de zinc à différents temps : la quantité de catalyseur étudiée est alors bien plus importante qu'en utilisant le système à température variable, qui impose un diamètre de tube échantillon beaucoup plus petit. Cette manière d'opérer ne fausse en rien les mesures car les variations observées en R.P.E., à des températures inférieures à 200°C sur un ZnO stabilisé, sont extrêmement lentes : ceci permet donc, en effectuant une trempe rapide du solide, d'étudier la concentration des protons à des temps bien définis.

Nous avons alors noté les faits suivants :

- Après un traitement sous O₂ sec à 300°C de l'oxyde de zinc stabilisé, nous constatons l'existence d'un pic étroit net et d'un signal large (figure 26).

- Après avoir remplacé O₂ par N₂ sec, le pic étroit disparaît peu à peu en fonction du temps (au bout de 20 minutes, il est difficile de le déceler).

- Lorsque nous remplaçons le catalyseur à 300°C sous O₂ sec, le pic étroit réapparaît très rapidement (en moins de 5 minutes) et son amplitude est la même qu'initialement.

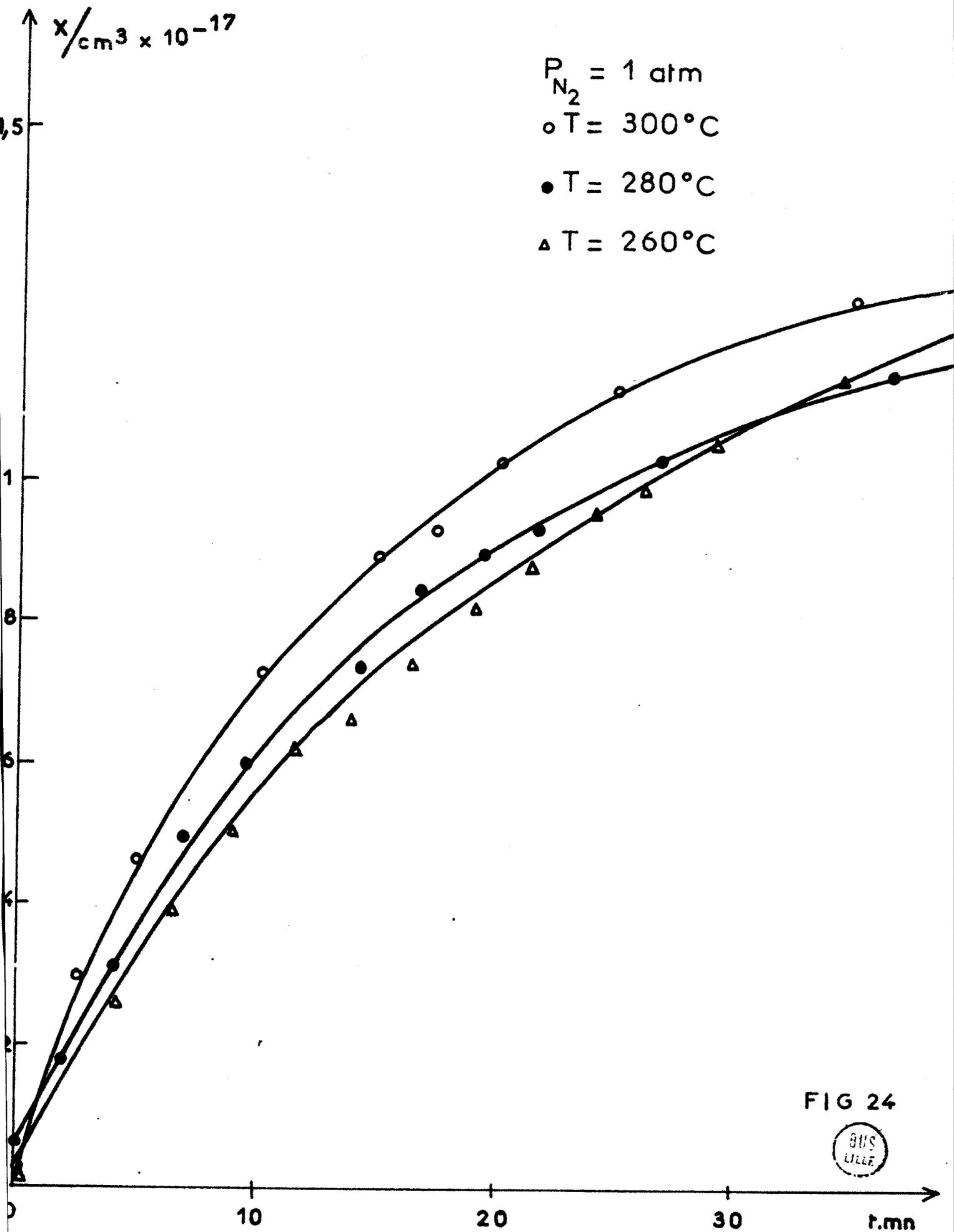
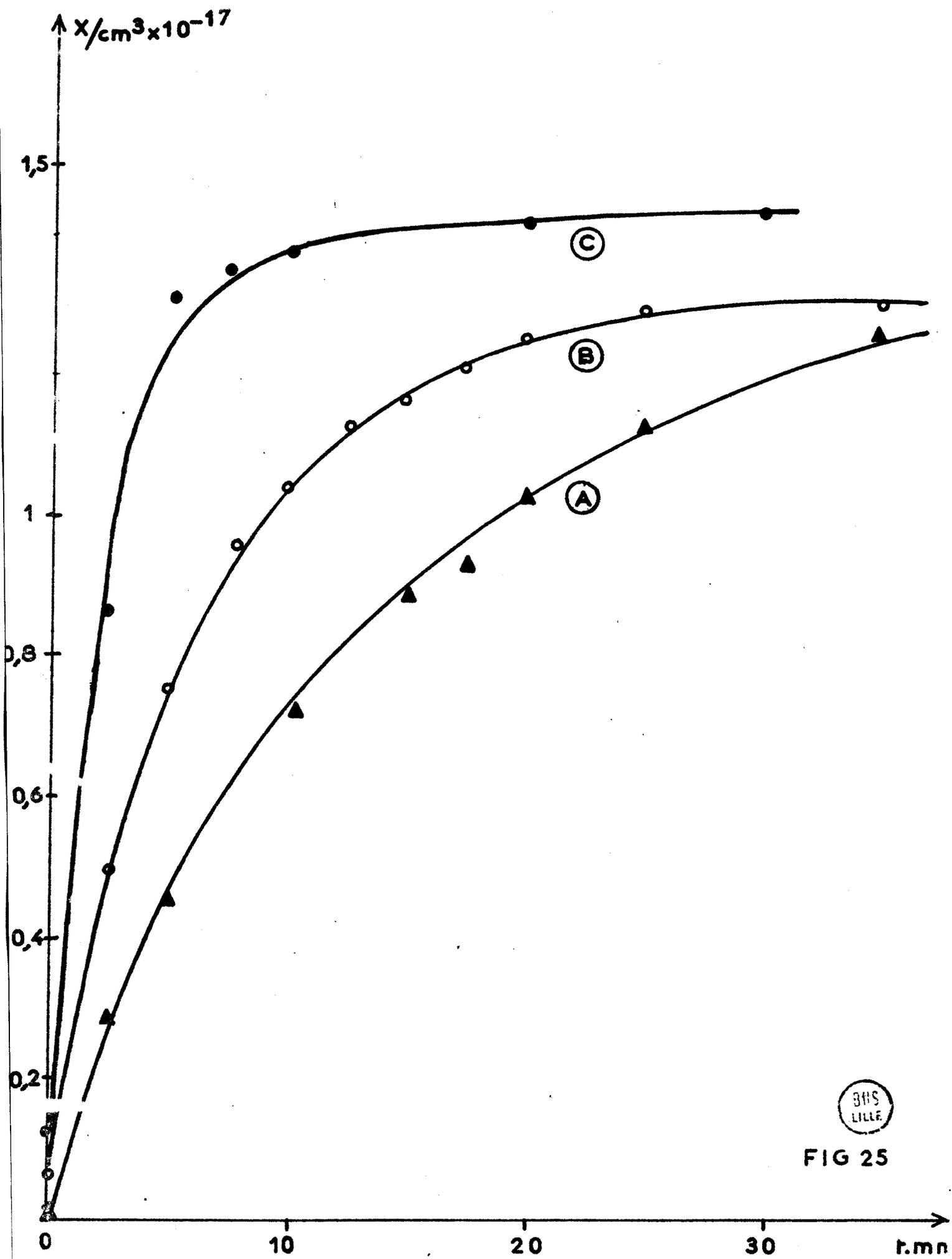


FIG 24

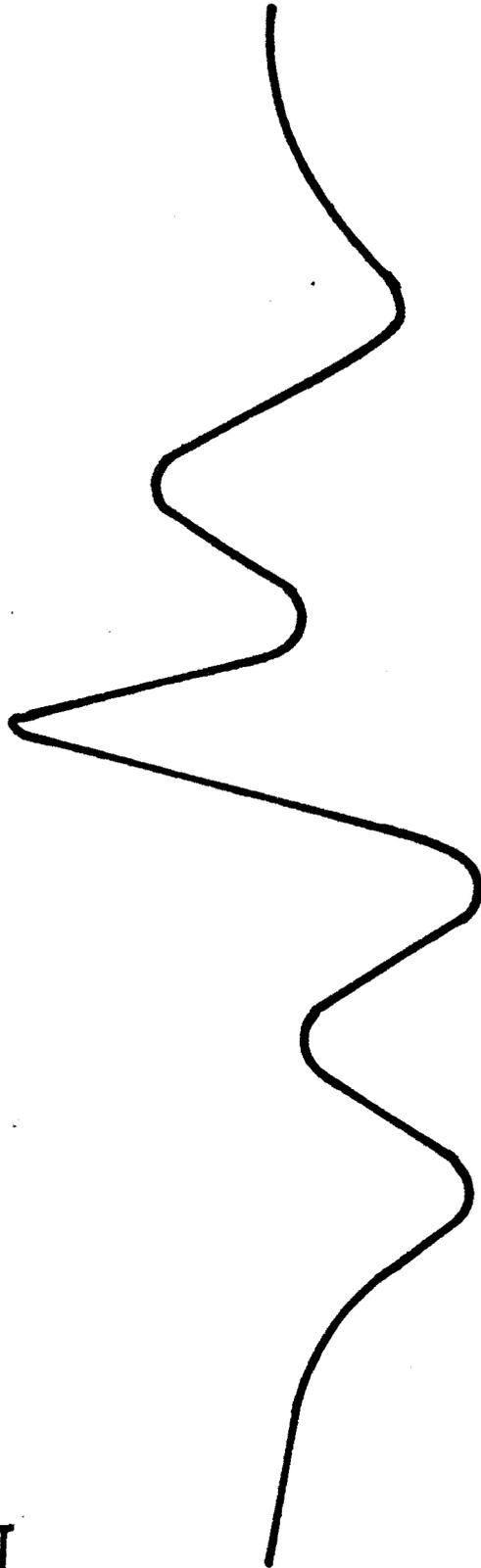




SHS
LILLE

FIG 25

1 gauss
H



BHS
LILLE

FIG 26

- Le signal large semble varier beaucoup moins en valeur relative ; le nombre de protons responsables de ce signal est néanmoins beaucoup plus important que pour le signal étroit (nous pouvons considérer, comme en R.P.E., que le nombre de spins est proportionnel au produit : hauteur de pic à pic \times (largeur pic à pic)² (2)).

Remarque : Les valeurs relatives du signal large par rapport au signal étroit sont évidemment entachées d'une erreur assez importante, par contre les variations du signal étroit sont déterminées avec une précision assez satisfaisante (de l'ordre de 20%).

Le tableau 2 résume les résultats relatifs obtenus :

T A B L E A U 2

Traitement	Pic étroit	Pic large
O ₂ à 420°C, 48 heures, suivi de O ₂ à 300°C, 15 heures	176	compris entre 4000 et 4500
N ₂ à 300°C, 5 minutes	112	
N ₂ à 300°C, 10 minutes	56	
N ₂ à 300°C, 20 minutes	27	
O ₂ à 300°C, 5 minutes	208	

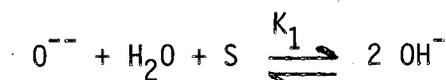
Nous noterons encore qu'un signal étroit de R.M.N. est visible lors de l'étude de ZnO laissé plusieurs mois à 20°C à l'air après stabilisation, mais que, d'une part ce signal est beaucoup plus intense (tout en étant légèrement plus étroit que celui observé après un traitement de 48 heures sous O₂ à 420°C), et que d'autre part il ne semble pas accompagné d'un signal large notable. L'étude de l'évolution de ce signal en fonction de la température, lorsque ZnO est chauffé progressivement sous O₂, montre qu'il diminue fortement à partir de 100°C, mais que sa largeur augmente légèrement de 150°C à 270°C et décroît ensuite en même temps que son intensité jusqu'à la température ultime de traitement à 420°C. On constate simultanément, à partir de 100°C, l'apparition du signal large.

II - IDENTIFICATION DES ESPECES PROTONEES RESPONSABLES DES SIGNAUX DE R.M.N. -

L'eau résiduelle dans les solides divisés est étudiée par R.M.N. large bande depuis de nombreuses années, en particulier en ce qui concerne l'eau adsorbée par les gels de silice (3), les alumines et les silice-alumines (4)(5) et d'autres composés comme les oxalates et formiates de thorium (6). L'ensemble de ces travaux a montré l'existence de signaux du proton de largeurs variables, pouvant aller de plusieurs dizaines de gauss à quelques centièmes de gauss. L'analyse théorique de cette largeur de raie est complexe et peut donner entre autres choses des informations sur les temps de relaxation et sur la mobilité des protons étudiés (7) ; de manière générale, l'observation d'un signal étroit peut être reliée soit à des protons très mobiles, soit à des protons liés de manière rigide mais très dilués dans un réseau cristallin (8). La présence d'un signal large est souvent attribuée à des groupements hydroxyle en concentration notable, et dans lesquels le proton est peu mobile.

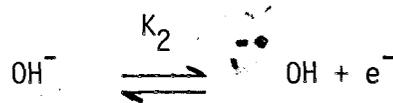
En ce qui concerne l'oxyde de zinc, aucune étude comparable n'a été faite jusqu'à présent ; néanmoins, nous pouvons nous appuyer sur certaines des conclusions générales précédentes pour tenter d'identifier les espèces responsables des signaux observés. Dans les conditions de prétraitement du catalyseur, il est peu vraisemblable qu'il reste de l'eau faiblement liée au solide (physisorbée) ; le signal étroit observé dans ce cas doit donc correspondre à une espèce protonée liée chimiquement au solide ; l'évolution du signal étroit en fonction de la température peut en effet s'interpréter en considérant l'existence de deux signaux étroits différents : celui observé à 20°C sur un ZnO non prétraité est dû vraisemblablement à de l'eau physisorbée et il disparaît rapidement en chauffant pour laisser la place au signal étroit observé après traitement. Le signal large peuvent être attribués à des groupements hydroxyle où le proton est plus fortement lié.

A haute température, il est vraisemblable que le mécanisme d'interaction de l'eau avec ZnO s'écrit :



Cet équilibre correspond à la formation superficielle de l'hydroxyde $Zn(OH)_2$. La persistance des bandes I.R. attribuées à la liaison OH dans ZnO , traité à haute température, a été par ailleurs constatée (9) et appuie cette hypothèse.

D'autre part, la correspondance entre les variations du nombre d'électrons de conduction et les variations du signal étroit de R.M.N. est très nette: l'augmentation de X , c'est-à-dire l'abaissement de la barrière de potentiel existant à la surface du solide, est liée directement à la diminution de la concentration de l'espèce protonée responsable du signal étroit ; nous pouvons donc supposer que cette espèce se trouve à la surface du semiconducteur et qu'elle donne lieu à un niveau de surface. Cette hypothèse est à rapprocher de celle de Morrison (10) qui propose l'existence d'un tel niveau dû à OH^- à la surface de ZnO additionné d'alcalino-terreux ; le signal étroit de R.M.N. serait donc dû à la forme oxydée de l'espèce de surface OH^- et le niveau de surface pourrait être décrit par l'équilibre rapide :



L'acidité de OH étant beaucoup plus grande que celle de OH^- , le signal de R.M.N. de l'espèce OH^- doit être plus large que celui de l'espèce OH (toutes choses étant égales par ailleurs) ; le signal large observé correspondrait donc à OH^- et le signal étroit à OH, comme nous le laissons entendre précédemment. De telles hypothèses, pour pouvoir être retenues, doivent bien entendu être vérifiées de manière quantitative ; nous pouvons alors écrire :

$$(OH) = K_2 \frac{(OH^-)}{n_s} = C \exp \frac{eV_s}{kT} \quad (15)$$

(C est constante sous O_2 ou N_2 secs)

La connaissance des variations de X , dans les mêmes conditions expérimentales, nous permet de vérifier cette relation. Nous voyons en effet, en utilisant la relation (14) :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{2 a^2 \epsilon N_D}{e} (V_s - \frac{kT}{e})$$

que nous obtenons une expression théorique liant le signal de R.P.E. des électrons

de conduction au signal étroit de R.M.N. du proton :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{4,6 kT \epsilon N_D a^2}{e^2} \log(OH) + Cte$$

En remplaçant les différents paramètres par leurs valeurs numériques précisées précédemment, nous obtenons :

$$(X_0 - X)^2 = 6,15 \cdot 10^{34} \log(OH) + Cte \quad (16)$$

où X et X_0 sont en cm^{-3} .

La figure 27 montre qu'effectivement la pente expérimentale ($5 \cdot 10^{34} \text{ cm}^{-6}$) est en accord avec la pente théorique.

III - CALCUL DE LA POSITION DU NIVEAU OH/OH⁻ -

Nous pouvons calculer de manière très approximative la position du niveau OH/OH⁻ à partir des intensités relatives des signaux de R.M.N. large et étroit.

De la relation (3) de l'annexe I, nous tirons :

$$E_{C_s} - E_{OH/OH^-} = E_C - E_F + eV_s + kT \log \frac{(OH^-)}{(OH)}$$

Nous savons (voir §II, chapitre V) que $E_C - E_F \neq 0,2 \text{ eV}$ à 300°C .

Comme le rapport $\frac{(OH^-)}{(OH)}$ est de l'ordre de 20 à 25 sous oxygène pur à 300°C et que dans ces conditions le calcul de V_s à partir de la relation (14) aboutit à $eV_s \neq 0,2 \text{ eV}$, nous voyons que $E_{C_s} - E_{OH/OH^-}$ est compris entre 0,5 eV et 0,6 eV.

Remarque : Cette valeur est nettement plus faible que celle proposée par Morrison (1,1 eV) pour un niveau de surface sur ZnO supposé être lié aux ions OH⁻ sur ZnO additionné d'alcalino-terreux (10).

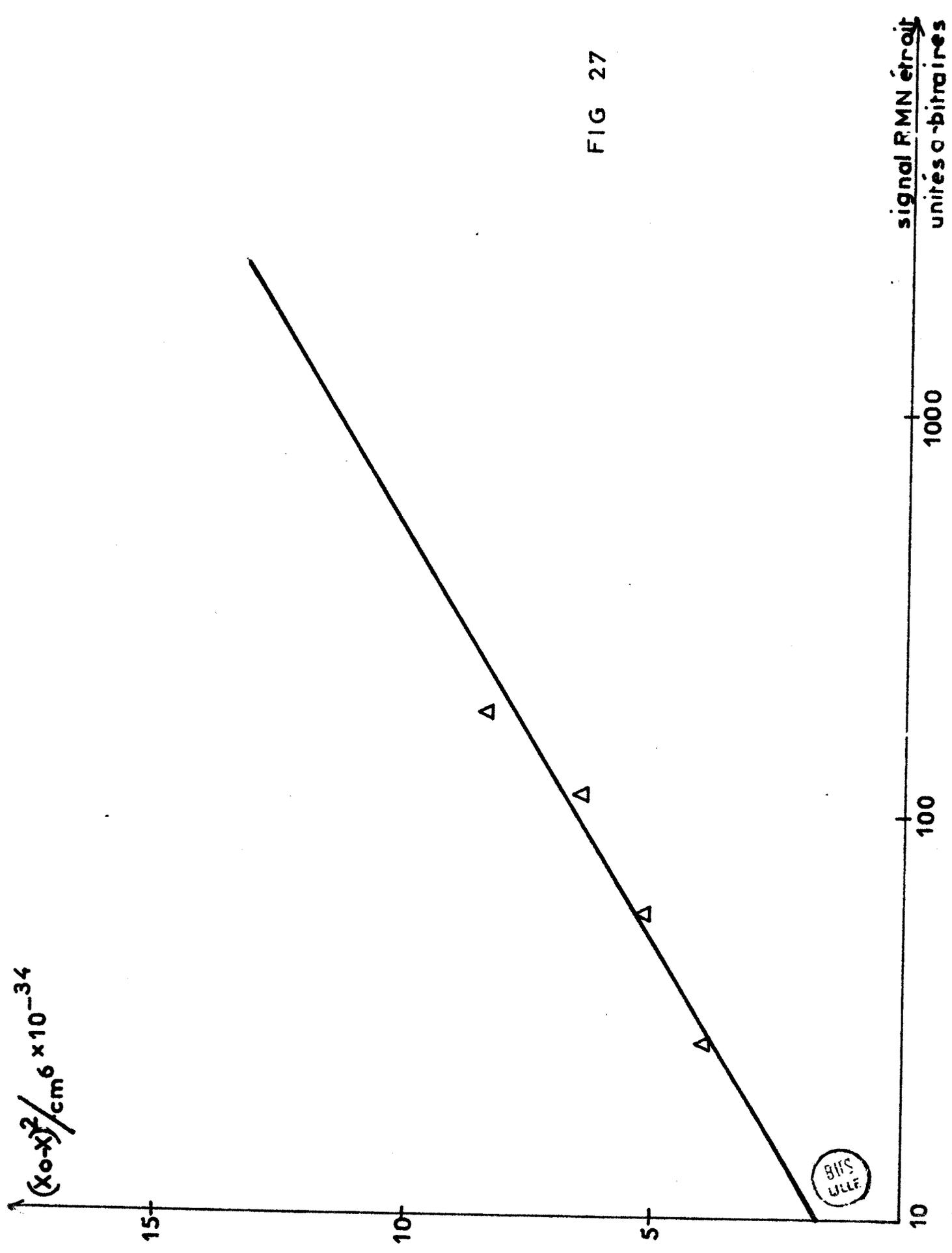
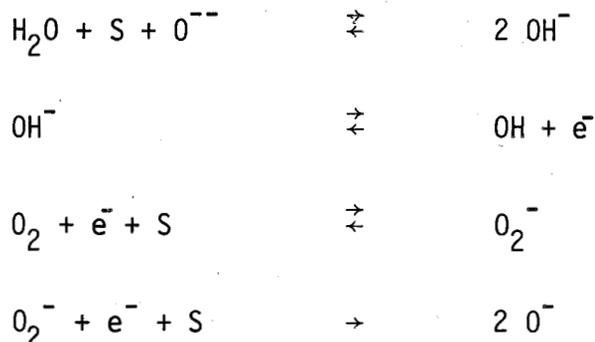


FIG 27

IV - INTERACTIONS DU NIVEAU DE SURFACE OH/OH⁻ AVEC L'OXYGENE -

D'après ce qui précède, l'existence d'un niveau de surface OH⁻/OH est vraisemblable et son interaction avec l'oxygène dans le domaine de température considéré doit alors s'écrire :



La population du niveau de surface OH/OH⁻ dépend de la valeur de V_s . La formation d'ions OH⁻ à la surface de ZnO ne modifie pas q_s , car elle correspond à la dissociation de l'eau en H⁺ et OH⁻ ; seuls les OH contribuent à q_s : un OH correspond à une lacune électronique superficielle et doit donc être considéré comme une charge positive. Le bilan de charges s'écrit donc :

$$q_s = (\text{O}^-) - (\text{OH}) \quad (17)$$

Or, nous avons montré que, lorsque $q_s = 0$, $(\text{O}^-) = 0$ (bandes plates). Dans ces conditions, (OH) doit donc être nul ; ceci n'est évidemment pas possible mathématiquement, car la valeur limite $(\text{OH}) = 0$ n'a pas de sens dans la relation :

$$E_C - E_F + eV_s = E_{C_s} - E_{\text{OH/OH}^-} + kT \log \frac{(\text{OH})}{(\text{OH}^-)}$$

Nous constatons néanmoins à partir de cette relation, que, lorsque les bandes sont plates, le rapport $\frac{(\text{OH})}{(\text{OH}^-)}$ est compris entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond bien à une concentration en (OH) faible.

Pour fixer les idées, nous voyons par exemple que, dans le cas d'un recouvrement en (OH^-) de l'ordre de $10^{19}/cm^3$ (soit environ $10^{14}/cm^2$), (OH) est alors compris entre $3 \cdot 10^{15}$ et $3 \cdot 10^{16}/cm^3$ (soit entre $\frac{X_0}{100}$ et $\frac{X_0}{10}$). Ce calcul montre donc que la condition $(OH) = 0$ est physiquement réalisable car le niveau OH/OH^- est alors pratiquement peuplé totalement. Il faut noter pourtant qu'un tel calcul n'est pas assez précis pour permettre de calculer (OH) rigoureusement, car il nécessite en particulier l'évaluation précise du recouvrement de la surface par H_2O et la connaissance exacte de la position du niveau OH/OH^- .

L'estimation de la concentration (OH) est possible grâce aux mesures volumétriques de Bonnelle : en effet, le niveau de surface OH/OH^- favorise sous oxygène une adsorption plus importante de ce gaz. La relation (17) qui s'écrit encore :

$$(O^-) = q_s + (OH)$$

montre bien que les électrons provenant de la réaction $OH^- \rightarrow OH + e^-$ aboutissent à des O^- supplémentaires. Ce point est vérifié expérimentalement : nous constatons effectivement un écart important entre la valeur de q_s déduite de nos mesures de R.P.E. (sa valeur maximum est de $3 \cdot 10^{17}/cm^3$) et la valeur numérique de la concentration (O^-) , que l'on obtient en volumétrie lorsque H_2 est adsorbé sur ZnO préalablement traité sous O_2 seul (11) : $3 \cdot 10^{18}/cm^3$ de ZnO . Le gros écart entre ces deux valeurs numériques est en accord avec notre hypothèse et il nous permet de plus de considérer que la concentration des O^- est pratiquement égale à celle des OH . Nous pouvons alors écrire, d'après (15)

$$(O^-) \neq (OH) = C \exp \frac{eV_s}{kT} \quad (18)$$

La connaissance de V_s et de (O^-) à $300^\circ C$ nous permet alors d'estimer C à $5 \cdot 10^{16}/cm^3$ dans ces conditions. Néanmoins, cette valeur est encore relativement peu précise car l'erreur sur V_s intervient ici de façon importante.

V - VITESSE DE DISPARITION DES O^- SOUS N_2

Si nous admettons que la croissance du nombre d'électrons de conduction sous N_2 est liée à une disparition lente des espèces O^- de la surface de ZnO, d'ordre 2 par rapport à (O^-) , nous pouvons écrire :

$$-\frac{d(O^-)}{dt} = k (O^-)^2$$

qui est donc, d'après (18), équivalente à :

$$-\frac{d(OH)}{dt} = k (OH)^2$$

et d'après l'équation (14) qui relie V_s à X , les deux membres de cette équation s'explicitent :

$$\frac{dX}{dt} (OH^-) (X_0 - X) \exp\left(\frac{eV_s}{kT}\right) = k' (OH^-)^2 \exp\left(\frac{2eV_s}{kT}\right)$$

Toujours d'après (14), nous voyons que les variations de la charge superficielle $(X_0 - X)$ peuvent être négligées devant celles du terme $\exp\left(\frac{eV_s}{kT}\right)$. L'expression ci-dessus se réduit donc, en exprimant complètement V_s , à :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{4,6 kT \epsilon N_D a^2}{e^2} (\log \frac{dX}{dt} - \log (OH^-)) + Cte$$

c'est-à-dire numériquement :

$$(X_0 - X)^2 = 6,15 \cdot 10^{34} (\log \frac{dX}{dt} - \log (OH^-)) + Cte \quad (19)$$

où X et X_0 sont en cm^{-3} .

Si nous appliquons cette théorie aux cinétiques de la figure 25, nous constatons que la vérification est ici encore très satisfaisante pour des valeurs de X pas trop proches des valeurs quasi-stationnaires (obtenues après 30 minutes environ) dues vraisemblablement à O_2 résiduel dans N_2 (12). La pente expérimentale est voisine de $7 \cdot 10^{34}$ et ne varie ni avec le degré de stabilisation du catalyseur, ni avec le recouvrement en eau de la surface (figure 28).

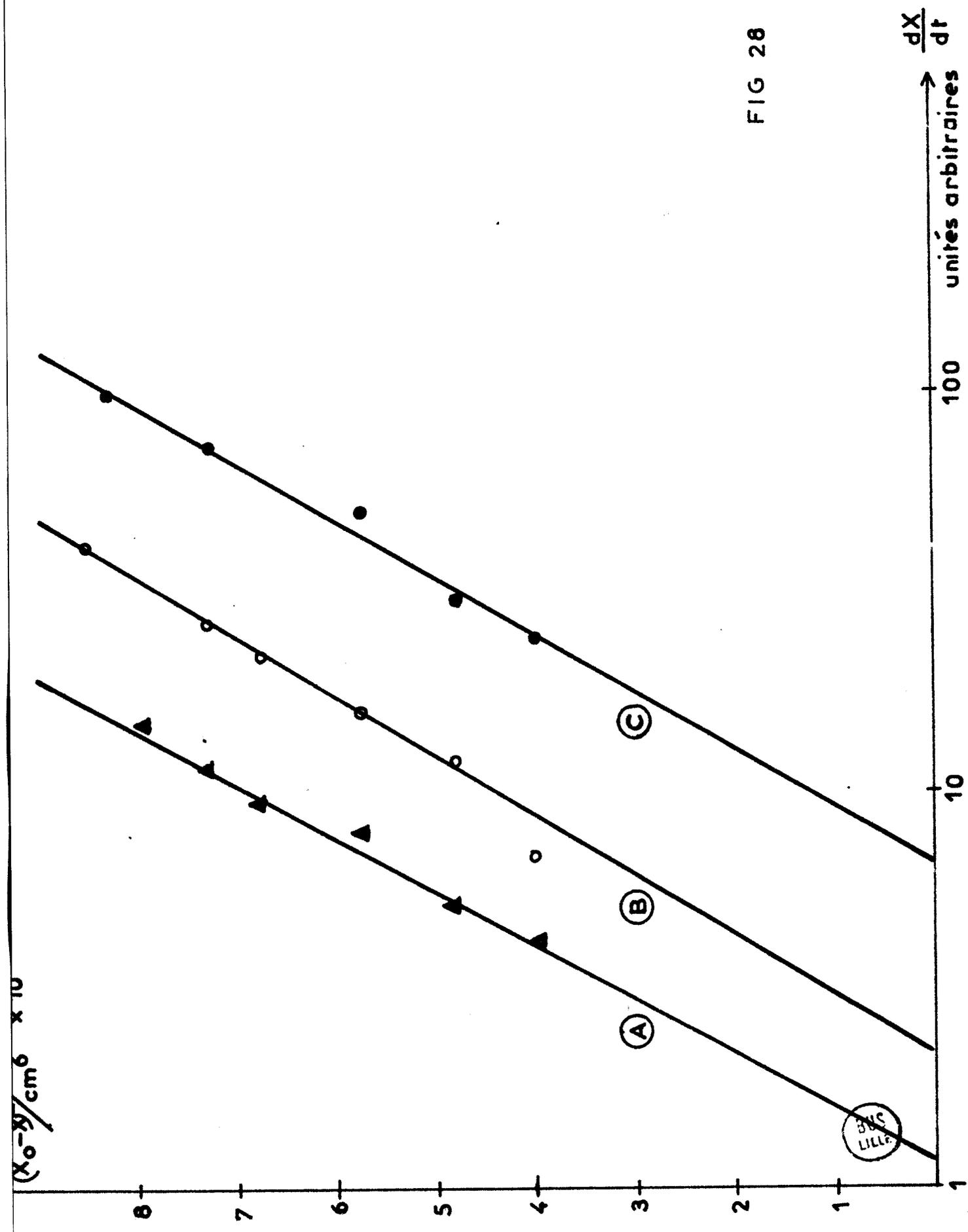
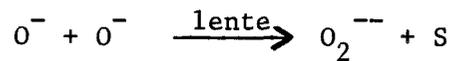


FIG 28

Notons que si nous avons supposé une vitesse de disparition des espèces O^- d'ordre 1 par rapport à (O^-) , nous aurions obtenu, par un calcul analogue, une expression de la forme :

$$(X_o - X_{O_2})^2 - (X_o - X)^2 = kt$$

Cette loi n'est pas vérifiée expérimentalement. L'ordre de la réaction est donc bien 2, ce qui signifie que la désorption d'oxygène nécessite effectivement la recombinaison de deux O^- ; on peut en conclure que l'étape déterminante de ce phénomène est bien une réaction de recombinaison du type :



et que la réaction de transfert de charge doit être beaucoup plus rapide. Ceci est en accord avec l'énergie d'activation du phénomène, qui est très faible expérimentalement entre 260°C et 300°C. Ce résultat explique aussi la lenteur de la réaction $2 O^- \rightarrow O_2^- + e^-$ observée, lorsqu'on refroidit brutalement le catalyseur sous O_2 en dessous de 200°C.

VI - RECOUVREMENT DE LA SURFACE -

L'étude ci-dessus (figure 28 et relation (19)) montre, qu'après la coadsorption H_2/O_2 , la concentration superficielle en OH^- est environ six fois plus grande que sur un oxyde de zinc très bien stabilisé.

Bonnelle a montré (11) que cette coadsorption correspond approximativement à l'adsorption de $2,5 \cdot 10^{14}$ molécules d'eau par cm^2 . Nous pouvons donc calculer la concentration résiduelle $(OH^-)_o$ sur ZnO stabilisé, avant le recouvrement par H_2O :

$$6(OH^-)_o - (OH^-)_o = 2,5 \cdot 10^{14} / cm^2$$

(le facteur 2 provient de la dissociation de H_2O en 2 OH^-)

$$\text{d'où} \quad (OH^-)_o \approx 10^{14} / cm^2$$

D'autre part, nous avons vu que la concentration des O^- sous O_2 , calculée à partir de mesures de volumétrie, est de l'ordre de $3.10^{18}/cm^3$, c'est-à-dire que les O^- occupent $1,9.10^{13}/cm^2$. Enfin, il est utile de rappeler que la charge superficielle q_s est alors de $2,8.10^{17}/cm^3$, c'est-à-dire qu'elle correspond à l'occupation de $1,75.10^{12}$ sites/ cm^2 . Nous pouvons par conséquent établir un schéma comparatif des recouvrements de la surface par les différentes espèces (figure 29).

Ce schéma, bien que très approximatif, résume de façon claire l'évolution des concentrations des espèces OH^- , O^- et OH lors de la coadsorption H_2/O_2 . Il précise également l'ordre de grandeur relatif de la charge superficielle q_s : nous voyons nettement ici que :

$$q_s \ll (O^-) \# (OH)$$

La loi d'évolution des concentrations (OH^-) en fonction du temps peut être déduite de la loi d'évolution de la masse coadsorbée m en fonction du temps. Nous obtenons :

$$(OH^-) = (OH^-)_0 + a \cdot m \quad (20)$$

avec

$$(OH^-)_0 = 10^{14}/cm^2$$

et

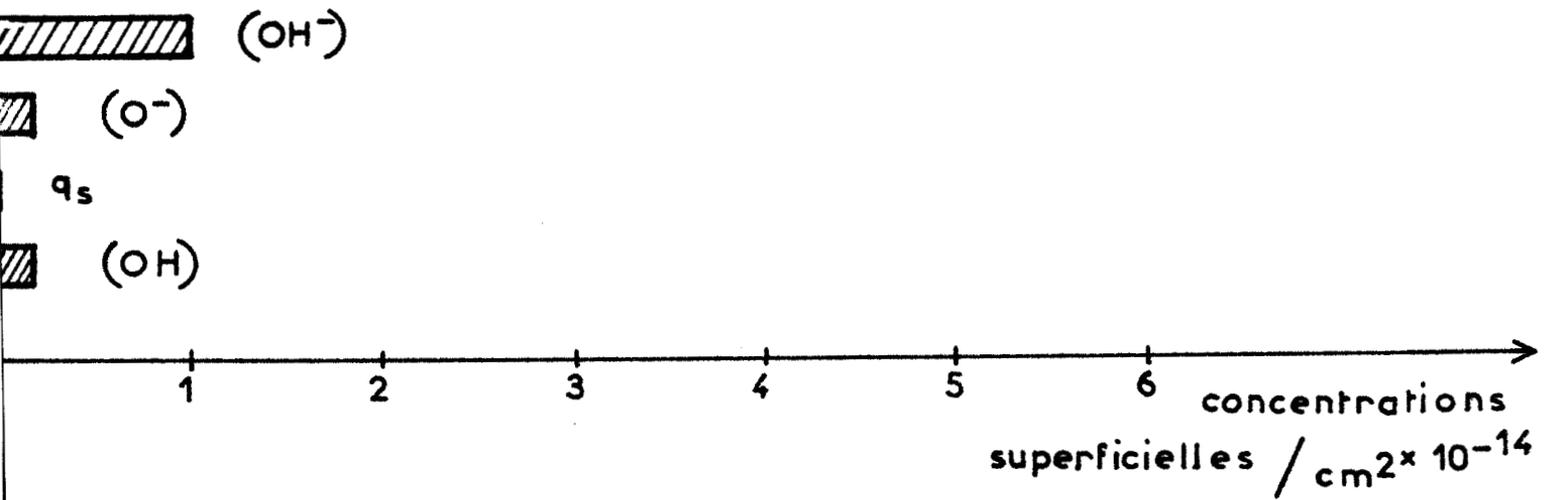
$$a = \frac{5.10^{14}}{\text{masse coadsorbée à saturation}} \# 0,015.10^{14}$$

m est exprimée en μg .

Cette loi nous servira par la suite à analyser les effets cinétiques de la variation de (OH^-) sur les mesures de R.P.E. et de gravimétrie.

Enfin, il faut remarquer que l'effet électronique de l'eau est un phénomène limité : si nous dépassons une teneur en eau résiduelle de quelques centaines de ppm, aucun phénomène reproductible ne peut plus être obtenu et l'oxyde de zinc devient insensible aux réactifs ; il est alors nécessaire de le restabiliser à $420^\circ C$ sous O_2 sec. On peut donc penser qu'au-delà d'un certain recouvrement en eau, le modèle de semiconducteur n'est plus valable : l'oxyde de zinc est recouvert de $Zn(OH)_2$, isolant, et les échanges électroniques ne peuvent plus se produire.

Recouvrement de la surface de ZnO stabilisé ($300^{\circ}\text{C} \cdot P_{\text{O}_2} = 1\text{atm.}$)



Recouvrement de la surface, après la coadsorption H_2/O_2
($300^{\circ}\text{C} \cdot P_{\text{O}_2} = 1\text{atm.}$)

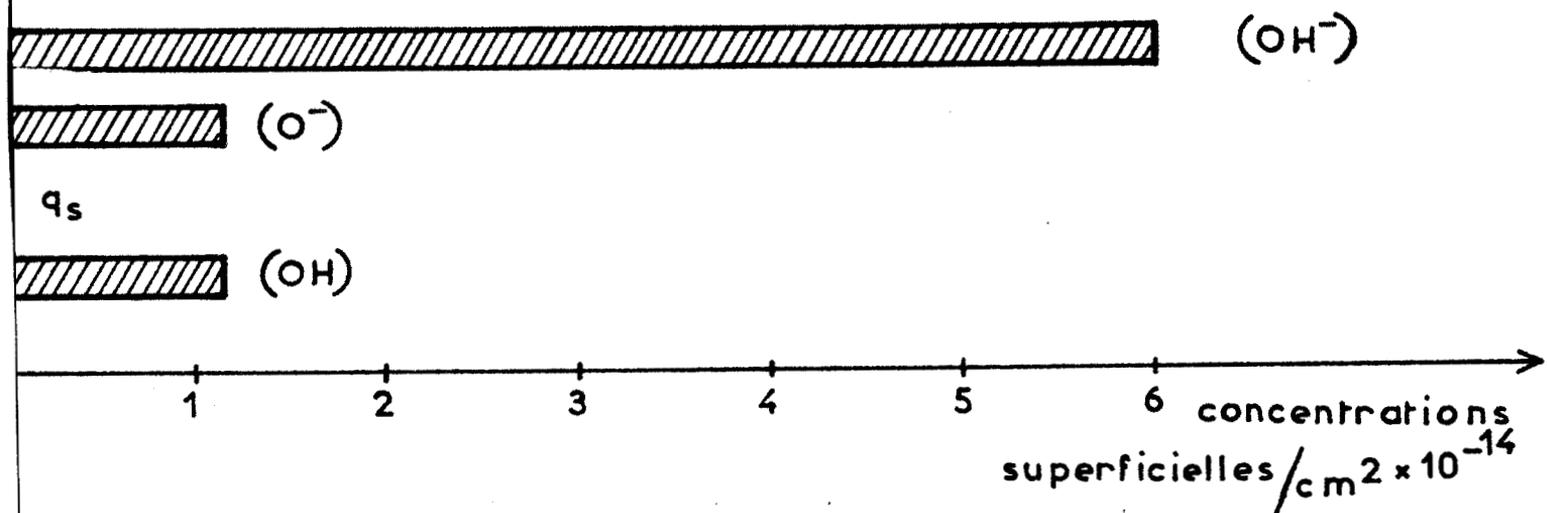


Fig. 29

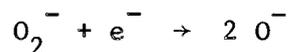


Néanmoins, lorsque ces derniers existent, nos résultats montrent qu'ils ne sont absolument pas perturbés par la variation relativement importante de l'encombrement de la surface par les ions OH^- . Il est raisonnable de penser, pour expliquer ceci, que les sites d'adsorption des OH^- ne sont pas les mêmes que les sites d'adsorption de l'oxygène. Nous discuterons ce point dans le chapitre VII, mais auparavant nous allons revenir de façon un peu plus précise sur la réaction $\text{O}_2^- + e^- \rightarrow 2 \text{O}^-$.

VII - REMARQUES SUR L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES ESPECES SUPERFICIELLES O_2^- ET O^- EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

1° - Equilibre O_2^-/O^- :

Au chapitre IV, nous avons interprété les variations de X sous O_2 en fonction de la température, en considérant la réaction :



A présent, la connaissance plus approfondie du solide et de la surface nous permet de préciser ce point.

Nous avons vu que la réaction inverse (recombinaison des O^-) est très lente. Pourtant, on peut penser que, lorsque la température diminue, la vitesse de formation des O^- devenant plus lente, la réaction ci-dessus est alors équilibrée. Cet équilibre serait décrit par une relation du type :

$$\frac{(\text{O}^-)^2}{(\text{O}_2^-)} = K(T) \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) \quad (21)$$

D'après la figure 30, V_s varie relativement peu lors du passage de 100°C à 300°C sous O_2 . Comme le rapport $\frac{(\text{O}^-)^2}{(\text{O}_2^-)}$ doit augmenter considérablement dans ces conditions, c'est donc que la constante $K(T)$ doit croître très vite avec la température, c'est-à-dire que la variation d'enthalpie ΔH correspondante doit être positive et très grande. Cette variation d'enthalpie est liée à l'énergie des niveaux de surface des espèces O^- et O_2^- . Les positions de ces niveaux ont été

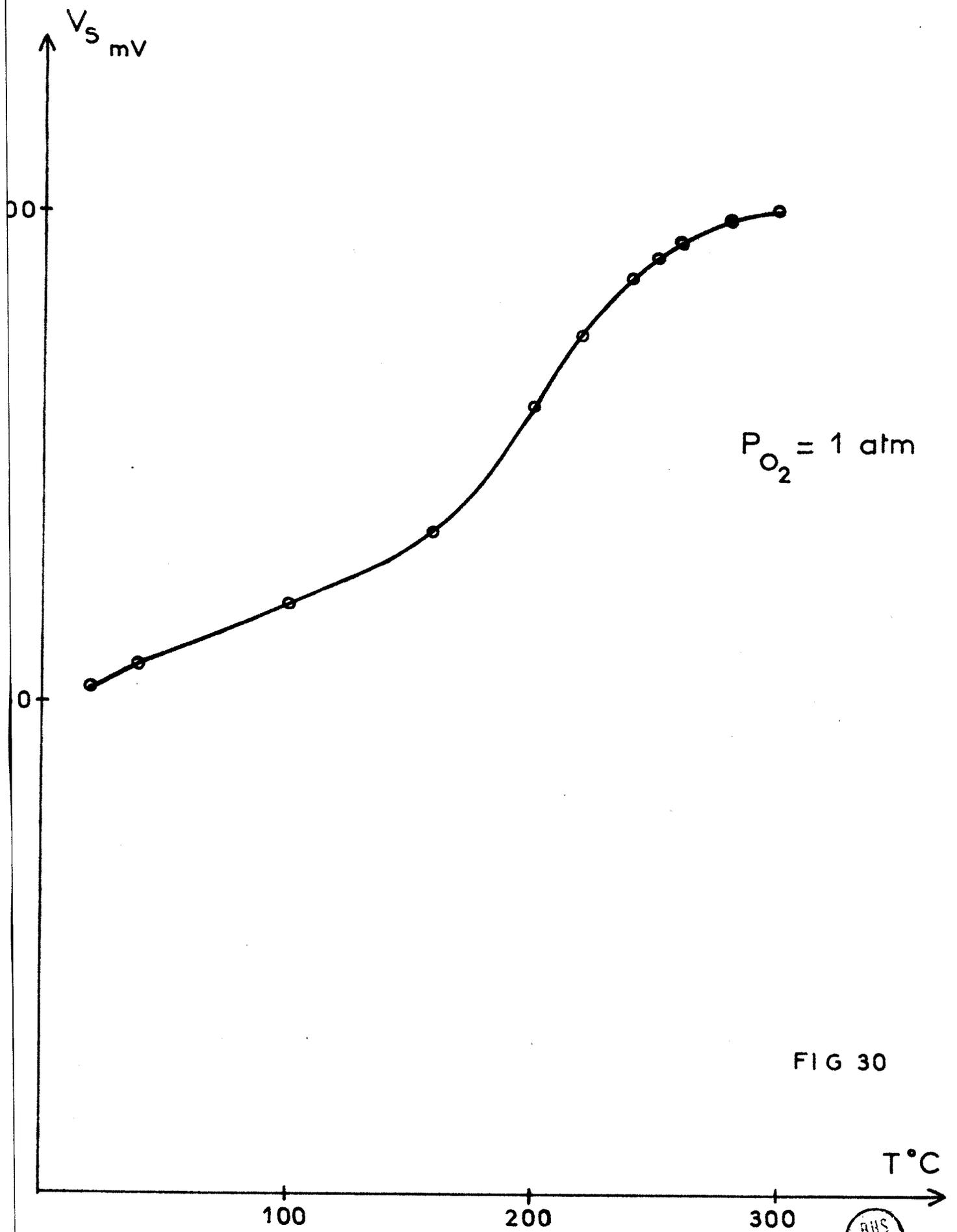


FIG 30



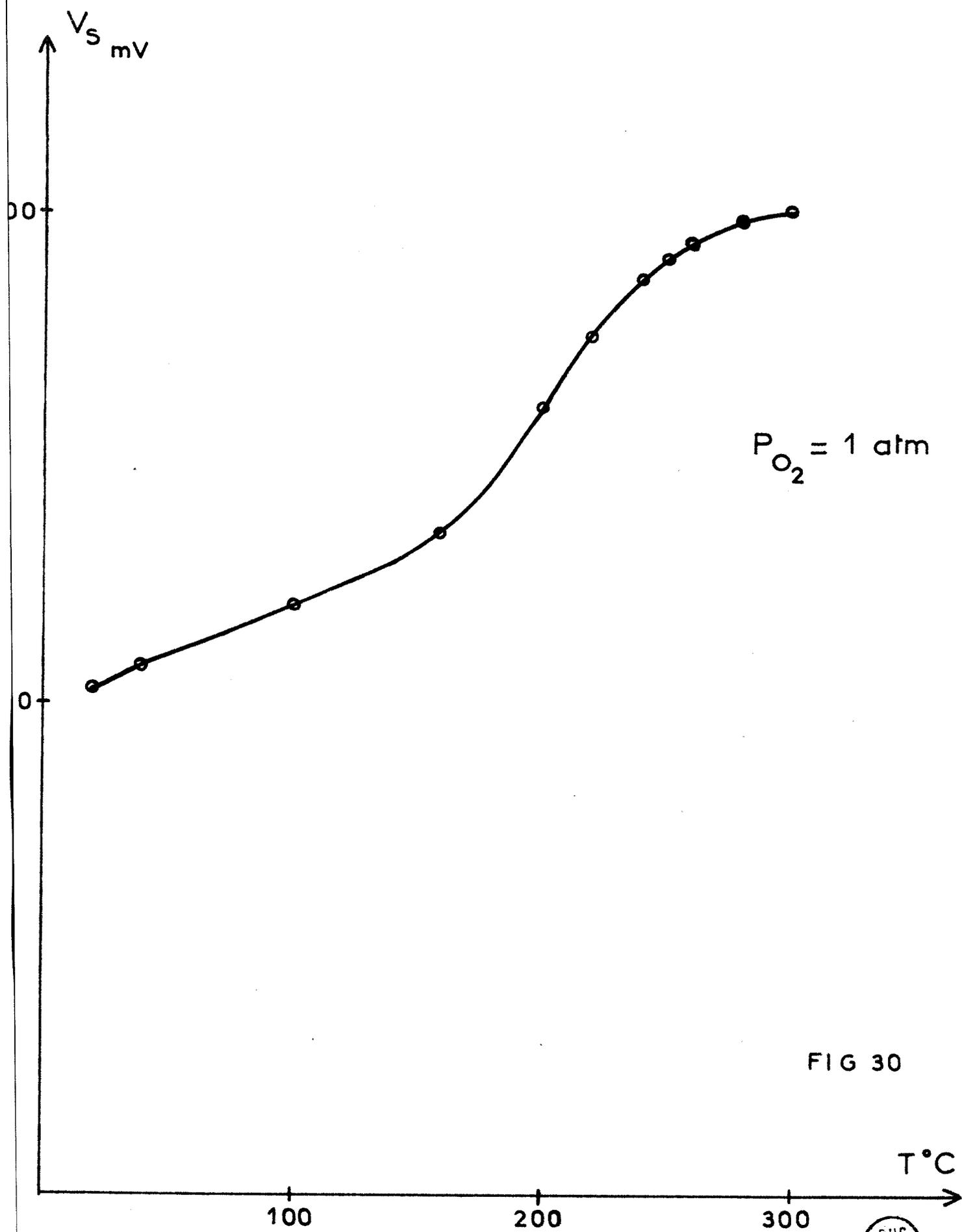
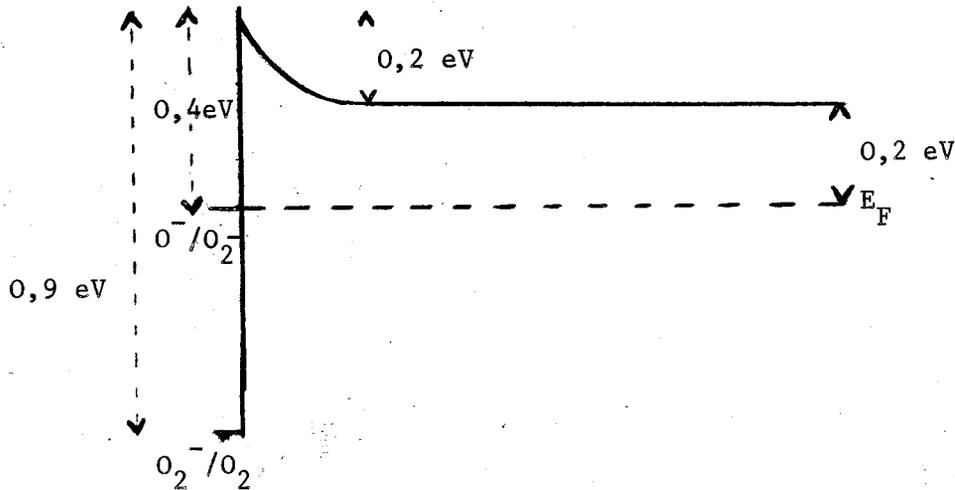


FIG 30

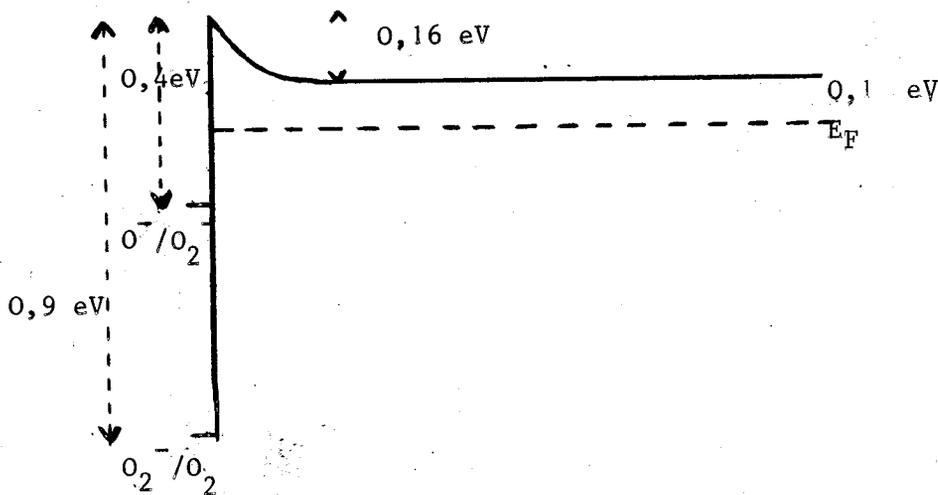


déterminées par Morrison (13) et, compte tenu des résultats de notre étude, nous pouvons établir les schémas suivants :

à 300°C :



et à 100°C :



En explicitant la relation (21), nous obtenons :

$$k_1 (O_2^-) N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) = k_1 k_2 (O^-)^2 N_C \exp\left(-\frac{E_{Cs} - E_{O^-}}{kT}\right)$$

avec

$$k_1 = \langle c \rangle \sigma$$

$\langle c \rangle$ = vitesse thermique moyenne des électrons

σ = section de capture d'un électron

k_2 = constante rendant compte de la dissociation des deux atomes d'oxygène

Nous voyons donc que la variation d'enthalpie ΔH doit être égale à $E_C - E_F - (E_{C_s} - E_{O^-})$, si nous négligeons l'énergie de dissociation de l'oxygène. Dans notre cas, ΔH serait par conséquent égal à $-0,2$ eV à 300°C et à $-0,3$ eV à 100°C , ce qui est complètement aberrant. Si nous supposons par contre que l'énergie de dissociation de l'oxygène est importante, il est alors possible de rendre compte des résultats expérimentaux car ΔH peut être dans ce cas positive et grande. Il serait nécessaire de connaître ce paramètre pour poursuivre toute discussion dans ce domaine.

2° - Influence de la température sur le niveau de surface OH/OH^- :

En présence des deux espèces O_2^- et O^- , le bilan des charges superficielles s'écrit :

$$q_s = (\text{O}^-) + (\text{O}_2^-) - (\text{OH})$$

avec toujours $(\text{OH}) = C \exp \frac{eV_s}{kT}$ (15)

Si le recouvrement en OH^- reste le même qu'à 300°C , nous pouvons estimer la variation de C avec la température en exploitant cette dernière relation :

$$\frac{(\text{OH})}{(\text{OH}^-)} = \exp \frac{E_C - E_F}{kT} \exp \left(- \frac{E_{C_s} - E_{\text{OH}/\text{OH}^-}}{kT} \right) \exp \frac{eV_s}{kT}$$

avec $E_{C_s} - E_{\text{OH}/\text{OH}^-}$ compris entre $0,5$ eV et $0,6$ eV (page 72)

et $E_C - E_F$, tiré de la figure 22 ($E_C - E_F$ varie de $0,2$ eV à 300°C à $0,1$ eV à 100°C)

Nous constatons alors que C diminue fortement lorsque la température décroît : par rapport à la valeur calculée à 300°C , C est dix fois plus petite à 200°C , et 500 fois plus petite à 100°C . Par conséquent, il est clair que la contribution du niveau de surface OH/OH^- à la charge superficielle devient négligeable en dessous de 200°C . Ce niveau n'intervient que dans le domaine d'existence de l'espèce superficielle O^- .

En conclusion, nous avons montré l'existence d'un niveau superficiel OH/OH^- sur ZnO . Ceci explique quantitativement les phénomènes complexes d'interaction observés entre H_2O et O_2 , pour de faibles teneurs en eau.

L'existence de ce niveau implique, à haute température, la formation d'une quantité d'espèces oxygène O^- nettement supérieure à la charge superficielle. De plus, la quantité d'ions O^- formés croît avec la teneur en eau et cela explique l'effet accélérateur de l'eau sur les réactions où l'ion O^- intervient.

Nous devons donc maintenant nous intéresser au rôle que joue ce niveau dans le mécanisme de la coadsorption. Dans ce but, nous allons rediscuter les résultats obtenus lors de l'étude de la coadsorption H_2/O_2 et les comparer à ceux tirés de l'étude de la coadsorption CO/O_2 .

--ooo0ooo--

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

-()-()-()-()-()-()-()-()-

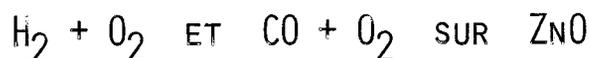
- (1) M. GUELTON, M. RIGOLE, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chem. Phys. 72, 1279 (1975).
- (2) D.E. O'REILLY
Adv. Catalysis XII, 68 (1960).
- (3) J.R. ZIMMERMANN, B.G. HOLMES et J.A. LASATER
J. Phys. Chem. 60, 1157 (1956).
- (4) W. KEITH HALL, H.P. LEFTIN, F.J. CHESELSKE et D.E. O'REILLY
J. Catalysis 2, 506-517 (1963).
- (5) J. ROUQUEROL, J. FRAISSARD, J. ELSTON et B. IMELIK
J. Chim. Phys. 63, 607 (1966).
- (6) J. DEMARQUAY, PHAM-QUANG-THO, B. MENTZEN et B. CLAUDEL
J. Chim. Phys. 65, 1380 (1968).
- (7) J. FRAISSARD, I. SOLOMON, R. CAILLAT, J. ELSTON et B. IMELIK
J. Chim. Phys. 60, 676 (1963).
- (8) C. KITTEL et E. ABRAHAMS
Phys. Rev. 90, 238 (1953).
- (9) J.H. TAYLOR et C.H. AMBERG
Can. J. Chem. 39, 535 (1961).

- (10) S.R. MORRISON
Surf. Science 45, 20-38 (1974).
- (11) J.P. BONNELLE
Thèse Doctorat, Lille (1969).
- (12) J. GRIMBLLOT, B. ALLUARD, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. Fr. 10, 3463 (1971).
- (13) S.R. MORRISON
Surf. Science 28, 335 (1971).

CHAPITRE VII



COMPARAISON DES MÉCANISMES DES DEUX COADSORPTIONS



--0000000--0000000--

I - MESURES DE GRAVIMÉTRIE ET DE R.P.E. -

L'hypothèse selon laquelle l'espèce O^- est généralement l'espèce active (1) et le peu de comparaisons bibliographiques possibles dans le cas précis de la réaction d'oxydation de H_2 sur ZnO , nous conduisent à chercher à étendre notre discussion aux réactions d'oxydation d'autres gaz réducteurs. D'autre part, la grande similitude des propriétés réductrices de H_2 et CO , déjà illustrée au chapitre V par le fait que $X_{\text{H}_2} = X_{\text{CO}} = X_{\text{O}}$, nous incite à étudier la coadsorption de CO/O_2 de la même façon que pour H_2/O_2 , à l'aide des techniques de R.P.E. et de gravimétrie. Cette comparaison est intéressante, car de nombreux auteurs ayant étudié l'oxydation de CO sur ZnO ont proposé une étape réactionnelle élémentaire de type (i) (2)(3)(4), semblable à celle que nous avons écrite pour l'oxydation de H_2 :



Pourtant, il faut noter que ce mécanisme est loin de faire l'unanimité : en particulier, la formation d'espèces superficielles positives CO^+ sur les catalyseurs est souvent invoquée (5)(6) et Amigues et Teichner ont même proposé un mécanisme dans lequel CO réagit sur ZnO avec une espèce oxygène non chargée (7) ; il est donc nécessaire de revoir ce problème.

De plus, la mise en évidence de l'effet électronique de l'eau adsorbée sur ZnO (chapitre VI), nous permet de penser que cet effet doit apparaître nettement si nous comparons les coadsorptions CO/O₂ et H₂/O₂, exactement dans les mêmes conditions. Une nouvelle étude est donc nécessaire, car si la réaction d'oxydation de CO a déjà été très étudiée sur de nombreux catalyseurs semiconducteurs (8)(9) et en particulier sur ZnO par R.P.E. (3), les résultats obtenus ne permettent pas la comparaison directe avec nos observations concernant la réaction d'oxydation de H₂. En effet, ici encore, la majorité des travaux sur CO a été effectuée dans des conditions de préparation et de prétraitement du solide différentes des nôtres : les mesures de R.P.E. ont toujours été réalisées après un dégazage sévère du solide (nous avons déjà signalé que cette façon d'opérer est indispensable si l'on veut observer des signaux de R.P.E. correspondant aux espèces paramagnétiques superficielles).

1° - Mesures de gravimétrie :

Nous savons (10) que l'hydrogène et l'oxygène se coadsorbent en grande quantité sur ZnO entre 250°C et 350°C, alors que l'hydrogène seul ou l'oxygène seul ne sont adsorbés qu'en très faibles quantités. Bonnelle a déterminé, dans ce domaine de température, les ordres cinétiques par rapport à O₂ et H₂, ainsi que l'énergie d'activation de la coadsorption. (tableau 3a).

T A B L E A U 3a

T°C	Ordre/O ₂	Ordre/H ₂	E activation	Catalyseur utilisé
315		0,87		
290	0,35	0,92		
275	0,32	0,93	10 Kcal.	ZnO BC 8
250	0,32	0,66		

Ces résultats ont été obtenus à partir des vitesses initiales calculées d'après les courbes cinétiques intégrées : la mesure directe précise de ces vitesses n'est pas possible à cause de la diffusivité très différente de H_2 et O_2 .

Les mesures gravimétriques relatives à la coadsorption de CO et O_2 ont été réalisées par Balois (11) dans les mêmes conditions que pour H_2/O_2 . La coadsorption se produit :

- à 100°C avec une vitesse initiale très faible (2 $\mu\text{g}/\text{min}$. pour une masse de ZnO de 300 mg) indépendante des pressions d'oxygène et d'oxyde de carbone,
- à 160°C avec une vitesse initiale faible (10 $\mu\text{g}/\text{mn}$) et peu reproductible,
- à 275°C avec une vitesse initiale grande (de 50 à 100 $\mu\text{g}/\text{mn}$) et reproductible.

Les vitesses initiales de coadsorption n'ont pas été déterminées de la même façon que pour H_2 et O_2 , car on observe ici une désorption importante de CO_2 , dès que l'on ferme les circuits de CO et O_2 . Comme l'inconvénient lié à la grande diffusivité de H_2 n'existe plus avec CO, les ordres et l'énergie d'activation de la coadsorption ont donc ici été simplement déterminés à partir des mesures directes des pentes à l'origine des courbes cinétiques. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3b, pour deux préparations de catalyseurs.

T A B L E A U 3b

T°C	Ordre/ O_2	Ordre/CO	E activation:	Catalyseur utilisé
275	0,30	0,75	10,9	ZnO AC 32
300	0,35	0,77		
275	0,30	0,65	9,8	ZnO M

Nous observons donc une grande similitude entre les deux coadsorptions H_2/O_2 et CO/O_2 . Cependant, si l'ordre par rapport à O_2 reste le même, l'ordre par rapport à H_2 est nettement plus grand que l'ordre par rapport à CO . L'ordre par rapport à H_2 est voisin de 0,9 jusqu'à $270^\circ C$, puis il décroît ensuite. Bonnelle a effectué une extrapolation des variations des vitesses initiales de coadsorption en fonction de la température, pour différentes pressions d'hydrogène, et il a montré que cet ordre tend vers zéro pour une température voisine de $190^\circ C$ (10). L'ordre par rapport à O_2 est pratiquement constant jusqu'à $250^\circ C$. En dessous de cette température, les vitesses de coadsorption ne sont plus mesurables avec une reproductibilité suffisante (phénomènes trop lents). L'ordre par rapport à CO est voisin de 0,7 jusqu'à $270^\circ C$ et il subit ensuite la même décroissance que l'ordre par rapport à H_2 .

Pour expliquer la différence entre les ordres par rapport à H_2 et CO , on peut supposer que l'ordre par rapport à H_2 est augmenté à cause d'une diffusion possible d'hydrogène dans le solide : CO ne peut diffuser comme H_2 et l'ordre peut être plus faible. Pourtant, il est tentant de rapprocher cette différence d'ordres de l'augmentation du recouvrement de la surface en OH^- , qui doit auto-accélerer la réaction en augmentant la concentration superficielle des O^- , dans le cas de la coadsorption H_2/O_2 . Ce point important sera discuté ensuite.

2° - Mesures de R.P.E. :

Dans le cadre de l'étude de la coadsorption H_2/O_2 , nous avons constaté en R.P.E. (figure 18) que le nombre des électrons de conduction varie de façon moins importante avec le rapport P_{O_2}/P_{H_2} lorsque la température diminue ; ces variations deviennent très lente en² dessous de $240^\circ C$ et nous pouvons les considérer comme nulles à partir de $200^\circ C$. Il faut de plus remarquer que X augmente lorsque la température décroît. Ces résultats se comprennent aisément, puisque nous avons vu que la vitesse de formation des O^- diminue à partir de $250^\circ C$ pour s'annuler vers $200^\circ C$.

Nous avons constaté (12) que les phénomènes de transferts électroniques sont semblables lors de la coadsorption CO/O_2 : entre $200^\circ C$ et $300^\circ C$, X varie avec P_{O_2}/P_{CO} de la même manière qu'il variait avec P_{O_2}/P_{H_2} ; en particulier, les variations de X à $300^\circ C$ sont très comparables à celles obtenues avec H_2/O_2 (figure 31). Néanmoins, il apparaît que les courbes $X = f\left(\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}\right)$ sont légèrement

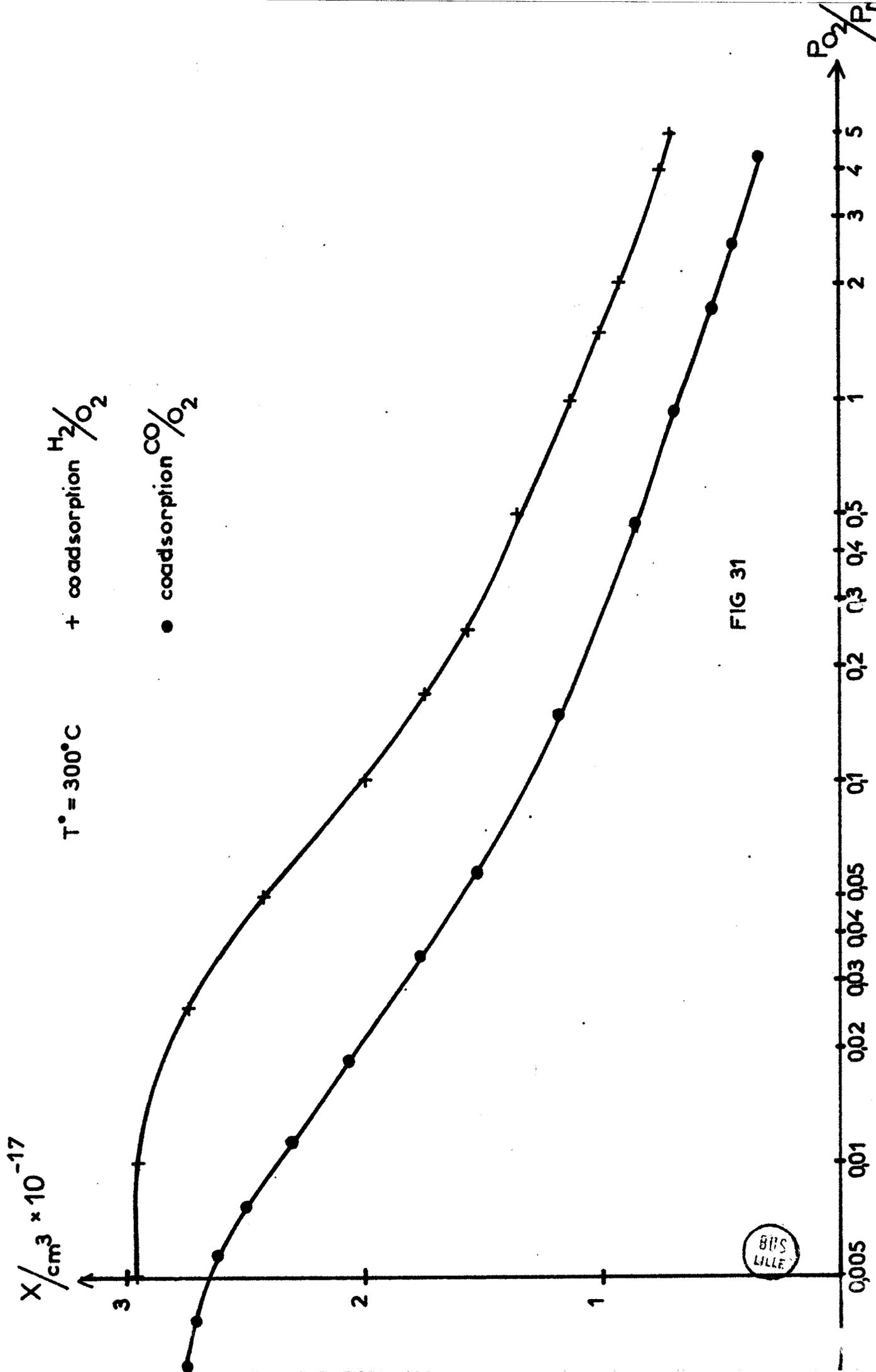


FIG 31

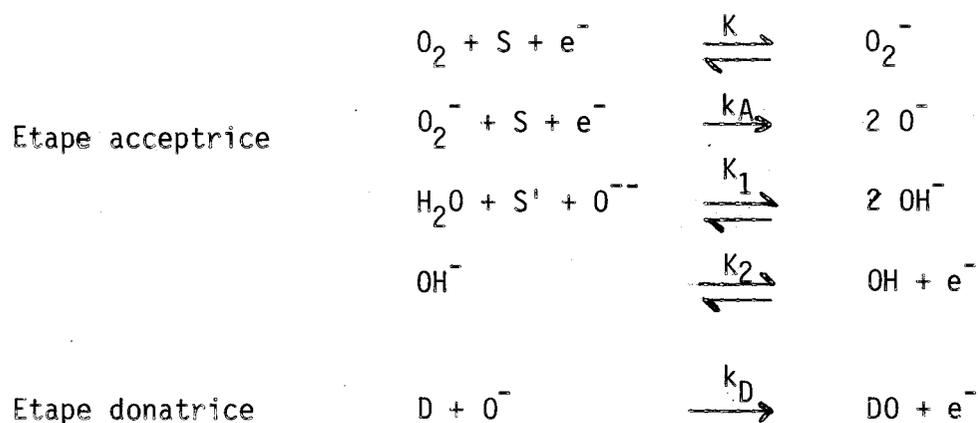


translatées vers les faibles valeurs de P_{O_2}/P_{CO} , par rapport aux courbes $X = f\left(\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}\right)$. Ce point est à relier également à l'effet de l'eau et sera discuté dans la suite de ce chapitre.

En dernier lieu, il est utile de rappeler que la composition de l'adsorbat H_2O avait été prouvée, dans le cas de la coadsorption H_2/O_2 , par des mesures volumétriques (10). Ces expériences n'ont pas été reproduites avec CO/O_2 , car la similitude des résultats de R.P.E. et de gravimétrie est suffisante pour montrer qu'effectivement CO et O_2 se coadsorbent de la même façon que H_2 et O_2 et forment donc un adsorbat CO_2 . En conclusion, les mécanismes de ces deux coadsorptions doivent être identiques et ceci montre à nouveau que le schéma réactionnel écrit par Bonnelle ne peut s'appliquer : il nécessiterait en effet la formation de l'espèce superficielle CO^{++} , ce qui est peu probable d'un point de vue chimique.

II - MECANISME DE COADSORPTION -

Compte tenu des résultats précédents, le mécanisme commun de coadsorption de H_2/O_2 et CO/O_2 doit donc s'écrire :



S et S' représentent des sites superficiels

D représente H_2 ou CO

Toutefois, ce mécanisme doit se traduire par des effets cinétiques différents dans les deux cas considérés ($D = H_2$ ou $D = CO$). Nous allons donc analyser les implications de ce mécanisme dans ces deux cas et les comparer avec les résultats expérimentaux de R.P.E. et de gravimétrie.

1° - Coadsorption CO/O_2 :

Dans ce cas, le recouvrement en eau de la surface reste constant au cours de la coadsorption. Les vitesses v_A et v_D s'expriment :

$$v_A = k_A K (S)^2 n_s P_{O_2}$$

$$v_D = k_D (O^-) P_{CO}$$

D'après la relation (6) :

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

et la relation (18) : $(O^-) = C \exp\left(\frac{eV_s}{kT}\right)$

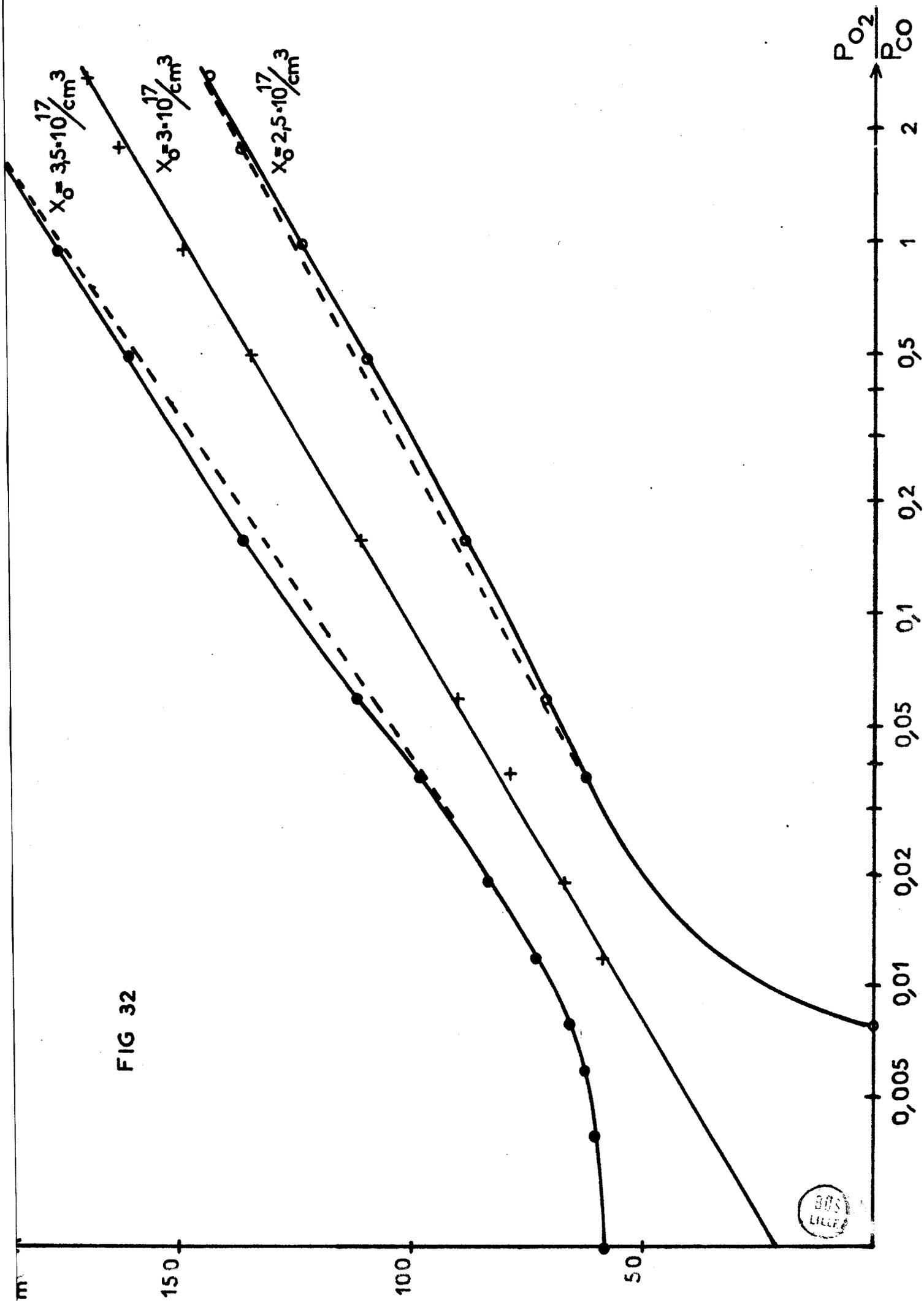
il est clair que nous devons encore aboutir à l'égalité $v_A = v_D$. Nous voyons en effet qu'un écart initial entre v_A et v_D produit ici encore une variation de la charge superficielle q_s et donc de V_s qui tend bien à annuler cet écart (voir chapitre I).

A partir de cette égalité, nous obtenons la relation :

$$\exp\left(\frac{3 eV_s}{kT}\right) = A \frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$$

A est proportionnelle à $\frac{(S)^2}{(OH^-)}$ et (OH^-) est une constante.

Cette expression n'est identique à la relation (11), qui est encore vérifiée expérimentalement dans ce cas (figure 32), qu'à condition d'admettre que les variations de $(S)^2$ restent faibles lorsque P_{O_2}/P_{CO} varie. Nous reviendrons sur ce point.



Enfin, nous aboutissons bien à une expression de la vitesse initiale de coadsorption qui est identique à (12), vérifiée elle aussi expérimentalement (tableau 3b) :

$$V_0 = B P_{O_2}^{1/3} P_{CO}^{2/3} \quad B = \text{Cte}$$

2° - Coadsorption H₂/O₂ :

a) Effet de la variation du recouvrement en eau sur les mesures

de R.P.E. :

Dans le cas où $D = H_2$, (OH^-) varie au cours du recouvrement de la surface par H₂O. Pour discuter de l'effet d'une telle variation sur les mesures de gravimétrie et de R.P.E., nous supposons que le système continue à réagir comme précédemment à toute fluctuation d'une des deux vitesses et que les échanges électroniques sont rapides par rapport à la vitesse globale de coadsorption : pour P_{H_2} et P_{O_2} fixées, V_s s'ajuste donc initialement et rapidement de façon à obtenir $v_A = v_D$; la variation du recouvrement fait croître alors lentement (OH^-) , et V_s varie donc toujours de manière à maintenir l'égalité des deux vitesses : la relation (11)s'applique encore, à condition de tenir compte de la variation du terme (OH^-) :

$$\exp\left(\frac{3 \text{ eV}}{kT}\right) = A' \frac{(S)^2}{(OH^-)} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \quad (11')$$

$A' = \text{Cte}$

Nous savons, d'après l'étude faite au chapitre VI, que la concentration (OH^-) s'exprime dans ce cas en fonction de la masse d'eau m coadsorbée (relation (20)) :

$$(OH^-) = 10^{14} + 0,015 \cdot 10^{14} m$$

où (OH^-) est calculée par cm² et m exprimée en μg .

Nous connaissons les variations de m en fonction du temps (figure 33 B). Le calcul nous donne donc les variations de (OH^-) en fonction du temps (figure 34 A). D'autre part, la relation (11'), associée à la relation (14) conduit à une expression de la forme :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{4,6 kT \cdot \epsilon \cdot a^2 N_D}{3 e^2} \log \frac{(S)^2 P_{O_2}}{(OH^-) P_{H_2}} + \text{Cte}$$

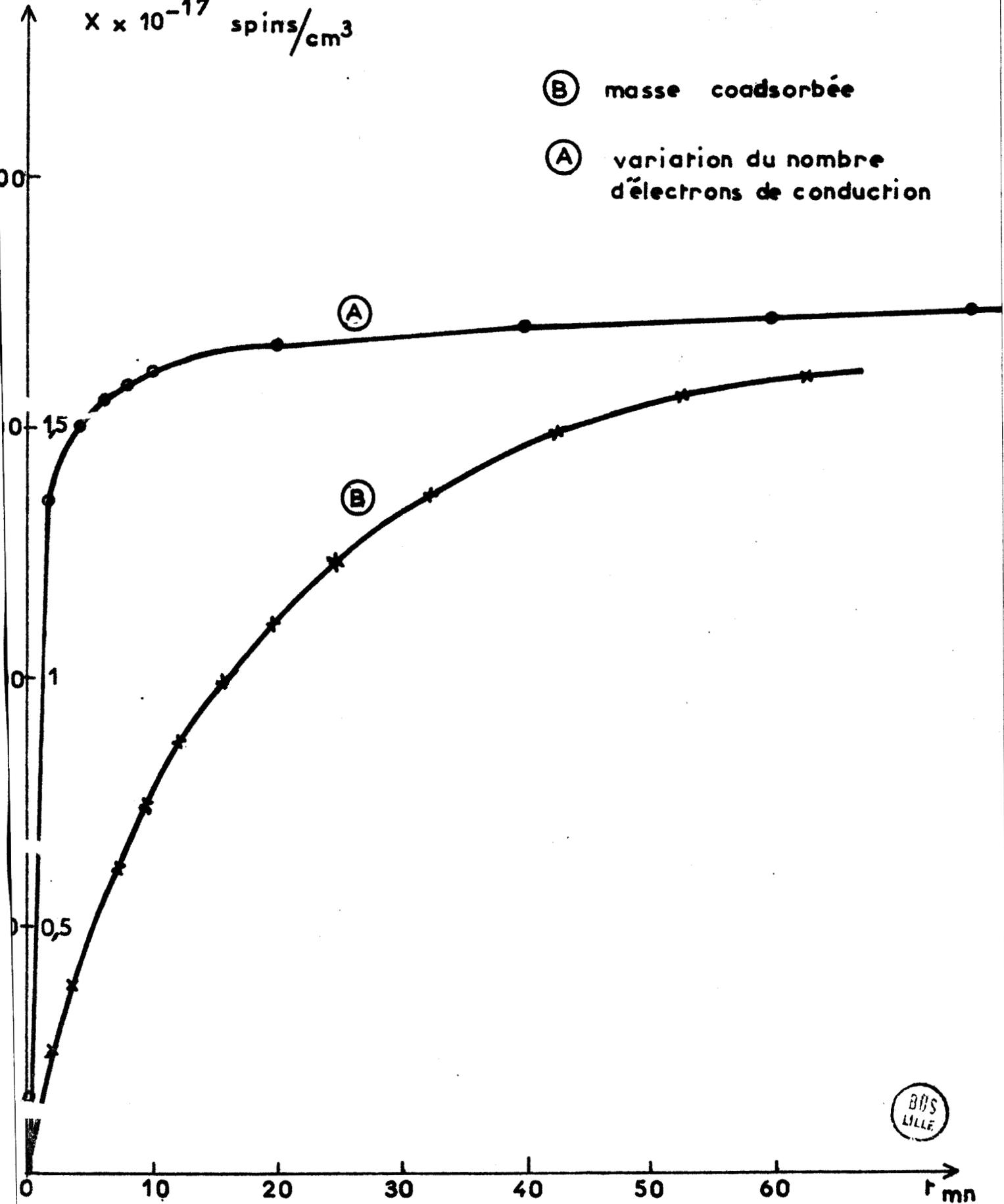
250°C

$P_{H_2} = 7,6$ torrs
 $P_{O_2} = 3,8$ torrs

μg

$\times 10^{-17}$ spins/cm³

- (B) masse coadsorbée
- (A) variation du nombre d'électrons de conduction



BUS
LILLE

FIG 33

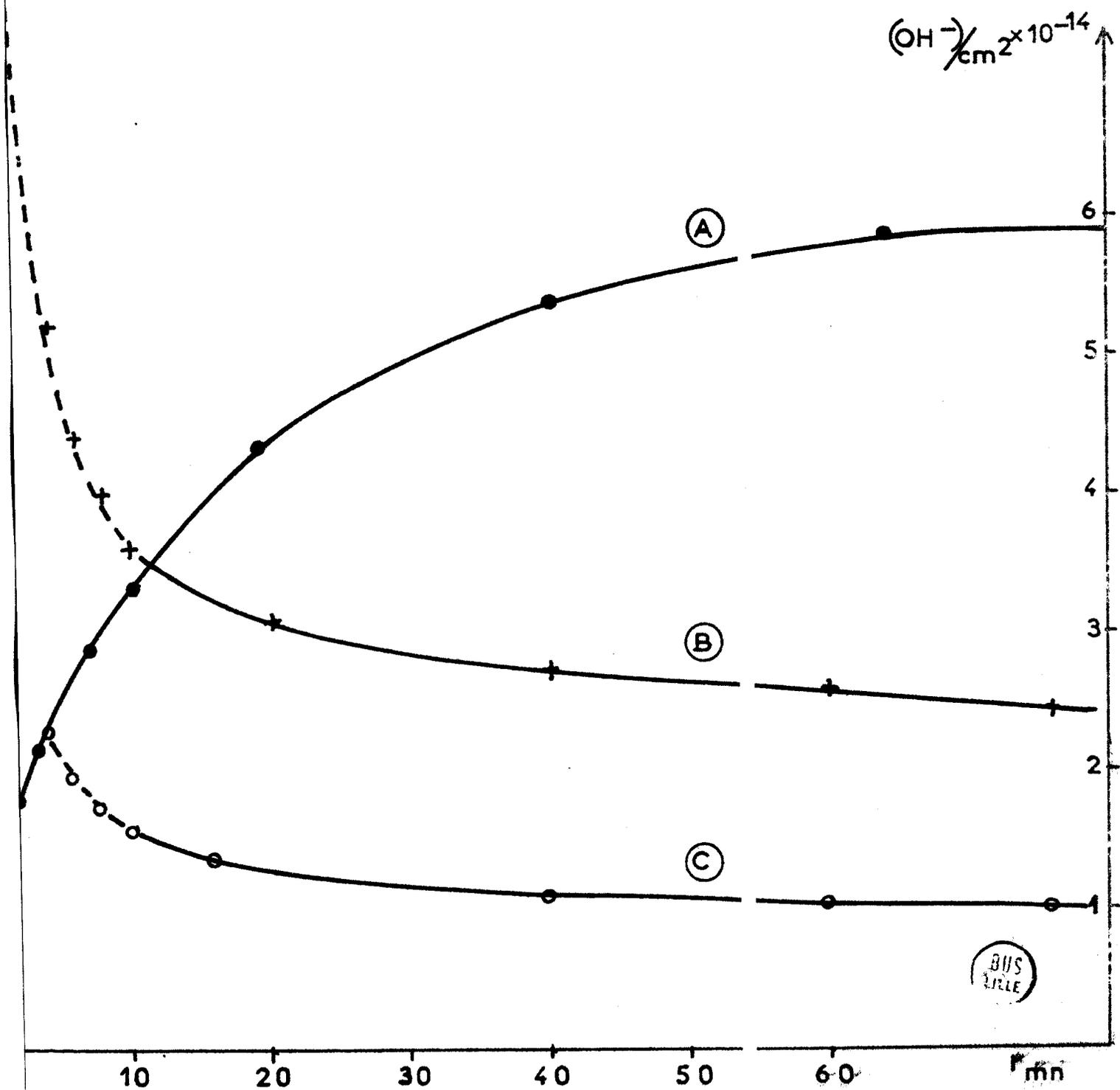
Fig. 34

unités arbitraires

$\frac{(s)^2}{(OH^-)}$
et (s)

250°C

- (A) ● concentration superficielle en OH⁻
- (B) + variations de $\frac{(s)^2}{(OH^-)}$
- (C) ○ variations de (s)



BUS
LILLE

soit, numériquement, à :

$$(X_0 - X)^2 \approx 2 \cdot 10^{34} \log \frac{(S)^2 P_{O_2}}{(OH^-) P_{H_2}} + Cte$$

où X et X_0 sont en cm^{-3} .

Lorsque le rapport P_{O_2}/P_{H_2} est fixé, nous pouvons déduire la variation de $\frac{(S)^2}{(OH^-)}$ (figure 34B) de celle de X en fonction du temps dans les mêmes conditions de température et de pressions partielles (figure 33A). En comparant alors avec la variation de (OH^-) (figure 34A), nous obtenons celle de (S) (figure 34C).

Nous constatons que la concentration des sites S varie très peu au cours de la coadsorption, comme nous l'avons déjà admis ci-dessus pour interpréter les résultats de R.P.E. pendant la coadsorption CO/O₂.

En conclusion, il apparaît que l'augmentation de (OH^-) est responsable de la dérive initiale des mesures de R.P.E. en fonction du temps, constatée pendant la coadsorption H₂/O₂. Il faut d'ailleurs noter qu'une telle dérive ne se produit pas dans le cas de la coadsorption CO/O₂ : X atteint alors une valeur rigoureusement stable au bout de dix minutes. Ce point est bien illustré globalement par le décalage observé entre la courbe $X = f\left(\frac{P_{O_2}}{P_{CO}}\right)$ et la courbe $X = f\left(\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}\right)$ (figure 31) après obtention du recouvrement stationnaire de la surface à 300°C.

b) Mesures-gravimétriques :

D'après la discussion précédente, nous pouvons donc écrire la vitesse de coadsorption :

$$v = B'(S)^{2/3} (OH^-)^{2/3} P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} \quad (12')$$

a) Discussion des ordres cinétiques :

Il est remarquable que l'ordre par rapport à H₂ soit plus grand que l'ordre par rapport à CO, qui est proche de l'ordre théorique 0,66. On peut penser que ceci est lié à la variation du recouvrement en OH⁻ pendant la coadsorption H₂/O₂. En effet, les vitesses initiales dans ce cas ont été obtenues par Bonnelle (10) en intégrant une loi empirique de la forme :

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

m = masse coadsorbée au temps t

m_0 = masse coadsorbée à saturation, inaccessible expérimentalement.

n = ordre empirique par rapport à la fraction non occupée de la surface.

La précision des mesures ne permet pas de déterminer simultanément n et m_0 . Pourtant pour chaque valeur différente de n testée, la valeur de m_0 est déterminée à 2% près et cette dernière est caractéristique de l'aire B.E.T. de l'oxyde de zinc utilisé. Enfin, et c'est le point le plus important : pour une valeur de n choisie, k est spécifique de l'adsorption (les valeurs de k sont indépendantes de m_0 , donc de l'aire spécifique, et indépendante de la masse de catalyseur utilisée). Bonnelle a donc choisi la valeur numérique $n = 1$, qui est la plus pratique à exploiter : le tracé des courbes $\log(m_0 - m)$ en fonction du temps n'est qu'un moyen de calculer la vitesse initiale $v_0 = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{m=0}$ avec précision, alors que les points au voisinage de $m = 0$ sont mal connus.

En réalité, d'après (12'), la vitesse de coadsorption doit varier linéairement avec $(OH^-)^{2/3}$. Les cinétiques observées dans le cas de la coadsorption H_2/O_2 sont par conséquent autoaccélérées par la variation de (OH^-) . La détermination des vitesses initiales est donc vraisemblablement entachée d'une erreur liée à ce phénomène. Notre but est d'évaluer numériquement la répercussion de cette erreur sur la constante de vitesse et sur les ordres cinétiques expérimentaux déterminés par Bonnelle. A 275°C, la constante de vitesse expérimentale k (en minutes⁻¹) a été mesurée pour différentes valeurs de P_{O_2} et P_{H_2} : les ordres trouvés sont respectivement 0,93 par rapport à H_2 et 0,32 par rapport à O_2 (figures 35A et B). Nous pouvons calculer à chaque instant la valeur fictive m' de la masse qui serait coadsorbée si la variation de OH^- ne modifiait pas la vitesse ; la vitesse fictive s'exprime en effet :

$$\frac{dm'}{dt} = k \left(\frac{(OH^-)_0}{(OH^-)} \right)^{2/3} (m_0 - m)$$

avec, comme précédemment (p. 90) :

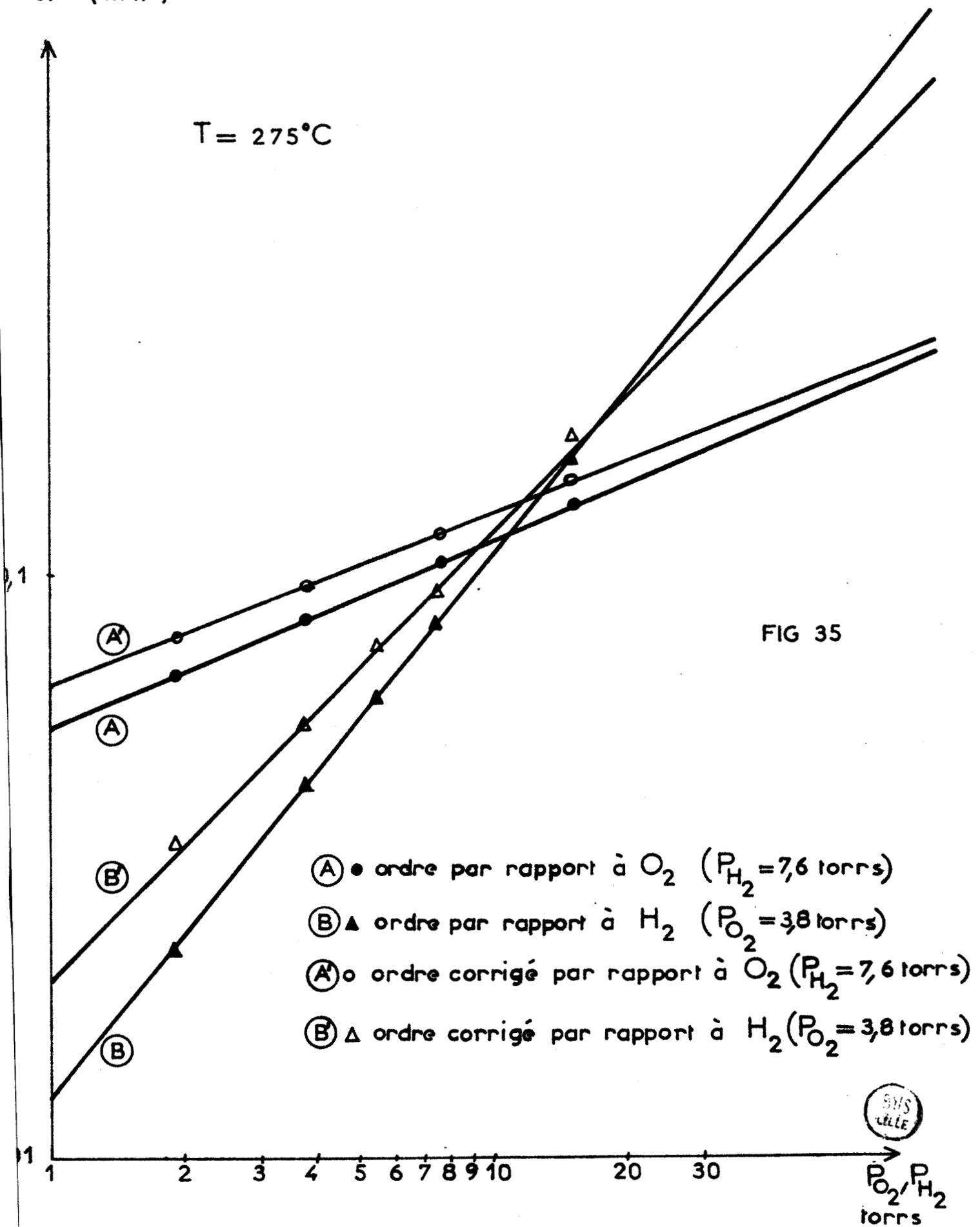
$$(OH^-) = (OH^-)_0 + 0,015 \cdot 10^{14} m$$

et

$$(OH^-)_0 = 10^{14} / \text{cm}^2$$

k et k' (m n^{-1})

$T = 275^\circ\text{C}$



L'intégration graphique de cette expression de la vitesse à différents temps t donne la cinétique cherchée $m' = f(t)$.

A titre d'exemple, nous avons représenté les cinétiques réelle et fictive à 275°C pour $P_{H_2} = 7,6$ torrs et $P_{O_2} = 3,8$ torrs (figure 36). Nous constatons que l'allure générale des cinétiques fictives est semblable à celle des cinétiques expérimentales : m' varie moins que m , mais le recouvrement fictif de la surface semble tendre également vers une valeur limite m'_0 , qui correspond alors à un recouvrement stationnaire fictif de l'eau à la surface. La vitesse de coadsorption fictive étant plus faible que la vitesse de coadsorption réelle, il est normal, si nous admettons que la vitesse de désorption de l'eau varie peu, que l'on atteigne un tel état. Ce dernier est donc caractérisé par une valeur limite m'_0 que nous cherchons à déterminer comme précédemment, c'est-à-dire en essayant de vérifier une loi empirique de la forme : $\frac{dm'}{dt} = k'(m'_0 - m')$ (figure 37).

La valeur limite m'_0 peut ici encore être déterminée de façon précise. Elle varie légèrement avec P_{O_2} et P_{H_2} .

La constante k' caractérise la vitesse de coadsorption, abstraction faite de l'effet accélérateur dû à l'augmentation de (OH^-) . Elle permet donc de calculer rigoureusement les vitesses initiales : $(\frac{dm'}{dt})_{m'=0} = k'm'_0$.

Il est très instructif de comparer les valeurs numériques trouvées ici avec les vitesses initiales mesurées directement par Balois lors de l'étude de la coadsorption CO/O_2 , dans des conditions de température et de pressions partielles absolument identiques (tableau 4) :

T A B L E A U 4

$T = 275^\circ C$	$P_{CO} = 5,5$ torrs	$P_{H_2} = 5,5$ torrs
	$P_{O_2} = 3,8$ torrs	$P_{O_2} = 3,8$ torrs
$v_0 = (\frac{dm'}{dt})_{m'=0}$ $\mu g/mn$	36	12,93
v_0 μ moles de CO_2 ou H_2O/mn	0,82	0,72

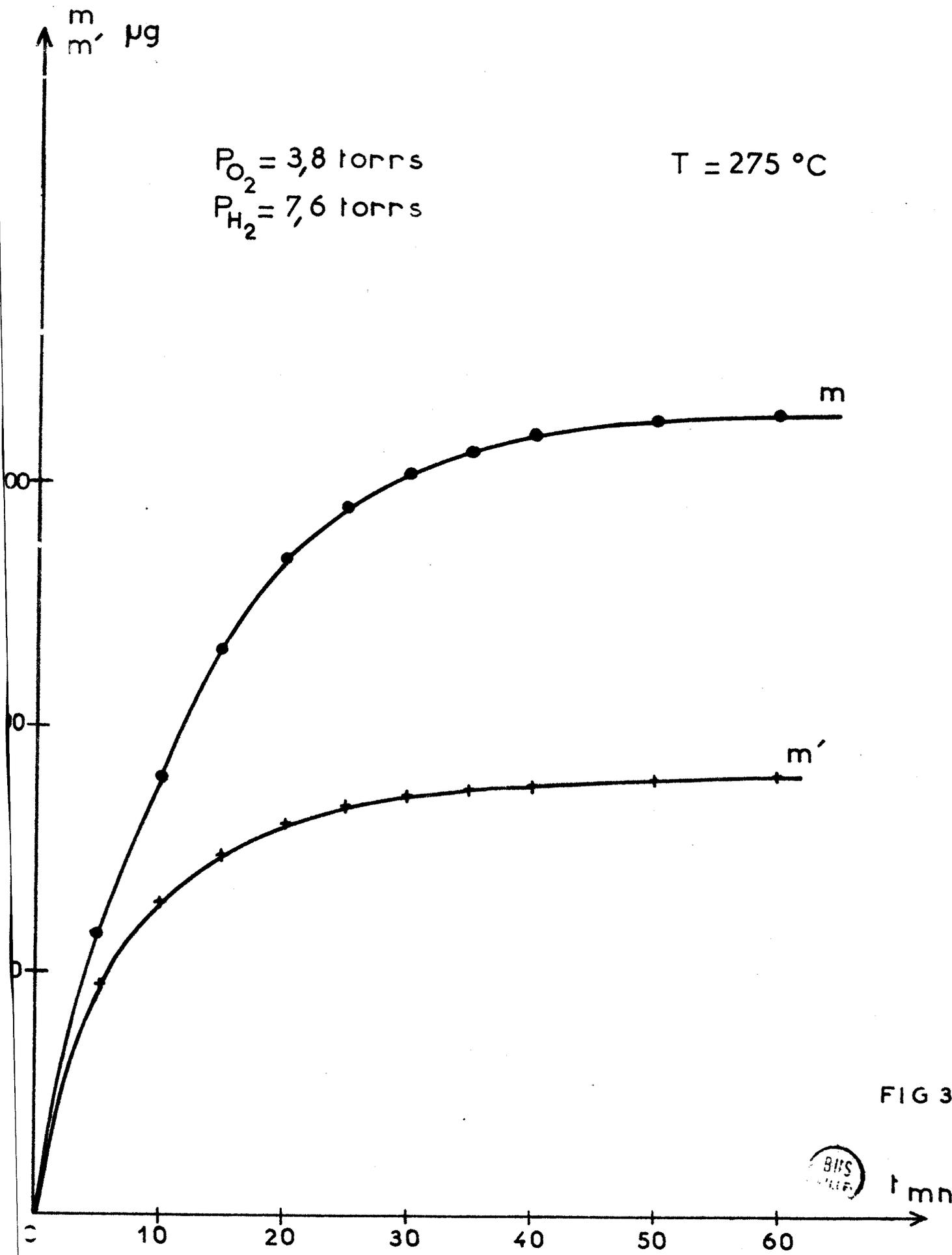
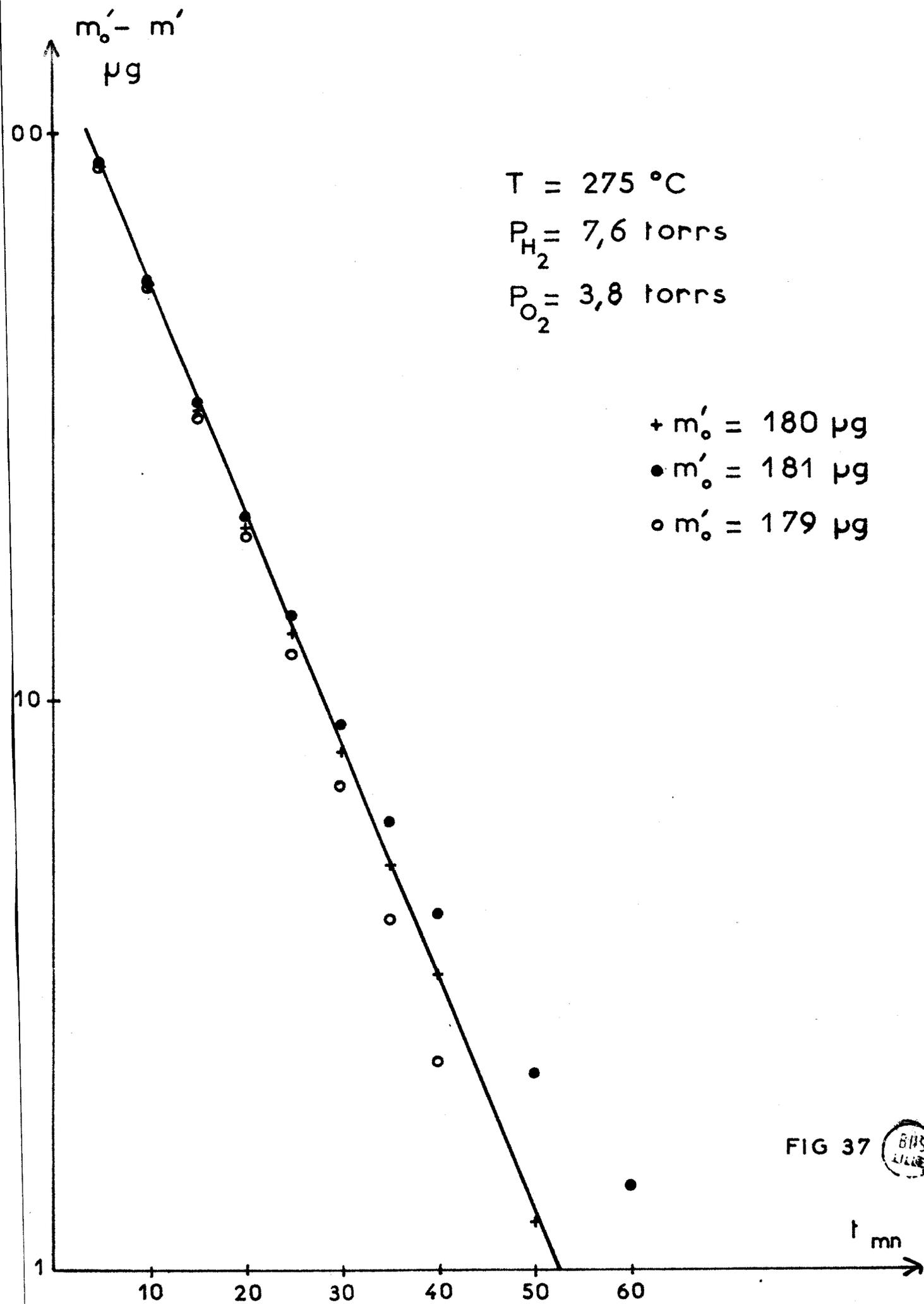


FIG 36





Les propriétés réductrices de H_2 et CO étant très voisines, il est logique que ces valeurs numériques soient proches. Ce n'était évidemment pas le cas lorsque l'on considèrait les cinétiques réelles (nous trouvons dans ce cas : $(\frac{dm}{dt})_{m=0} = 1,54 \mu\text{moles } H_2O/mn$). Ceci vérifie donc la cohérence de notre modèle.

Le calcul de k' pour différentes valeurs de P_{O_2} et P_{H_2} nous permet de plus de déterminer les ordres expérimentaux corrigés : nous obtenons (figures 35 A' et B') 0,29 au lieu de 0,32 pour O_2 et 0,77 au lieu de 0,93 pour H_2 . La modification de l'ordre par rapport à O_2 est beaucoup plus faible que celle de l'ordre par rapport à H_2 et ceci correspond bien à l'évolution attendue. Néanmoins, l'ordre par rapport à H_2 reste encore trop élevé, en comparaison avec l'ordre théorique prévu par le mécanisme : 0,66. L'hypothèse d'une diffusion parallèle d'hydrogène dans le solide ne paraît donc pas exclue totalement.

β) Saturation de la surface :

L'expression de la vitesse de coadsorption à un temps t :

$$v = B' (OH^-)^{2/3} (S)^{2/3} P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3}$$

$B' = \text{Cte}$

ne peut expliquer la loi de variation de la masse coadsorbée en fonction du temps, car (S) varie peu (figure 34 C). La "saturation" observée en gravimétrie n'est donc en réalité qu'un état stationnaire correspondant à l'égalité de la vitesse de coadsorption de H_2 et O_2 et de la vitesse de désorption d'eau. La relation théorique décrivant ce phénomène ne peut être simple, car il faut tenir compte, en particulier, de plusieurs faits expérimentaux observés par Bonnelle (figure 38) :

- d'une part, la vitesse de réadsorption d'eau est relativement rapide,
- d'autre part, la masse coadsorbée varie assez peu après coupure, soit de H_2/O_2 , soit de H_2O . La vitesse de désorption d'eau est donc faible dans ces conditions et ceci paraît en contradiction avec notre explication du phénomène de saturation,
- enfin, il faut prendre en considération le fait que le recouvrement maximum en OH^- dépend peu des pressions partielles P_{O_2} et P_{H_2} .

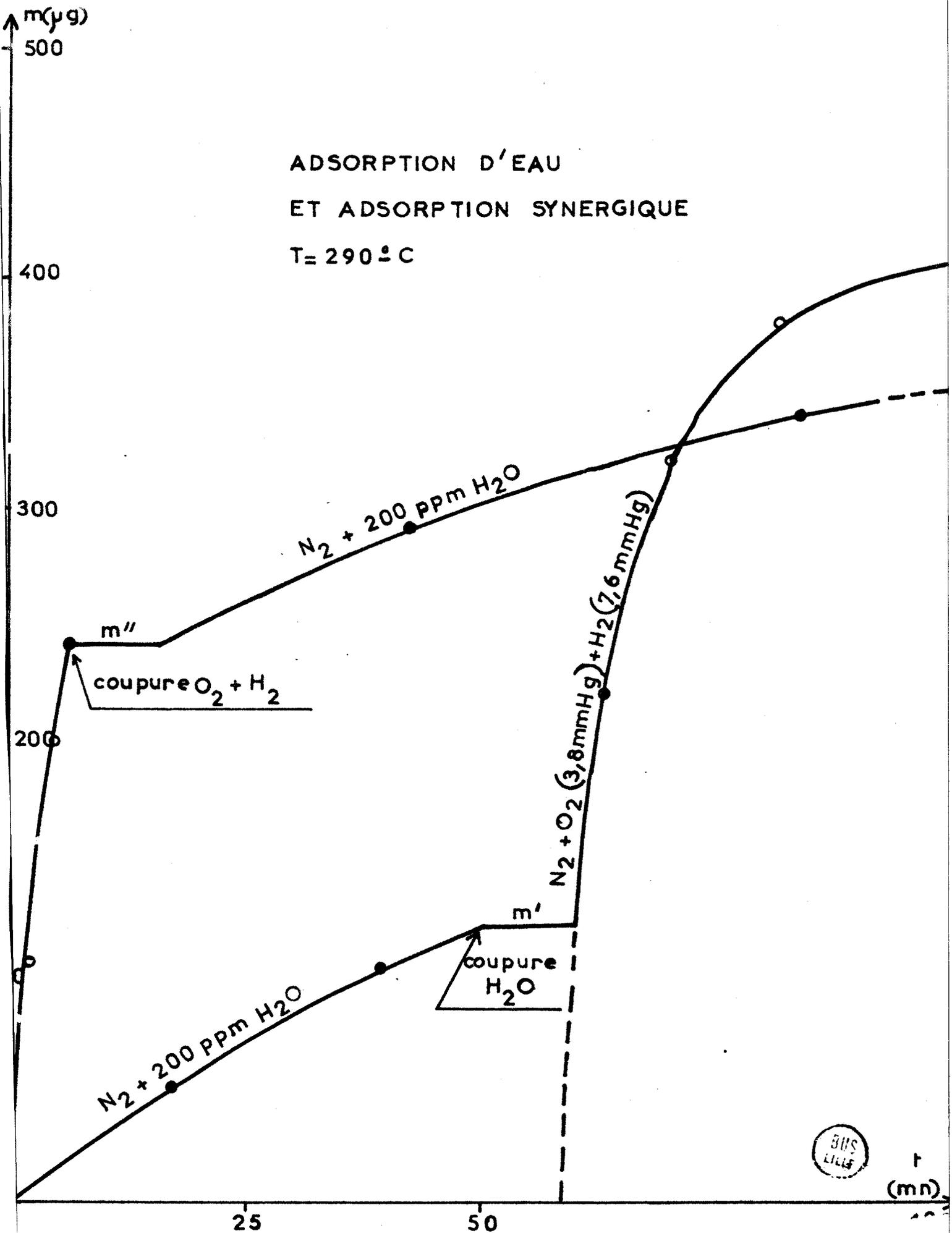


Fig. 38

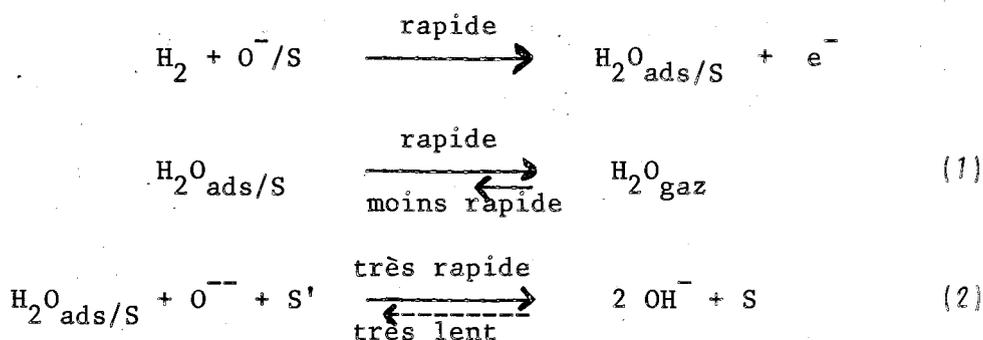
L'impossibilité de déterminer à la fois m'_0 et n' dans la loi expérimentale utilisée précédemment :

$$\frac{dm'}{dt} = k(m'_0 - m')^{n'}$$

montre qu'aucune hypothèse précise dans ce domaine ne peut être vérifiée. Néanmoins, l'ensemble des faits constatés peut s'expliquer qualitativement si nous supposons un schéma réactionnel faisant intervenir deux types de sites différents à la surface du catalyseur, comme nous l'avions déjà envisagé à la fin du chapitre VI :

- d'une part, les sites S, pour la chimisorption de l'oxygène,
- d'autre part, les sites S' sur lesquels l'eau formée pendant la coadsorption migre rapidement. L'eau adsorbée sur les sites S' ne se désorbe que très lentement à 300°C. La totalité de ces sites est saturée lorsque la concentration en OH⁻ est de l'ordre de 6.10¹⁴/cm² (ce qui correspond statistiquement à une aire de l'ordre de 17 Å² par OH⁻). Cette valeur numérique est compatible avec les résultats d'autres auteurs (13) : Morimoto et Morishige ont mesuré une concentration de 9,13 OH⁻/100 Å² après saturation de la surface de ZnO par H₂O.

La désorption d'eau observée pendant la coadsorption H₂/O₂ peut alors être décrite par les réactions :



Tant qu'il reste des sites S' disponibles, la réaction de désorption de H₂O_{ads} des sites S (réaction (1)) est concurrencée par la réaction de migration de H₂O_{ads} sur les sites S' (réaction (2)) ; la vitesse de désorption de l'eau est donc nécessairement beaucoup plus faible que la vitesse de coadsorption, et la masse m croît avec une cinétique liée au recouvrement des sites S'. Lorsque ces derniers sont presque saturés, la majeure partie de l'eau formée sur les sites S se désorbe alors, et la vitesse de désorption doit donc être égale à la vitesse de coadsorption.

La pression partielle d'eau mesurée dans la phase gaz, à la sortie de la balance, lorsque le régime stationnaire est atteint, doit donc correspondre à la vitesse de coadsorption à saturation qui est de l'ordre de 40 ug/mn. Le calcul nous donne la valeur théorique de cette pression partielle, pour un débit de 6 l/h :

$$P_{H_2O_{lim}} = \frac{40 \times 22,4 \times 60}{18 \times 6} \# 500 \text{ ppm}$$

Ce résultat est un peu supérieur à la pression partielle effectivement mesurée (quelques centaines de ppm, au maximum). Il faut noter toutefois que la diffusion de l'eau dans la phase gaz doit intervenir de façon très importante : des mesures de P_{H_2O} en fonction de P_{H_2} et P_{O_2} ont montré que les ordres expérimentaux correspondants sont beaucoup plus faibles que les ordres de la coadsorption.

En conclusion de cette discussion sur la comparaison des coadsorptions H_2/O_2 et CO/O_2 , nous pouvons affirmer que le mécanisme proposé correspond à une approche très bonne de la réalité car il explique des différences qui apparaissent au "second ordre" entre les deux coadsorptions. Ces différences sont liées à l'eau adsorbée.

III - IMPOSSIBILITE D'UN MECANISME FAISANT INTERVENIR LES TROUS -

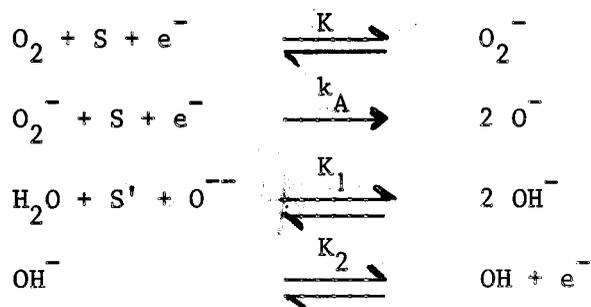
Parmi les autres mécanismes généraux possibles envisagés dans le chapitre I, notons que celui dont l'étape donatrice est du type :



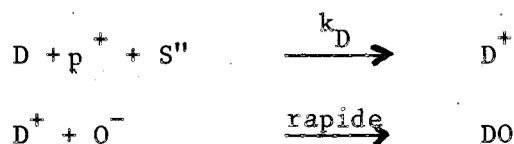
a été très justement rejeté. En effet, nous pouvons vérifier ici qu'avec un tel mécanisme nous n'aboutissons plus aux ordres cinétiques précédents.

Néanmoins, afin d'éliminer définitivement le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, il nous faut ici revenir sur la possibilité d'un mécanisme mettant en jeu les porteurs minoritaires (type (g)) :

Etape acceptrice



Etape donatrice



Ce mécanisme aboutit aux vitesses :

$$v_A = k_A K(S)^2 n_S^* P_{O_2}$$

$$v_D = k_D P_D P_S^* (S'')$$

Remarque : Nous exprimons ici les vitesses dans le cas général envisagé dans le chapitre I, c'est-à-dire dans des conditions hors d'équilibre pour le semiconducteur (14).

Comme précédemment, la condition $v_A = v_D$ conduit alors, en utilisant les relations (10), à :

$$\exp\left(-\frac{3eV_s}{kT}\right) = \frac{k_D}{k_A K A''} \frac{P_D}{P_{O_2}}$$

avec

$$A'' = \frac{(S)^2}{(S'')} \frac{N_C^2}{N_V} \exp\left(-\frac{2(E_C - E_{F_n}^*) - E_{F_p}^* + E_V}{kT}\right)$$

Dans le cas où A'' serait constante, on pourrait effectivement trouver une expression de la vitesse de coadsorption de la forme :

$$v = B P_{O_2}^{1/3} P_D^{2/3}$$

avec

$$B = (K k_A)^{1/3} (k_D N_C N_V (S)(S''))^{2/3} \exp\left(-\frac{2/3(E_g - E_{F_n}^* + E_{F_p}^*)}{kT}\right)$$

et

$$E_g = E_C - E_V$$

Pour obtenir des ordres cinétiques bien définis et correspondant aux valeurs expérimentales, il faudrait alors que $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ varie peu avec $\frac{P_{O_2}}{P_D}$ devant le terme $\exp\left(-\frac{3eV_s}{kT}\right)$. De plus, la faible énergie d'activation (10 kcal.) ne pourrait se concevoir avec un tel mécanisme que si $\frac{2}{3}(E_g - E_{F_n}^* + E_{F_p}^*)$ était constante et de l'ordre de 10 kcal., ce qui imposerait $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ de l'ordre de 2,5 eV.

Enfin, il faut noter qu'un mécanisme de ce type peut aboutir à l'obtention d'une charge superficielle positive, ce qui est contraire à nos résultats. Néanmoins, ceci est encore discutable : étant donnée la faible concentration des trous, il est possible que les espèces D^+ , si elles se forment en présence du réducteur seul, soient en quantité si faible que l'écart entre X et X_0 n'est pas décelable expérimentalement.

Un tel mécanisme est pourtant extrêmement suspect, car il repose sur un ensemble d'hypothèses arbitraires et injustifiables théoriquement. L'accord éventuel avec certains résultats expérimentaux (essentiellement les ordres cinétiques) est son seul support. Nous pouvons l'éliminer définitivement en calculant le nombre de porteurs minoritaires pouvant intervenir effectivement dans le cadre d'un tel mécanisme : à l'équilibre thermodynamique, la concentration en trous est calculable : (annexe I, relation (5)) :

$$p_b = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \approx N_V \exp(-60)$$

et en supposant $N_V \approx N_C = 8.10^{19}/\text{cm}^3$, nous trouvons : $p_b \approx 7.10^{-7}/\text{cm}^3$

Cette valeur extrêmement faible permet difficilement de considérer que les réactions catalytiques font intervenir les trous, car nous savons que la mise hors d'équilibre thermodynamique du solide ne peut s'accompagner que d'une diminution du nombre de trous par rapport à l'équilibre (chapitre I) et la valeur de p_b est donc nécessairement inférieure à $7.10^{-7}/\text{cm}^3$.

Mais surtout, ceci est évidemment en contradiction avec la valeur constante, positive et grande de $E_F^* - E_F^*$, nécessaire pour obtenir des ordres cinétiques et une énergie d'activation^D corrects. Ce mécanisme est donc impossible.

Le schéma réactionnel proposé est donc le seul, à notre connaissance, qui soit compatible avec l'ensemble de nos résultats (tableau 5).

Conclusion des chapitres V à VII :

L'ensemble des résultats concernant l'étude des coadsorptions de H_2/O_2 d'une part et CO/O_2 d'autre part sur ZnO , obtenus à la fois à l'aide de la gravimétrie et de la R.P.E., n'est cohérent que si nous supposons un mécanisme dans lequel interagissent l'eau résiduelle, l'oxyde de zinc et l'oxygène, mais où seuls les porteurs majoritaires doivent être pris en considération (tableau 5).

Les mesures de R.P.E. nous ont permis d'évaluer le nombre d'électrons de conduction en bandes plates : X_0 , et de montrer que le semiconducteur est extrinsèque. L'impossibilité de dépasser X_0 nous autorise à rejeter les réactions élémentaires faisant intervenir les espèces superficielles positives et à admettre un mécanisme de type Rideal, semblable pour les deux coadsorptions H_2/O_2 et CO/O_2 . Des mesures de R.M.N. large bande du proton, effectuées sous O_2 , dans des conditions analogues à celles de R.P.E., ont montré que l'eau adsorbée accélère les réactions dans lesquelles intervient l'espèce O^- et cet effet a donc été comparé dans le cas des deux coadsorptions étudiées. Les résultats obtenus confirment bien nos hypothèses : l'effet de l'eau explique les légères différences observées entre les deux coadsorptions. (Ordres cinétiques et mesures de R.P.E.).

Par contre, si nous supposons, pour interpréter les résultats, que les trous participent au mécanisme, d'une part ces différences ne s'expliquent plus et d'autre part le nombre de trous existant dans le solide est nettement insuffisant pour justifier un tel mécanisme. Ceci signifie que le mécanisme de Lee ne peut donc pas s'appliquer dans ce cas, bien qu'il semble à première vue également en accord avec les ordres cinétiques expérimentaux. On voit donc qu'il est alors inutile de considérer les quasi-niveaux de Fermi. Remarquons néanmoins que, malgré la différence apparente entre ces deux mécanismes, ils sont assez proches l'un de l'autre, car le formalisme mathématique et le concept physique de base restent voisins : les trous sont remplacés par des impuretés de surface liées à l'eau

BHS
LILLE

et présentant un défaut d'électron. La formation de ces "lacunes électroniques de surface" entraîne la libération d'électrons supplémentaires susceptibles de changer la population des espèces superficielles réactives : le niveau de surface lié à H_2O agit donc comme une "contrainte superficielle" qui maintient le sous-système ZnO , O_2 , CO ou H_2 dans un état pouvant apparaître hors d'équilibre si l'on ne considère pas le système complet comportant en plus le niveau OH/OH^- . La vitesse de réaction d'un réducteur avec O^- est donc fortement augmentée par l'existence de ce niveau de surface (la concentration superficielle des O^- est multipliée par un facteur dix).

Ceci nous incite à présent à essayer de modifier légèrement le solide : en particulier, il est tentant d'étudier l'influence de l'adjonction contrôlée d'états de surface, ainsi que l'effet de la création de porteurs de charge supplémentaires par irradiation. Les évolutions probables du mécanisme que nous avons établi doivent alors nous permettre d'en fixer les limites.

--0000000--

Tableau des principaux mécanismes envisageables, discutés en fonction de leur cohérence

Réactions	Equations correspondantes	Arguments bibliographiques	Loi $\exp \frac{3eV_s}{kT} = A \frac{P_{O_2}}{P_D}$	q_s négative	Ordres cinétiques			Commentaires
					H ₂	CO	O ₂	
a) $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	$v_a = k_a \exp(-\frac{eV_s}{kT}) P_{O_2}$	-- T > (200°C)	--	+	-	-	-	impossible
b) $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	$(O_2^-) = k_b \exp(-\frac{eV_s}{kT}) P_{O_2}$		+ (b+c+e+f) ou (b+c+g) ou (b+c+h)	+	(+)	+	+	l'étape acceptation est
c) $O_2^- + e^- \rightarrow 2O^-$	$v_c = k_c \exp(-\frac{eV_s}{kT}) (O_2^-)$	+ T > (200°C)	ou (b+c+j+k)	+	+	+	+	nécessairement (b+c)
d) $D \rightarrow D^+ + e^-$	$v_d = k_d P_D$	(+)	--	-	-	-	-	impossible
e) $D \rightarrow D^+ + e^-$	$(D^+) = k_e \exp(\frac{eV_s}{kT}) P_D$	(+)	+ (b+c+e+f)	-	(+)	+	+	impossible
f) $D^+ \rightarrow D^{++} + e^-$	$v_f = k_f (D^+)$	(+) pour H ₂ -- pour CO	+ (b+c+e+f)	-	(+)	+	+	impossible
g) $D + p^+ \rightarrow D^+$	$v_g = k_g P_D \exp(\frac{eV_s}{kT})$	(+)	+ (b+c+g)	(-)	(+)	+	+	impossible
h) $D + p^+ + O^- \rightarrow DO$	$v_h = k_h (O^-) P_D \exp(\frac{eV_s}{kT})$	(-)	+ (b+c+h)	+	(+)	+	+	impossible car (p ⁺) est trop faible et k _h dépend de EF _h qui n'est pas constant
i) $2D + p^+ + O_2^- \rightarrow 2 DO$	$v_i = k_i P_D^2 (O_2^-) \exp(\frac{eV_s}{kT})$	--	--	+	-	-	-	impossible
j) $OH^- \rightarrow OH + e^-$	$\frac{(OH)}{(OH^-)} = k_j \exp(\frac{eV_s}{kT})$	(+)	+ (b+c+j+k)	+	+	+	+	cohérent avec RMN du proton, RPE, voltmétrie et gravimétrie. On a alors (O-) # (OH)



T A B L E A U 5 (suite)

Réactions	Equations correspondantes	Arguments bibliographiques	Loi $\exp \frac{3eV_s}{kT} = A \frac{P_{O_2}}{P_D}$	q_s négative	Ordres cinétiques H ₂ : CO : O ₂	Commentaires
1) $D + O^- \rightarrow DO + e^-$	$v_k = k_k P_D(O^-)$	+	- (b+c+k) + (b+c+j+k)	+	- - +	impossible cohérent avec RMN du proton, RPE, volumétrie et gravimétrie. On a alors: (O-) ≠ (OH)
2) $2D + O_2^- \rightarrow 2 DO + e^-$	$v_1 = k_1 P_D^2(O_2^-)$	-	-	+	- - -	impossible

Légende : + : très bon accord
 (+) : accord acceptable
 (-) : désaccord partiel
 - : désaccord complet



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

-()-()-()-()-()-()-()-()-

- (1) E.G. DEROUANE et J.C. VEDRINE
Ind. Chim. Belg. 38, 375-391 (1973).
- (2) H. CHON, C.D. PRATER
Disc. Faraday Soc. 41, 380 (1966).
- (3) K.M. SANCIER
J. Catalysis 9, 331-335 (1967).
- (4) W. DOERFFLER et K. HAUFFE
J. Catalysis 3, 171-178 (1964).
- (5) V.J. LEE et D.R. MASON
Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1965, 556.
- (6) F.S. STONE
Adv. Catalysis 13, 1 (1962).
- (7) P. AMIGUES et S.J. TEICHNER
Disc. Faraday Soc. 41, 362 (1966).
- (8) M. KATZ
Adv. Catalysis 5, 177 (1953).
- (9) J.R. DIXON et J.E. LONGFIELD
Catalysis 7, 303 (1959).

- (10) J.P. BONNELLE
Thèse de Doctorat, Lille, 1969.
- (11) J.P. BONNELLE, J.M. BALOIS et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 6, 1045 (1972).
- (12) M. GUELTON, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 7-8, 1122 (1971).
- (13) T. MORIMOTO et K. MORISHIGE
Bull. Chem. S. Japon 47 (1), 92-94 (1974).
- (14) V.J. LEE
J. Catalysis 17, 178-189 (1970)
J. Chem. Phys. 55, (6), 2905-2913 (1971).

CHAPITRE VIII



MODIFICATION CONTRÔLÉE DU SOLIDE ET EVOLUTION
DU MÉCANISME DE COADSORPTION

--00000000--00000000--

I - INTRODUCTION -

Nos résultats concernant la coadsorption de CO/O₂ sur ZnO semblent en contradiction avec la plupart des résultats de cinétique obtenus par d'autres auteurs pour la même réaction catalytique : ceux-ci font souvent état de mécanismes classiques à une seule étape déterminante (dans la majorité des cas l'étape acceptrice), sans considérer le couplage par la barrière de potentiel superficielle. Il convient de remarquer, de manière générale, que les résultats obtenus sur les semiconducteurs et plus particulièrement sur ZnO sont extrêmement variés et bien souvent en contradiction entre eux. On peut donc penser que les solides étudiés n'ont pas le même comportement parce qu'ils diffèrent entre eux par leur "histoire": les propriétés électroniques et catalytiques de l'oxyde de zinc dépendent énormément du mode de préparation et des traitements qu'il a subis ; nous pouvons citer, par exemple pour illustrer ceci, les mesures de Doerffler et Hauffe (1), qui montrent que la vitesse d'oxydation de CO est indépendante de la pression de CO et proportionnelle à la pression de O₂, lorsque ZnO est prétraité 5 heures à 850°C sous vide (10⁻⁴ torr) ; par contre, sur un ZnO "enrichi" en oxygène, c'est-à-dire dans un cas plus proche du nôtre, la vitesse d'oxydation de CO varie d'abord avec la pression de CO, mais ensuite l'oxygène en excès est consommé jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire où l'adsorption d'oxygène redevient l'étape déterminante.

Il est clair que l'existence de telles différences entre les ZnO utilisés illustre l'incapacité encore actuelle des physicochimistes à contrôler tous les paramètres importants du solide. Notre étude précédente, attribuant l'effet

de l'eau résiduelle, dans le mécanisme d'oxydation de CO et de H₂, à l'influence d'un niveau de surface OH/OH⁻, permet d'avancer un peu dans ce domaine. En effet, nous sommes à présent capables d'expliquer l'évolution du mécanisme de coadsorption de H₂/O₂ constatée par Bonnelle lorsque l'oxyde de zinc est chauffé sous O₂ à plus haute température (2) (tableau 6).

T A B L E A U 6

	T° de recuit°C	E _{Kcal.}	Ordre/O ₂	Ordre/H ₂
ZnO _{BC8}	430	10,6	0,33	0,9
ZnO _{BC8-3}	636	12,8	0,25	0,9
ZnO _{BC8-5}	780	15,2	0,05	0,98

Nous savons, d'après le contrôle de l'humidité des gaz sortants, que le chauffage à haute température de ZnO se fait encore avec départ d'eau. C'est donc que la concentration en OH⁻ diminue lorsque la température de recuit augmente. La quantité d'O⁻ en surface est donc beaucoup plus faible que précédemment et la vitesse de la réaction donatrice peut alors devenir déterminante (ordre 1 par rap-



port à H₂ et ordre 0 par rapport à O₂). Nous avons effectivement vérifié par R.P.E., dans le cas de ZnO_{BC8} recuit à 800°C, que le nombre d'électrons de conduction reste très faible et constant, même lorsque P_{H2} est grand par rapport à P_{O2}. Cela signifie bien que V_s reste constante et relativement élevée : le couplage n'existe plus.

Il paraît donc intéressant de poursuivre notre étude par une modification contrôlée du solide, dans la même ligne de pensée, c'est-à-dire par exemple en ajoutant à l'oxyde de zinc des états de surface judicieusement choisis, susceptibles d'empêcher V_s de varier (3). Il est en effet tentant d'essayer de faire varier fortement les deux vitesses acceptrice ou donatrice l'une par rapport à l'autre, afin de faire apparaître les limites du mécanisme que nous proposons. L'augmenta-

tion de la vitesse acceptrice ne peut être obtenue facilement en dopant le solide avec des impuretés donatrices supplémentaires car, dans ce cas, on atteint très rapidement la dégénérescence du semiconducteur ($n_b = N_C$) et le modèle théorique n'est plus valable. Par contre, des états de surface bloquant V_S à une valeur assez faible devraient augmenter n_S et par conséquent la vitesse acceptrice. Par la même occasion, la vitesse donatrice devrait décroître et l'évolution du mécanisme devrait être nette. De même, des états de surface bloquant V_S à une valeur assez grande devraient avoir un effet contraire : la vitesse de l'étape donatrice devrait être plus élevée que celle de l'étape acceptrice qui tendrait alors à devenir déterminante.

Enfin, il est probable qu'un dopage de type p risque de modifier le mécanisme : les trous sont alors susceptibles d'intervenir. Nous n'aborderons pas ici cette étude, mais nous discuterons plutôt de ce problème en irradiant ZnO avec des photons d'énergie supérieure à 3,2 eV (largeur de la bande interdite), capables par conséquent de créer des paires électron-trous supplémentaires. Nous étudierons alors le mécanisme de photocoadsorption de CO et O₂ de la même façon que le mécanisme de coadsorption thermique, à l'aide des techniques de R.P.E. et de gravimétrie, mais il faudra tenir compte dans ce cas de la mise hors d'équilibre thermodynamique du solide par l'irradiation : le concept de quasi-niveaux de Fermi présenté dans le chapitre I, doit s'appliquer dans ce cas.

II - ETUDE DE LA PHOTOCOADSORPTION DE CO/O₂ -

1° - Variations du nombre d'électrons de conduction sous O₂ en présence d'irradiation :

L'irradiation de ZnO sous O₂ a déjà été très étudiée (4). Selon les conditions expérimentales, on peut observer soit une photoadsorption d'oxygène, soit une photodésorption d'oxygène (5)(6)(7). Nous avons donc étudié à notre tour les variations du nombre d'électrons de conduction de ZnO sous irradiation et en présence d'oxygène pur (1atm). Nous avons représenté les valeurs de X en fonction de la température (figure 39) et nous avons rappelé sur cette figure les résultats obtenus en l'absence d'irradiation (figure 16).

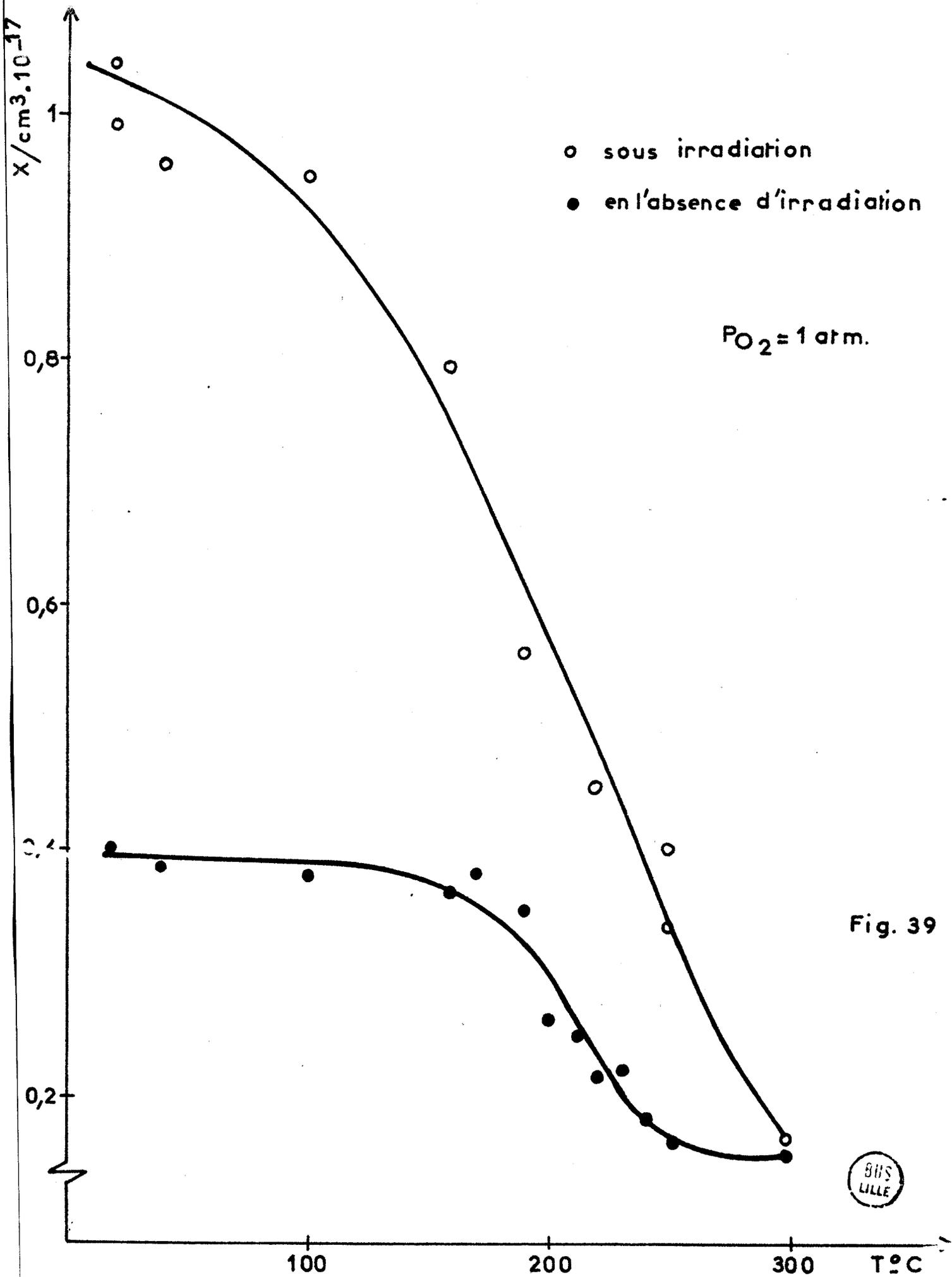


Fig. 39



La comparaison de ces deux courbes montre que dans notre cas nous obtenons une photodésorption d'oxygène sous irradiation, si nous admettons que l'augmentation Δn_b du nombre d'électrons de conduction, provoquée dans le solide par la seule irradiation, est négligeable devant n_b , c'est-à-dire devant N_D .

Cette hypothèse est raisonnable car la diminution de X, observée lorsque l'on coupe l'irradiation sous oxygène, est lente (figure 40). Une simple recombinaison dans le solide des porteurs excédentaires Δn_b et Δp_b créés par irradiation serait beaucoup plus rapide. De plus, la cinétique observée est sensible à la pression d'oxygène (figure 41) : nous notons, pour une valeur donnée de X (c'est-à-dire à V_s constant), que la vitesse $-\frac{dX}{dt}$ croît bien lorsque P_{O_2} augmente. Remarquons que l'observation d'une photodésorption d'oxygène dans nos conditions est bien en accord avec les calculs théoriques proposés par Wolkenstein (4)(8) qui montrent que la quantité d'oxygène photoadsorbée ou photodésorbée est directement liée à la valeur numérique du coefficient μ calculé par l'expression (annexe 2) :

$$\mu = \frac{1 + \alpha + \frac{\Delta n_s}{n_s}}{1 + \alpha + \alpha \frac{\Delta p_s}{P_{sO}}}$$

où
$$\alpha = \beta \exp \frac{E_C - E_F + eV_s - E_g - (E_{C_s} - E_A)}{kT}$$

$\beta \neq 1$

E_A = énergie du niveau de surface oxygène

$E_g = 3,2 \text{ eV}$

β est égal au rapport des concentrations des espèces oxygène chargées, respectivement pendant l'irradiation et en l'absence d'irradiation.

Si $\mu < 1$, on doit observer une photodésorption d'oxygène.

Si $\mu > 1$, on doit observer une photoadsorption d'oxygène.

La photodésorption se produit donc si $\frac{\Delta n_s}{n_{sO}} < \alpha \frac{\Delta p_s}{P_{sO}}$.

A haute température (250°C à 300°C), nous n'avons à considérer que le niveau de surface correspondant à O^- : $E_{C_s} - E_{O^-} = 0,4 \text{ eV}$ (9). Sous oxygène pur,

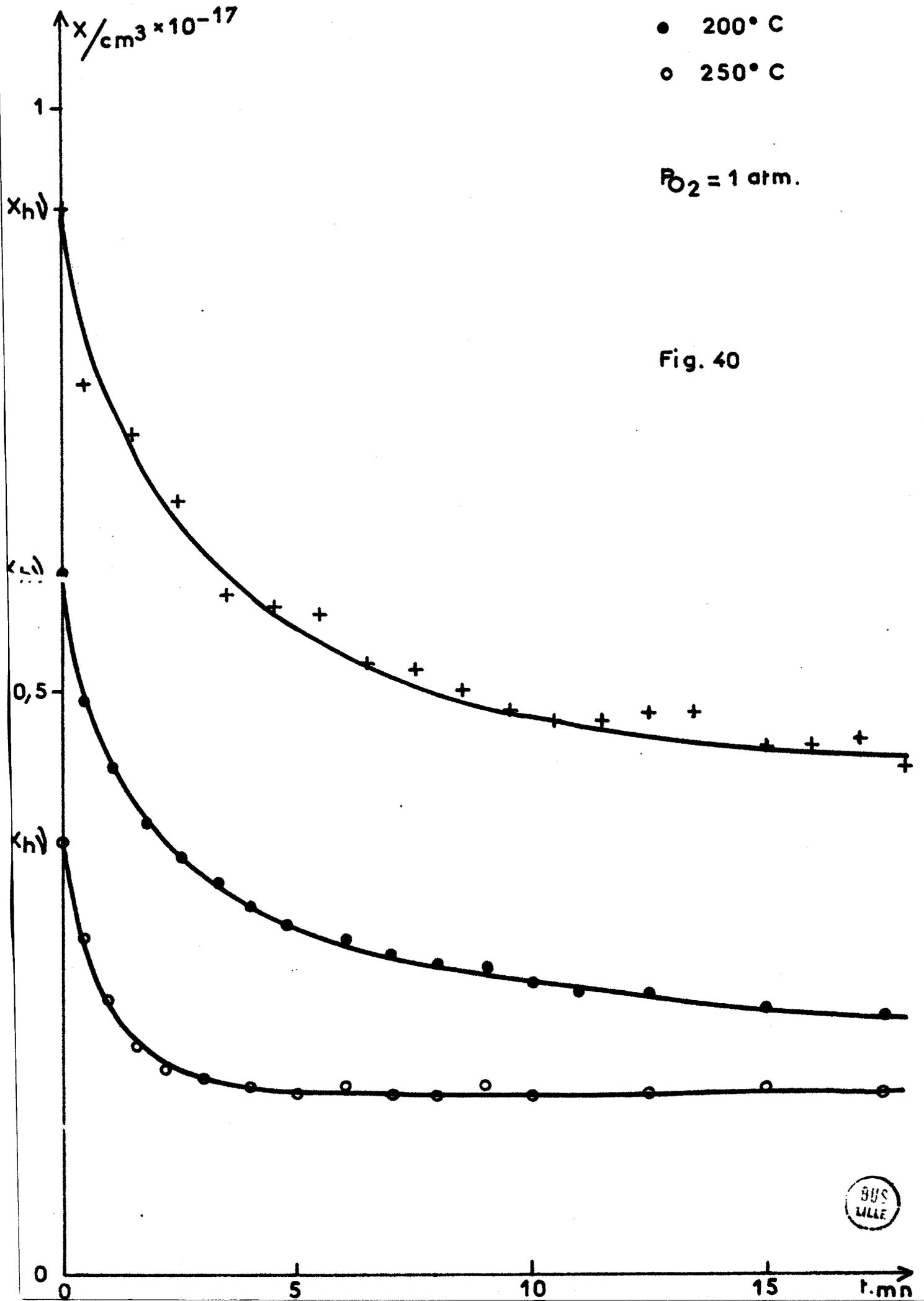
+ 100° C

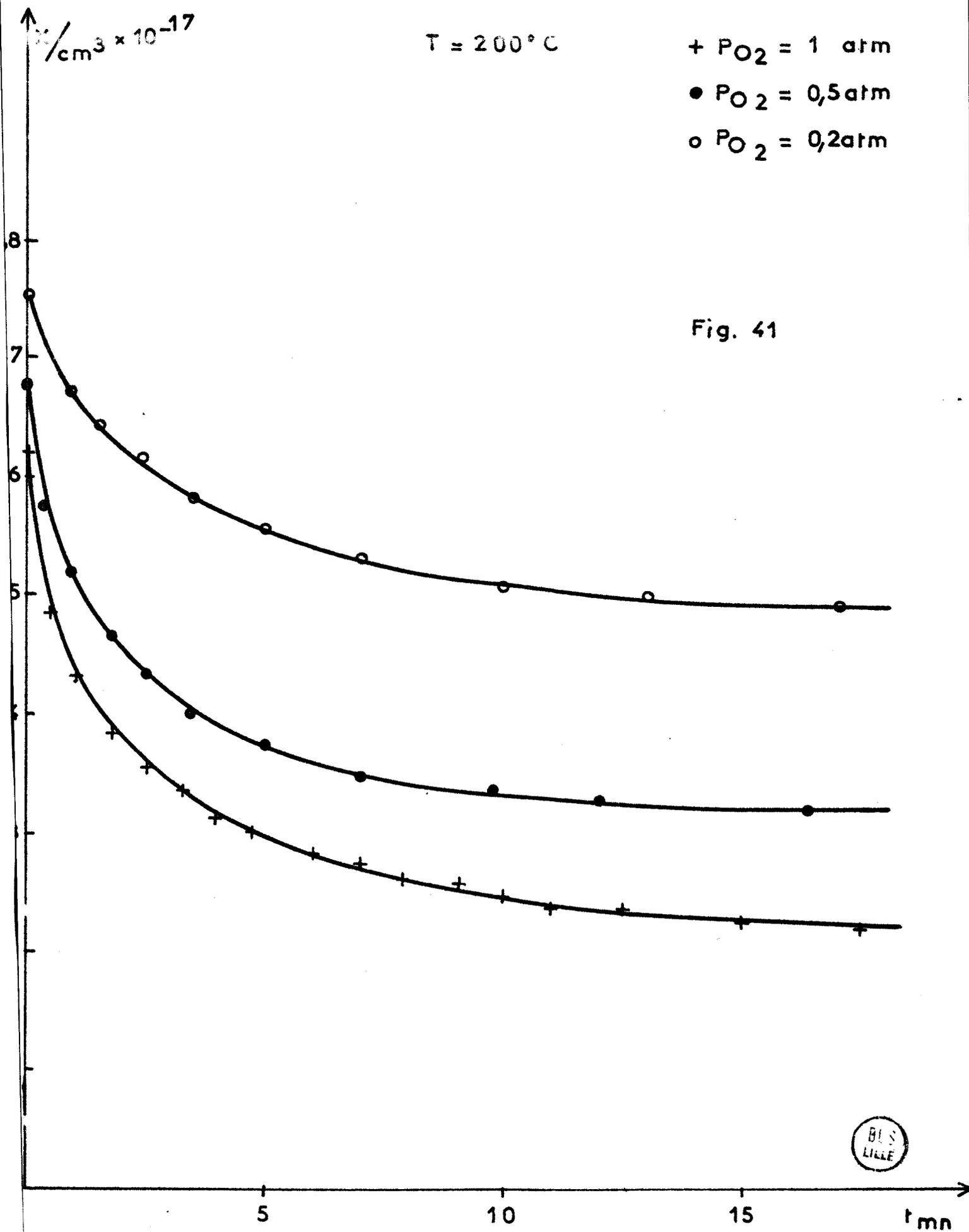
● 200° C

○ 250° C

$P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$

Fig. 40





eV_s est de l'ordre de 0,2 eV. La position du niveau de Fermi est également connue ($E_C - E_F = 0,2$ eV).

Nous estimons donc α à 10^{-21} (en considérant β proche de l'unité). Le terme $\frac{\Delta n_s}{n_{s_0}}$ est calculable :

$$\frac{\Delta n_s}{n_{s_0}} = \exp\left(\frac{eV_{s_0} - eV_s}{kT}\right) - 1$$

Sous O_2 ce terme reste compris entre 0,1 et 0,3 dans ce domaine de température.

La concentration des trous a été calculée précédemment (chapitre VII, p.98) :

$$p_b \# 1.10^{-7} / \text{cm}^3$$

$$\text{donc } p_{s_0} \# 10^{-7} \cdot \exp \frac{eV_{s_0}}{kT} \# 35.10^{-6} / \text{cm}^3$$

Nous voyons donc que pour avoir une photodésorption d'oxygène, il suffit que Δp_s soit supérieur à $10^{16} / \text{cm}^3$, c'est-à-dire Δp_b supérieur à $2.10^{14} / \text{cm}^3$. Il suffit donc, pour avoir une photodésorption d'oxygène, que l'irradiation crée un nombre supplémentaire de porteurs très faible devant n_b ($1,7 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$).

En conclusion, cette étude montre trois choses :

- L'irradiation de ZnO sous oxygène provoque une photodésorption d'oxygène et cette photodésorption doit également se produire en présence de CO et O_2 : la vitesse d'adsorption de l'oxygène n'est donc pas augmentée par l'irradiation.

- Δn_b est négligeable devant n_b .
- L'espèce O_2^- se photodésorbe plus facilement que l'espèce O^- .

Ces trois points seront utilisés dans la discussion des résultats concernant la photocoadsorption de CO/O₂.

2° - Photocoadsorption de CO/O₂ - Résultats :

Les vitesses de photoadsorption sont toujours mesurées à l'instant initial en traçant la tangente à l'origine des courbes : masse adsorbée = f(temps).

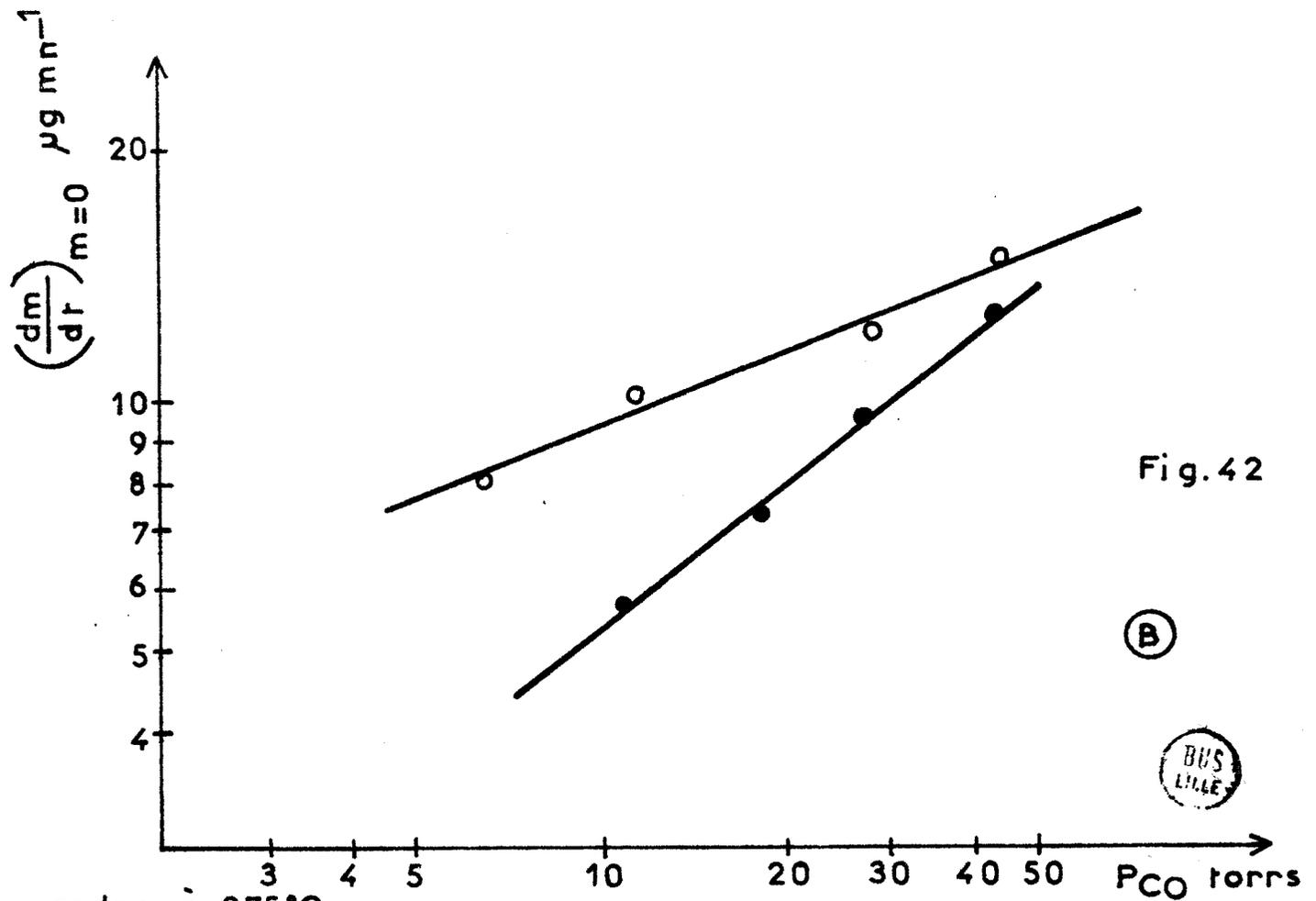
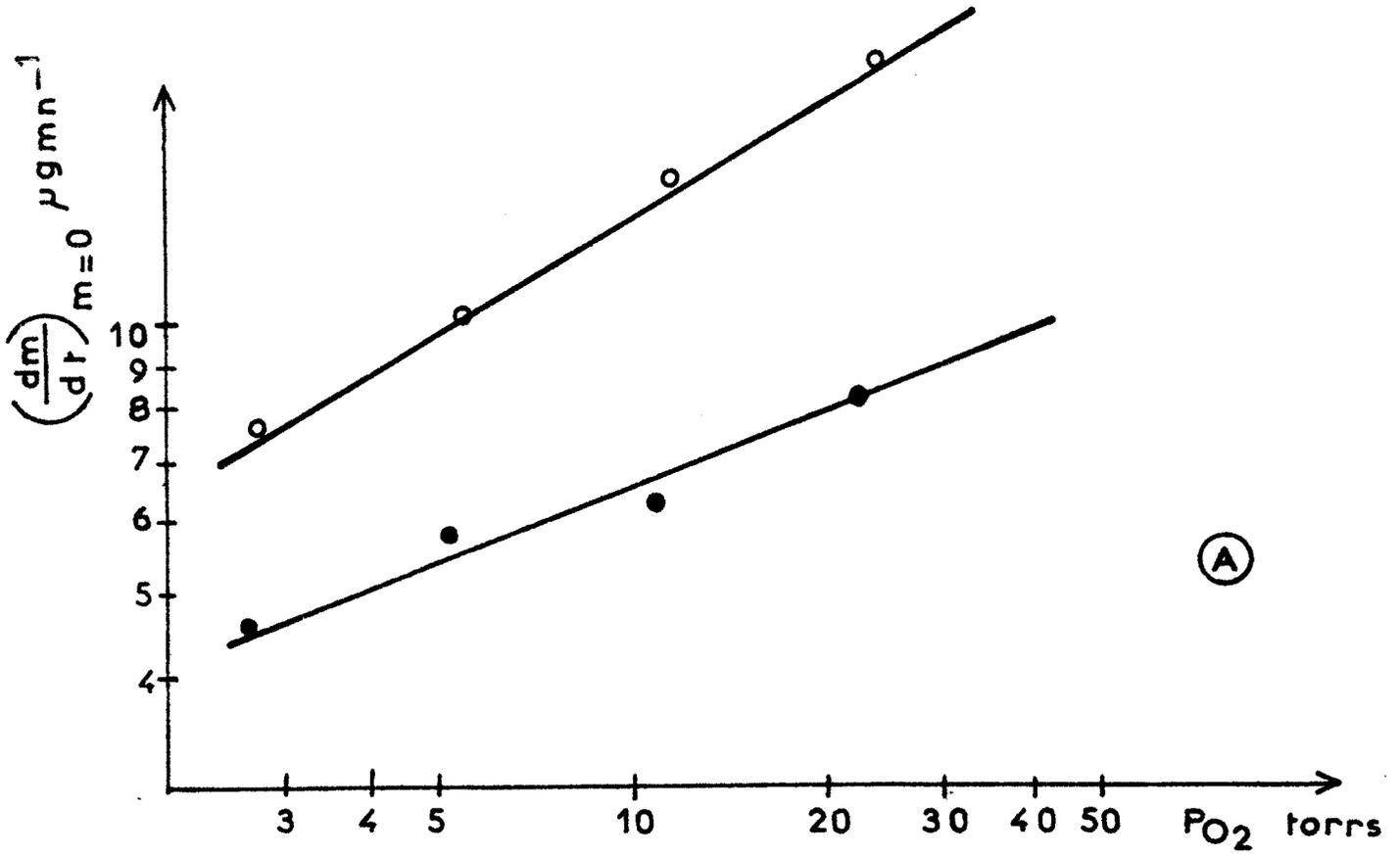
Nous avons remarqué qu'au bout de plusieurs jours d'expériences, le catalyseur se désactive irréversiblement. Des tests de reproductibilité ont donc été effectués au cours du temps pour être sûr de se trouver dans une zone d'activité constante du catalyseur.

a) Température 275°C :

Les vitesses observées sont environ deux fois plus importantes que celles mesurées en l'absence d'irradiation. La vitesse de la photocoadsorption varie avec les pressions partielles de CO et O₂. Les ordres cinétiques sont respectivement 0,35 et 0,50 (figure 42). Il convient de noter que, relativement au phénomène observé en l'absence d'irradiation à cette température, l'ordre par rapport à O₂ croît et que celui par rapport à CO décroît. L'énergie d'activation de la photocoadsorption entre 250 et 300°C est très faible.

Les valeurs du nombre d'électrons de conduction observées sont élevées, voisines de X_0 , et ne varient pratiquement pas avec les pressions partielles des deux gaz (figure 43). Lorsque P_{CO}/P_{O_2} devient très grand, on observe une photolyse du solide (signal de R.P.E. immesurable).

Remarque : Nous avons vérifié que la photocoadsorption ne se produit plus si les photons ont une énergie nettement inférieure à 3 eV : nous avons irradié le solide à travers un filtre, arrêtant les longueurs d'onde inférieures à 510 mμ (Corning 3-70) (figure 43).



ordres à 275°C

○ - en présence d'irradiation

● - en l'absence d'irradiation

FIG 42

A - $P_{CO} = 11$ torrs

B - $P_{O_2} = 55$ torrs

Fig. 42

(B)



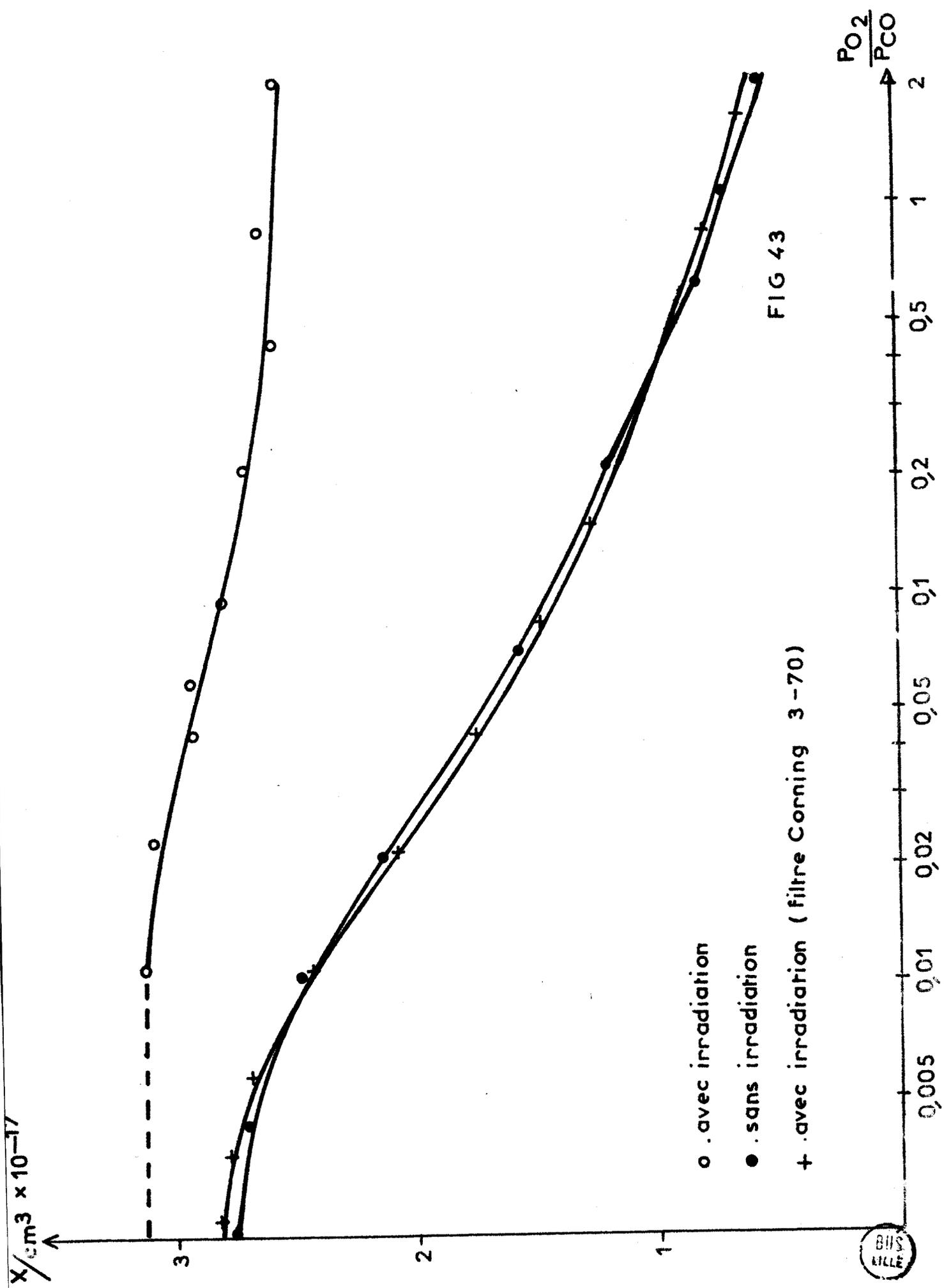


FIG 43

o .avec irradiation
 ● .sans irradiation
 + .avec irradiation (filtre Corning 3-70)



b) Température 160°C :

Rappelons qu'en dessous de 200°C, c'est-à-dire dans le domaine d'existence thermique de l'espèce O_2^- , la vitesse de coadsorption thermique était très faible et peu reproductible ; en R.P.E., aucune variation du signal à $g = 1,96$ n'était constatée en fonction des pressions partielles de CO et O_2 . Nous avons donc entrepris une étude semblable à celle effectuée à 275°C sous irradiation, mais à 160°C. La vitesse de la photocoadsorption observée est huit fois plus grande que celle observée en l'absence d'irradiation à cette température. Cette vitesse varie avec les pressions partielles de CO et O_2 et les valeurs des ordres sont respectivement 0,53 et 0,26 (figure 44). Des mesures effectuées à la température de 100°C montrent que le phénomène est identique à celui observé à 160°C : les points expérimentaux ont également été portés sur la figure 44. Nous en déduisons que l'énergie d'activation de la réaction de coadsorption est aussi très faible dans le domaine de température 100-160°C. D'autre part, à 160°C le nombre d'électrons de conduction varie avec les pressions partielles de chacun des deux gaz. Les phénomènes observés en R.P.E. sont toutefois moins stables dans le temps et moins reproductibles que ceux observés à 275°C en l'absence d'irradiation (figure 45).

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, à la fois avec et sans irradiation du solide, est résumé dans le tableau VII :

T A B L E A U VII

Paramètres	Température			
	160°C		275°C	
	Irradiation			
	sans	avec	sans	avec
Ordre/ O_2	-	0,26	0,33	0,50
Ordre/CO	-	0,53	0,70	0,35
Variation de X avec P_{O_2} et P_{CO}	non	oui	oui	faible
				$X_{hv} \sim X_0$

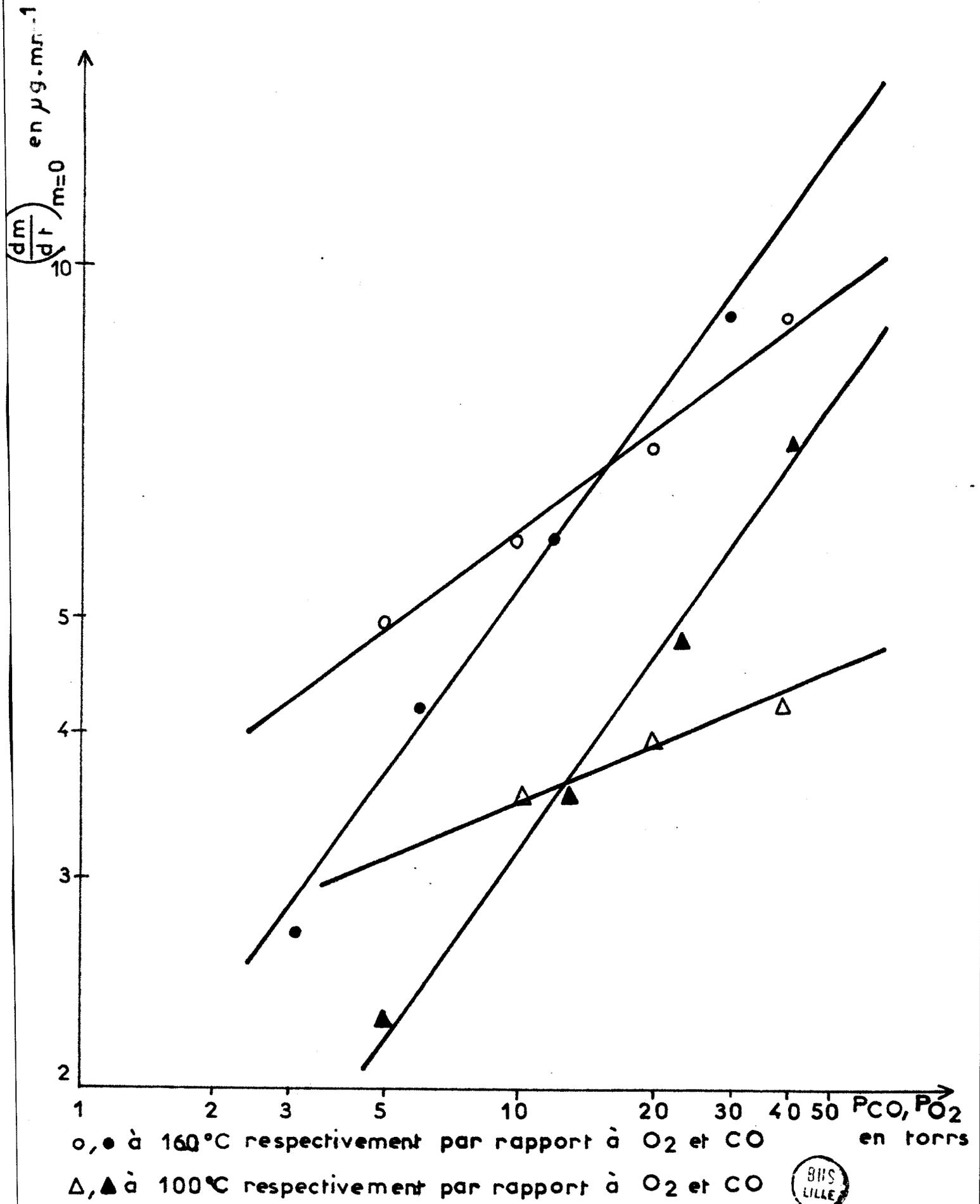


Fig. 44

○ en fonction de P_{O_2} avec $P_{CO} = 5,3$ torrs

● en fonction de P_{CO} avec $P_{O_2} = 2,65$ torrs

$\times 10^{-17}$
cm³

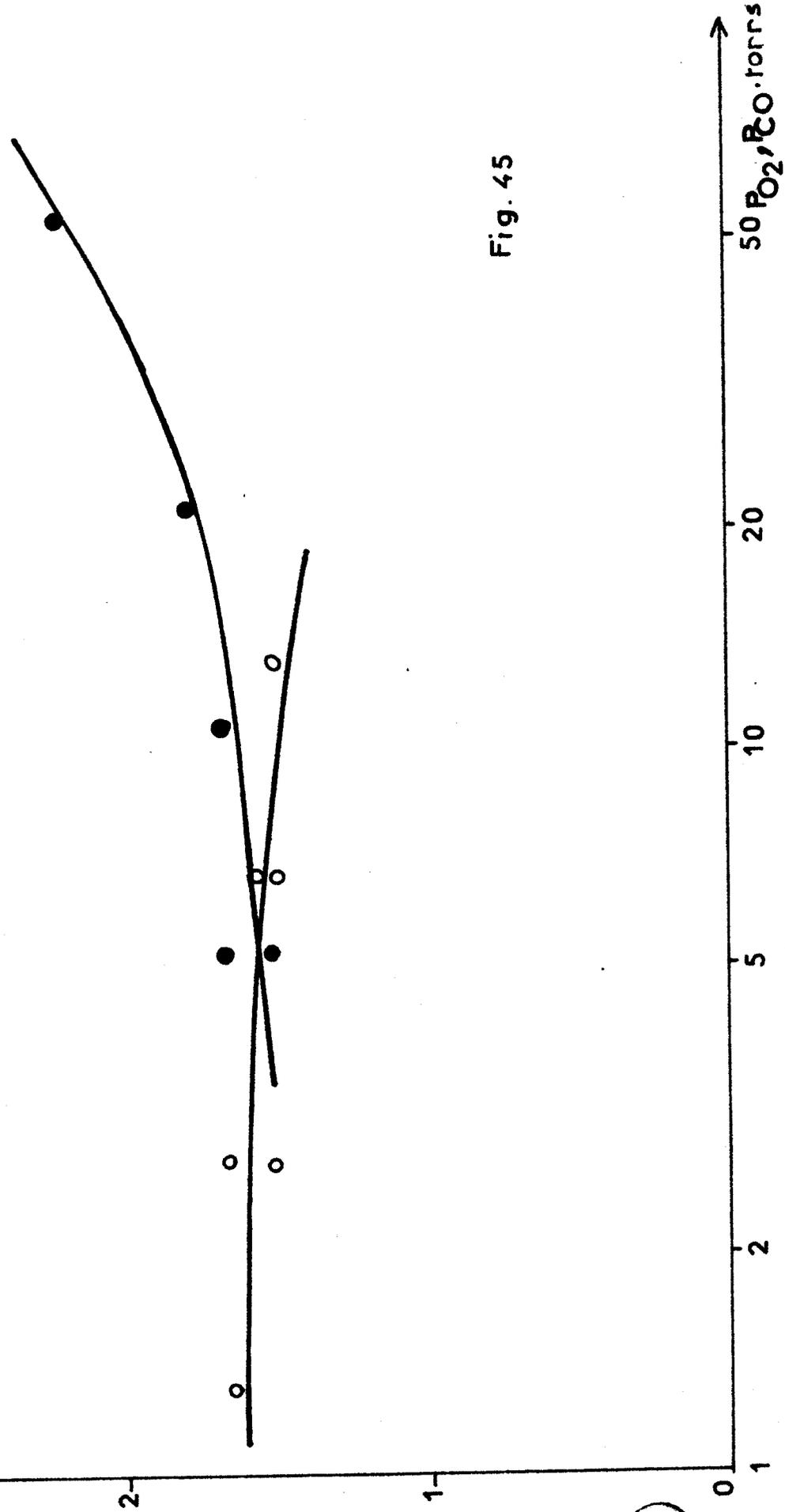


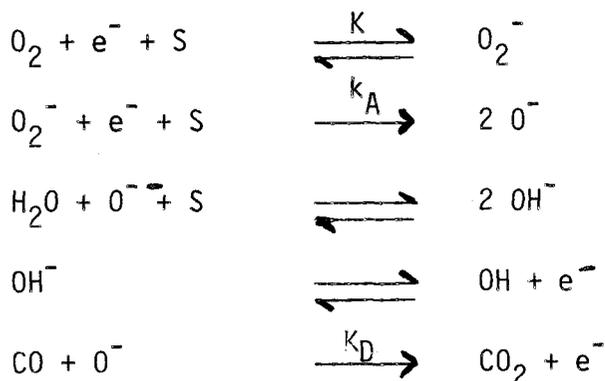
Fig. 45



3° - Discussion :

a) Phénomènes observés à 275°C :

En l'absence d'irradiation et dans le domaine de température compris entre 250 et 300°C, nous avons proposé, pour l'oxydation thermique de CO sur ZnO, le mécanisme suivant :



Sous irradiation, la valeur du nombre d'électrons de conduction mesurée en R.P.E. (figure 43) varie relativement peu autour de la valeur X_0 , en fonction des pressions partielles de CO et de O_2 . Cela signifie que la hauteur de la barrière de potentiel à la surface du solide est pratiquement nulle (bandes plates). La charge superficielle est donc voisine de zéro, en régime stationnaire. Nous en concluons que les espèces O^- réagissent aussitôt formées. La vitesse de photocoadsorption de CO et O_2 est par conséquent déterminée par la vitesse de l'étape acceptrice :

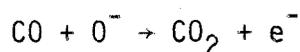
$$v = v_A \quad \text{soit} \quad v_A = k_A K(S)^2 P_{O_2} n_s^{*2}$$

donc d'après (10) :

$$v_A = k_A K P_{O_2} (S)^2 N_C^2 \exp\left(-2 \frac{E_C + eV_s - E_{F_n}^*}{kT}\right)$$

$E_{F_n}^*$ = quasi niveau de Fermi pour les électrons.

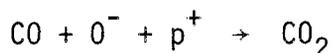
Pour aboutir à un tel régime stationnaire, la vitesse de l'étape donatrice doit donc être fortement augmentée par l'irradiation. La réaction donatrice ne faisant pas intervenir les trous :



ne permet pas d'expliquer cette variation, car la concentration superficielle en espèces O^- ne peut que diminuer en présence d'irradiation (page 107). Seule l'in-

l'intervention des porteurs minoritaires peut expliquer l'augmentation de la vitesse de l'étape donatrice. Ces résultats prouvent donc l'intervention des trous dans le mécanisme photonique.

Il est donc vraisemblable que l'étape donatrice du photomécanisme s'écrit :



Du point de vue de la cinétique, les ordres théoriques par rapport à O_2 et à CO dans l'expression de la vitesse v_A sont parfaitement définis, respectivement 1 et 0, car la valeur de E_F^* est fixée par l'intensité du rayonnement (et ne doit pas varier fortement par rapport à la valeur de E_F calculée en l'absence d'irradiation (figure 22) ; la perturbation apportée par l'irradiation est faible en ce qui concerne les porteurs de charges minoritaires), et la valeur de V_s reste proche de zéro. Les valeurs expérimentales sont assez éloignées de ces valeurs théoriques : il faut toutefois remarquer que la valeur de l'ordre par rapport à O_2 augmente de 0,33 à 0,50 et que la valeur de l'ordre par rapport à CO diminue de 0,70 à 0,35 lorsque l'on compare les résultats obtenus respectivement lors des réactions en absence et en présence d'irradiation.

Contrairement aux mesures effectuées en R.P.E., où l'irradiation est pratiquement totale (figure 46), en gravimétrie les conditions expérimentales ne permettent pas d'observer uniquement les phénomènes dus à l'irradiation. Cette difficulté a déjà été signalée et mise en évidence sur TiO_2 (10). Nous constatons effectivement dans notre cas qu'en augmentant légèrement la masse totale du catalyseur dans la nacelle de la balance, les ordres expérimentaux varient et tendent vers les valeurs des ordres mesurés lors du phénomène thermique : les ordres mesurés correspondent donc à un mélange des deux vitesses (thermique et photonique). Il est alors possible d'attribuer les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales à une irradiation incomplète du solide, la contribution thermique à la vitesse globale n'étant pas négligeable.

b) Phénomènes observés à 160°C :

Les résultats obtenus en R.P.E. en présence d'irradiation à 160°C nous amènent à deux remarques : d'une part X reste toujours inférieur à X_0 , d'autre part les variations de X observées montrent que le phénomène de photocoadsorption est lié dans ce cas à une variation de la barrière de potentiel (figure 45).

X sous irradiation (ZnO stabilisé)
unités arbitraires

$P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$
 $T = 20^\circ \text{ C}$
masse de ZnO
variable

Fig. 46

X (ZnO non stabilisé)

10

20

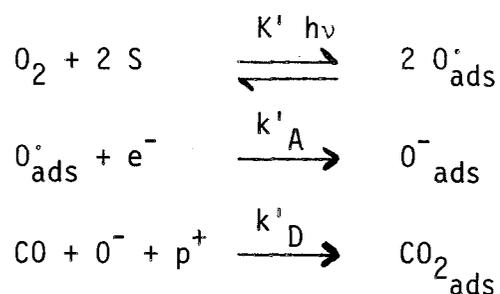
30

unités arbitraires



Les résultats de cinétique observés sont plus simples à analyser qu'à 275°C sous irradiation, car la contribution thermique à la vitesse mesurée est ici négligeable.

D'après ce qui précède, c'est l'espèce O^- et non l'espèce O_2^- qui est réactive, et comme l'espèce O^- n'existe pas thermiquement à cette température, nous pouvons admettre que l'irradiation permet sa création. La fabrication de ces espèces par irradiation a déjà été constatée sur MgO par Naccache (11) qui étudiait la photoadsorption de N_2O . Des travaux récents sur la photoadsorption de O_2 et CO sur ZnO (12) sont interprétés également en supposant l'intervention de O^- formé à 20°C sous irradiation. D'autre part, nous avons vu que la photodésorption de l'espèce O_2^- est plus facile que celle de l'espèce O^- . Nous pouvons alors admettre que les espèces O^- , en présence d'irradiation à basse température, constituent l'essentiel de la charge superficielle. Le mécanisme suivant, proche de celui qui a été décrit à 275°C, est proposé pour rendre compte des phénomènes observés :



Remarque : La formation d'oxygène atomique par irradiation de ZnO a été constatée tout récemment par Steinbach (13), mais l'interprétation de sa formation est différente de la nôtre.

Un tel mécanisme conduit alors aux équations suivantes :

$$v_A = k'_A K' P_{O_2}^{1/2} n_s^* (S)$$

$$v_D = k'_D P_{CO} (O^-) p_s^*$$

donc :

$$v_A = k'_A K' P_{O_2}^{1/2} N_C (S) \exp\left(-\frac{E_C - eV_s - E_{Fn}^*}{kT}\right)$$

$$v_D = k'_D P_{CO} (O^-) N_V \exp\left(\frac{E_V + eV_s - E_{Fp}^*}{kT}\right)$$

et l'application du principe de l'état stationnaire à l'espèce O^- , qui équivaut à la condition $v_A = v_D$, entraîne :

$$\exp\left(-\frac{2 eV_s}{kT}\right) = \frac{k'_D}{k'_A K'(S)} (O^-) \frac{N_V}{N_C} \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2}} \exp\left(\frac{E_V - E_{F_n}^* + E_C - E_{F_p}^*}{kT}\right)$$

et nous obtenons, en explicitant V_s comme précédemment, d'après (14) :

$$(X_0 - X)^2 = (aq_s)^2 = \frac{kT \epsilon a^2 N_D}{e^2} \text{Log} \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} + \text{constante} \quad (22)$$

car les variations de (O^-) , c'est-à-dire de q_s sont négligeables devant celles de $\exp(-\frac{2eV_s}{kT})$.

La vitesse de la photocoadsorption s'exprime alors :

$$v = C' \exp\left(-\frac{E_g - (E_{F_n}^* - E_{F_p}^*)}{2 kT}\right) P_{O_2}^{1/4} \cdot P_{CO}^{1/2} \quad (23)$$

avec $C' = (k'_A k'_D K'(S) N_C N_V (O^-))^{1/2} \neq \text{constante}$

Nous admettons que la valeur de $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ est fixée par l'intensité du rayonnement, à température constante. Les ordres p par rapport à CO et O_2 sont donc parfaitement définis et valent respectivement d'après la théorie 0,5 et 0,25. Ces ordres sont en accord avec les ordres expérimentaux.

La faible énergie d'activation provient du terme $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ qui peut être proche de la valeur E_g . En effet, lorsque l'irradiation crée un p nombre de paires électron-trous égal au dixième de la valeur de N_D , le calcul montre que la valeur de $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$ est alors de l'ordre de 2,8 eV. Il faut toutefois noter que la variation de la p vitesse de recombinaison électron-trou dans le solide, en fonction de la température entraîne une variation du terme $E_{F_n}^* - E_{F_p}^*$. Il est donc difficile d'exploiter quantitativement la valeur expérimentale de l'énergie d'activation.

Les variations de $(X_0 - X)^2$ en fonction du rapport $\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}}$ sont également compatibles avec nos hypothèses. La pente de la droite moyenne obtenue ($1,5 \cdot 10^{34} \text{ cm}^{-6}$) (figure 47) est de l'ordre de grandeur attendu ($2,3 \cdot 10^{34} \text{ cm}^{-6}$).

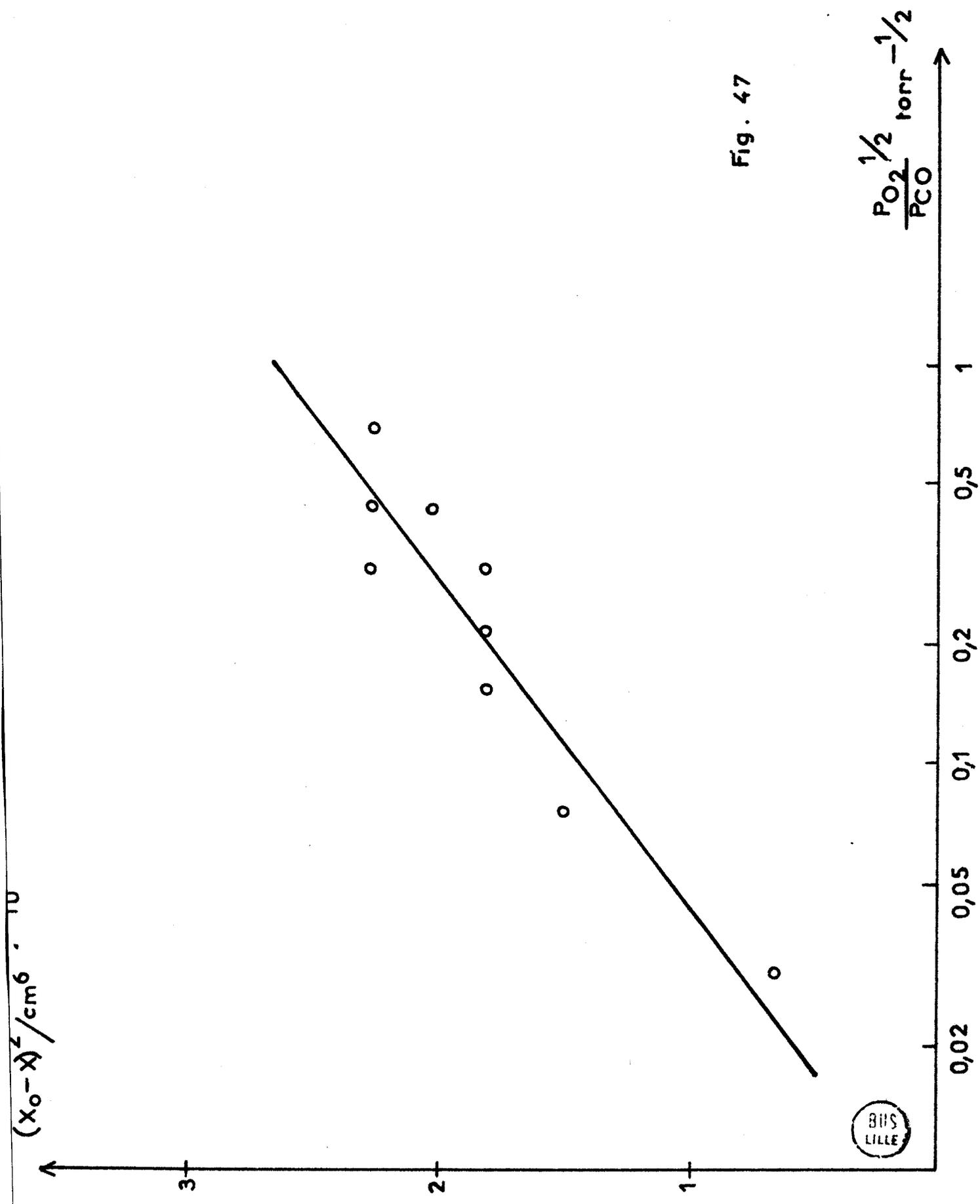


Fig. 47

BIS
LILLE

En définitive, les résultats obtenus lors de l'irradiation de ZnO en présence d'oxygène et d'oxyde de carbone, nous permettent de conclure :

- lorsque l'espèce O^- existe thermiquement, c'est-à-dire aux températures élevées, le mécanisme de photooxydation de CO fait intervenir les trous. La vitesse donatrice $CO + O^- + p^+ \rightarrow CO$ est alors beaucoup plus rapide que la vitesse acceptrice, qui devient déterminante,

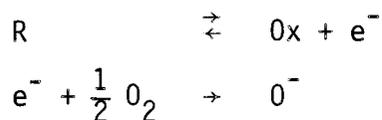
- lorsque la température ne permet pas l'existence thermique de l'espèce O^- , il est probable que l'irradiation entraîne sa formation. L'étape donatrice du photomécanisme est alors identique à celle écrite à plus haute température. Le couplage des deux étapes acceptrice et donatrice redevient ici possible car la concentration superficielle des O^- est beaucoup plus faible qu'à haute température.

III - MODIFICATION DE L'OXYDE DE ZINC PAR ADDITION SUPERFICIELLE DE CATIONS FER OU CHROME -

1° - Introduction :

Ce travail a été entrepris dans le but de contrôler, a priori, V_s pour tenter de modifier le mécanisme de coadsorption proposé précédemment. Il fait suite à des études de Morrison et Bonnelle (3)(9), qui ont montré que la présence de couples redox à la surface de ZnO modifie son activité catalytique.

Lorsqu'on dépose par exemple un agent réducteur R à la surface, il peut permettre la réaction suivante, en présence d'oxygène :



L'état de surface fournit alors des électrons au solide et favorise ainsi l'adsorption d'oxygène en plus grande quantité. C'est en particulier le cas des états de surface OH^-/OH , mis en évidence précédemment.

L'effet d'un état de surface sur V_s peut alors se décrire à l'aide de la relation(3) de l'annexe 1 :

$$E_{C_s} - E_F = E_C - E_F + eV_s = E_{C_s} - E_t + kT \text{ Log } \frac{(OX)}{(R)}$$

E_t = énergie de l'état de surface du couple redox déposé

D'après cette relation, nous voyons donc que la barrière de potentiel V_s peut donc être choisie a priori (V_s est fonction de E_t et des concentrations (OX) et (R)), pour favoriser soit la vitesse acceptrice v_A (V_s petit, donc état de surface très réducteur), soit la vitesse donatrice v_D (V_s grand, donc état de surface très oxydant).

Cependant, il faut dans ce cas tenir compte de l'ensemble des niveaux de surface en présence (en particulier de l'oxygène) et nous ne pouvons raisonner rigoureusement sur le seul niveau E_t : le contrôle de V_s par E_t n'est pas automatiquement obtenu ; c'est bien le cas du niveau OH/OH⁻ étudié précédemment, dont les populations sont liées en réalité aux variations de V_s provoquées par l'oxygène chimisorbé. Le problème est donc complexe et mérite d'être précisé par l'étude d'autres états de surface.

D'autre part, il convient de voir que l'additif peut agir comme centre actif pour l'adsorption d'un réactif et être beaucoup plus actif que le semiconducteur lui-même. Morrison avait choisi des additifs tels que les ferro et ferricyanures de potassium, le nitrate de chrome III, le manganate et le permanganate de potassium, en espérant que leur effet électronique ne serait pas estompé par leur réactivité chimique directe. Il est bien certain que cette éventualité ne peut être exclue totalement, et cette hypothèse demande à être appuyée expérimentalement. Ce second point justifie donc également notre étude.

Morrison a déterminé les énergies de surface correspondant à ces différents additifs (9) :

:	:	:	:	:
:	$\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$	MnO_4^{2-}	Cr^{2+}	:
:	:	MnO_4^-	Cr^{3+}	:
:	-----	-----	-----	:
$E_{C_s} - E_t$	0,1	0,85	1,1	:
eV_s	:	:	:	:
:	:	:	:	:

Il nous est donc apparu intéressant de reprendre les mêmes additifs en nous limitant simplement aux deux couples extrêmes $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ (le plus réducteur) et $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ (le plus oxydant) et d'étudier de la même façon que précédemment la réaction d'oxydation de CO par R.P.E. et gravimétrie (14). En effet, si leur activité directe est négligeable, les cations fer doivent tendre à maintenir V_s à une plus faible valeur que précédemment et par conséquent augmenter la vitesse acceptrice et diminuer la vitesse donatrice, alors que les cations chrome doivent produire un effet inverse.

2° - Mode opératoire :

Nous avons utilisé la même technique d'imprégnation que Morrison (3).

- Pour le fer, nous nous sommes limités à quelques imprégnations faites à partir de solutions de ferro et ferricyanures de potassium équimoléculaires. Nous avons donc préparé des solutions de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans de la potasse 0,1 N, telles que le rapport :

$$\frac{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})} = 1$$

et dont les concentrations sont, en at.g. de fer par litre :

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

Ces solutions ont été utilisées dans les 24 heures suivant leur préparation.

- Pour le chrome, nous avons préparé des solutions de nitrate de chromé III dans l'alcool éthylique, aux concentrations suivantes :

10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} at.g. Cr_{III} /litre.

La technique d'imprégnation est très simple, mais doit être faite dans des conditions très reproductibles : on dépose 1g de ZnO préalablement stabilisé sur Büchner (verre fritté n°4) et on verse 10 cm^3 de la solution imprégnante. Après avoir agité 2 minutes la suspension de ZnO dans la solution, cette dernière est éliminée à l'aide d'une trompe à eau. L'oxyde de zinc imprégné est mis à sécher 12 heures à l'étuve sous air à 80°C , puis stabilisé à nouveau 48 heures à 420°C sous oxygène sec. Nous avons vérifié qu'un ZnO imprégné uniquement soit par une solution de potasse 0,1 N, soit par de l'alcool éthylique pur, puis restabilisé, a le même comportement qu'un ZnO pur.

Les quantités de fer ou de chrome retenues par ZnO sont dosées par absorption atomique

3° - Influence des cations fer et chrome sur la concentration électronique des échantillons en présence d'oxygène à 20°C :

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. (figure 48) : cette con-

/cm³

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

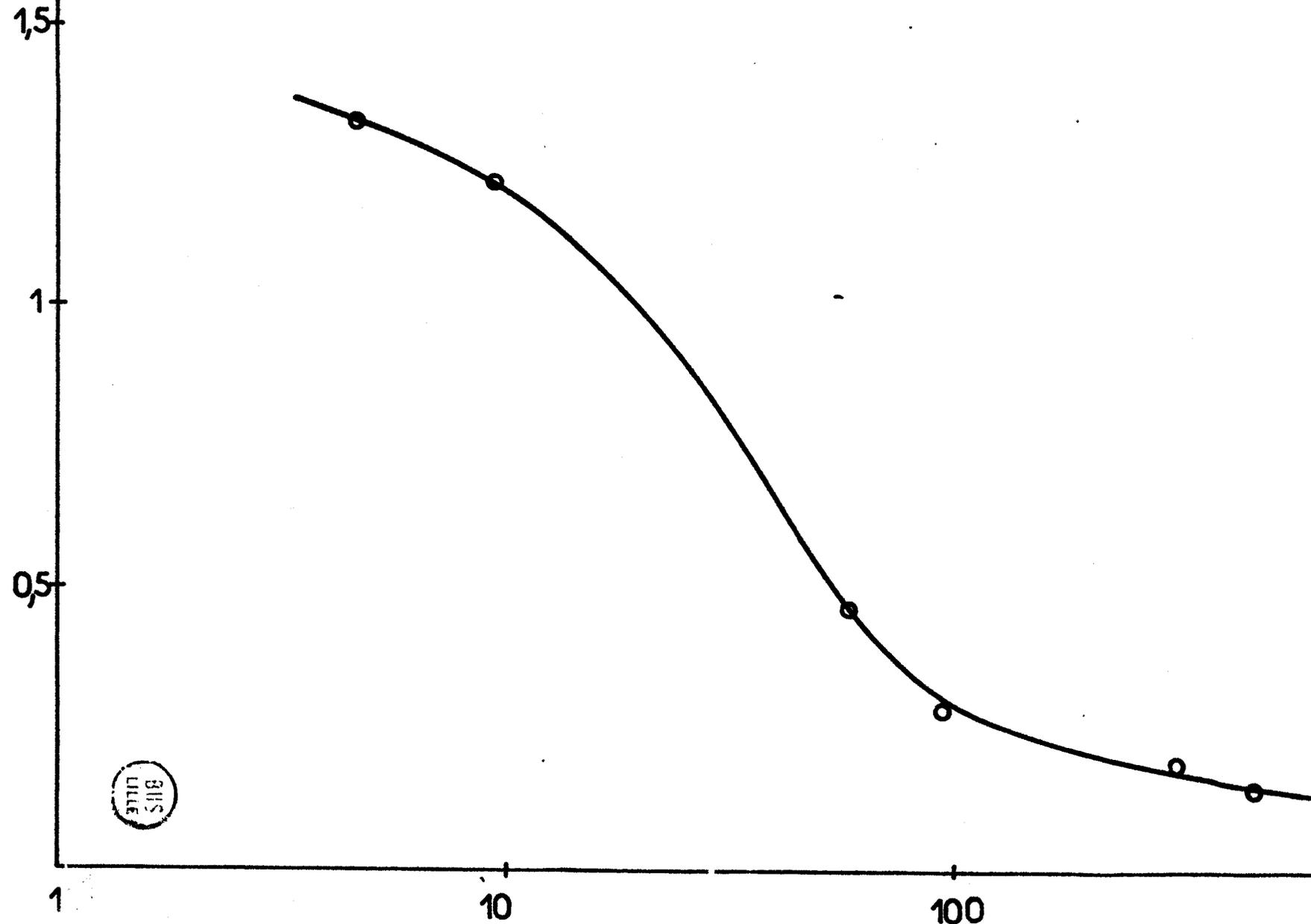
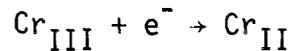


Fig. 48



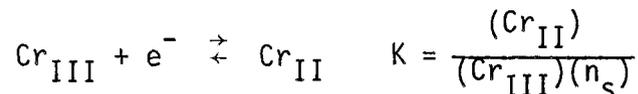
[Cr] × 10⁻¹⁷ / cm³

centration décroît en fonction de la teneur en chrome. Comme le chrome III se comporte comme un accepteur d'électron (page 115), la réaction :



doit être responsable de cette décroissance.

Mais l'oxygène et le chrome jouent des rôles similaires à la surface du solide ($E_C - E_{\text{O}_2/\text{O}_2} = 0,9 \text{ eV}$) et il faudrait tenir compte dans cette décroissance du rôle de l'oxygène. Toutefois, l'effet observé augmentant fortement avec l'accroissement de la concentration en chrome, nous négligerons dans un premier temps le rôle de l'oxygène. Nous considérerons uniquement l'équilibre suivant à la surface de ZnO :



Le chrome III est déposé à la surface de ZnO sous la forme de $\text{Cr}^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$. A 20°C, la diminution d'électrons libre, observée par R.P.E. correspond alors vraisemblablement à la formation d'ions Cr^{2+} . Le bilan global fait donc apparaître un excès de charges négatives dues à (NO_3^-) , proportionnel à (Cr^{2+}) , donc au nombre d'électrons pris à ZnO. (Nous avons vu qu'à cette température, le niveau OH^-/OH lié à H_2O n'intervient pas)(Chapitre VI, page 80).

La constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K = \frac{(\text{Cr}^{2+})}{(N_S - (\text{Cr}^{2+})) n_s}$$

N_S = concentration globale du chrome déposé à la surface.

La quantité d'électrons libres disponibles ($3 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$) étant faible devant N_S ($> 10^{18}/\text{cm}^3$), nous obtenons :

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

et comme $(\text{Cr}^{2+}) = (X_0 - X)$

nous obtenons comme dans nos calculs précédents :

$$N_S = C (X_0 - X) \exp\left(\frac{e^2}{2 \epsilon N_D kT a^2}\right) (X_0 - X)^2$$

C = constante

et les variations de $(X_0 - X)$ étant négligeables devant celles de l'exponentielle, nous devons vérifier l'expression théorique suivante :

$$(X_0 - X)^2 = \frac{4,6 \epsilon N_D kT a^2}{e^2} \log N_S$$

soit $(X_0 - X)^2 = 3,15 \cdot 10^{34} \log N_S$

où X et X_0 sont en cm^{-3} .

Les points expérimentaux s'alignent correctement et la pente théorique est en parfait accord avec la pente expérimentale : $3,3 \cdot 10^{34} \text{ cm}^{-6}$ (figure 49).

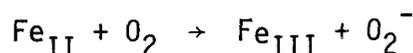
Cet accord justifie le fait de négliger le rôle de l'oxygène sans que l'on puisse affirmer qu'il n'y a pas d'oxygène adsorbé. En effet, l'équation précédente, en présence de O_2 , s'écrit alors :

$$N_S = C(X_0 - X - (O_2^-)) \exp\left(\frac{e^2}{2 \epsilon N_D kT a^2} (X_0 - X)^2\right)$$

et l'on voit que la droite expérimentale peut être conservée si les variations de (O_2^-) sont faibles.

b) Cas du fer :

Le niveau de surface du couple $\frac{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}$ se situe à 0,1 eV sous la bande de conduction. Le ferrocyanure peut donc être considéré comme un réducteur puissant, à la surface de ZnO. Morrison (3) a montré qu'à basse température la réaction :



intervient, alors qu'à plus haute température on a la réaction supplémentaire :



Ceci correspond aux domaines d'existence de O_2^- et O^- sur ZnO et appuie par conséquent l'hypothèse d'un transfert électronique par l'intermédiaire de ZnO.

Lorsque le recouvrement en fer augmente, à basse température, le fer favorise donc de plus en plus le contrôle de la barrière de potentiel par le

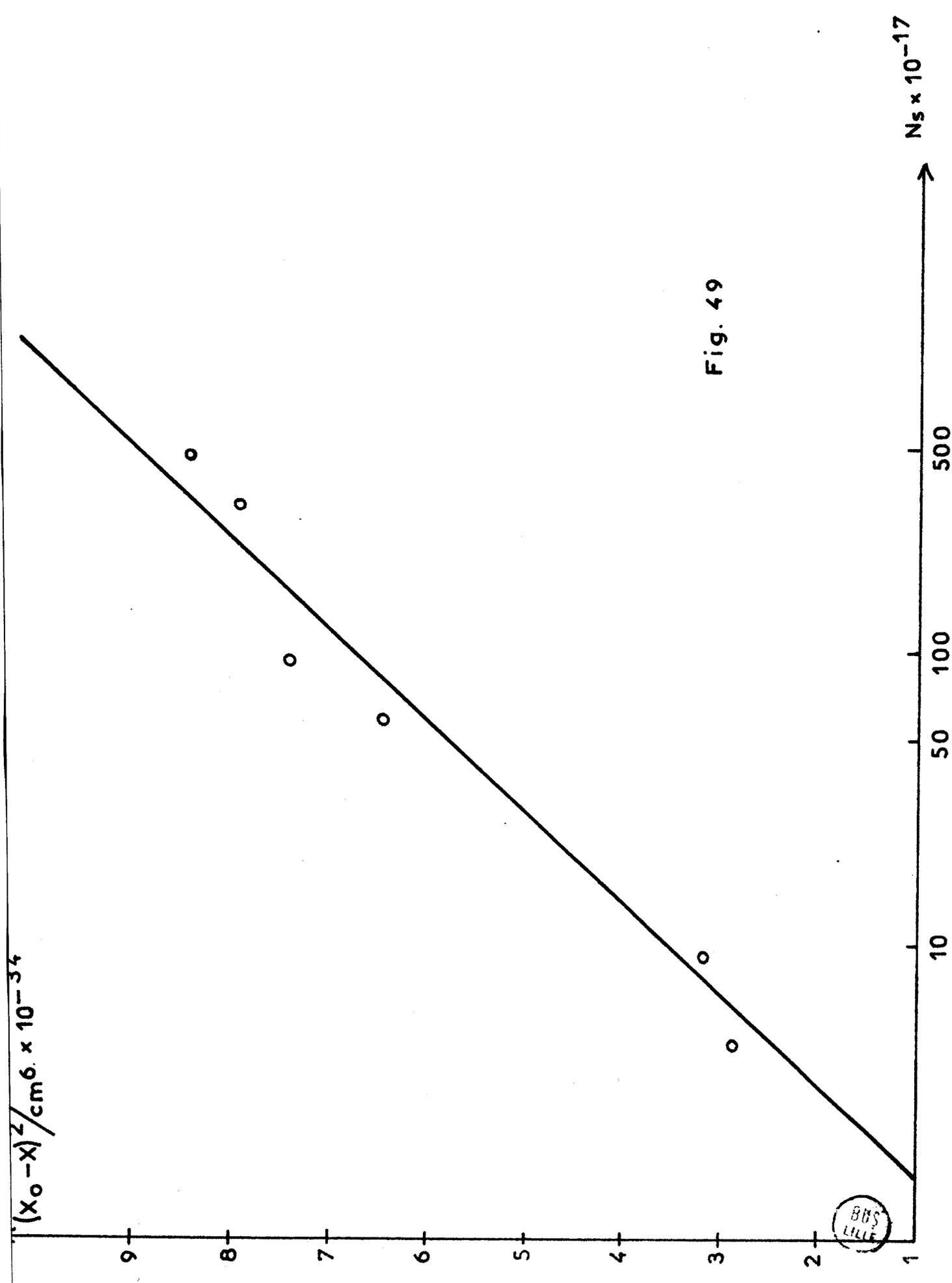


Fig. 49

BBS
LILLIE

niveau de surface O_2/O_2^- , ce qui explique la décroissance du nombre d'électrons libres constatée ici encore par R.P.E. (figure 50).

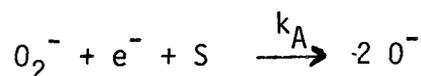
Il est très difficile d'interpréter quantitativement cette courbe car l'ajustement de la barrière de potentiel se fait en fonction du degré d'occupation des différents niveaux de surface Fe_{II}/Fe_{III} et O_2/O_2^- qui sont beaucoup plus interdépendants que dans le cas du chrome.

La conclusion ne peut donc être que qualitative dans ce cas : l'adsorption d'oxygène est importante, puisque la barrière de potentiel devient élevée, alors que le fer aurait tendance à maintenir la barrière de potentiel à une valeur très faible.

4° - Effets des cations fer et chrome sur la coadsorption CO/O_2 :

a) Cas du fer :

Nous venons de montrer que le fer favorise l'adsorption d'oxygène à 20°C sous la forme O_2^- , en abaissant la barrière de potentiel superficielle. Si cet effet existe encore à 275°C, la vitesse acceptrice du mécanisme :



sera beaucoup plus importante qu'en l'absence de fer.

Par contre, la concentration superficielle (O^-) ne doit pas croître considérablement, car elle est encore liée à la présence du niveau de surface OH/OH^- . La vitesse de l'étape donatrice :



ne doit donc pas augmenter très fortement et l'on doit tendre vers un mécanisme à une seule étape déterminante : l'étape donatrice. Nous pouvons alors prévoir en gravimétrie une vitesse de réaction proportionnelle à P_{CO} et indépendante de P_{O_2} ; en R.P.E., nous devons observer des valeurs de X stationnaires, assez faibles et peu sensibles à P_{CO} .

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

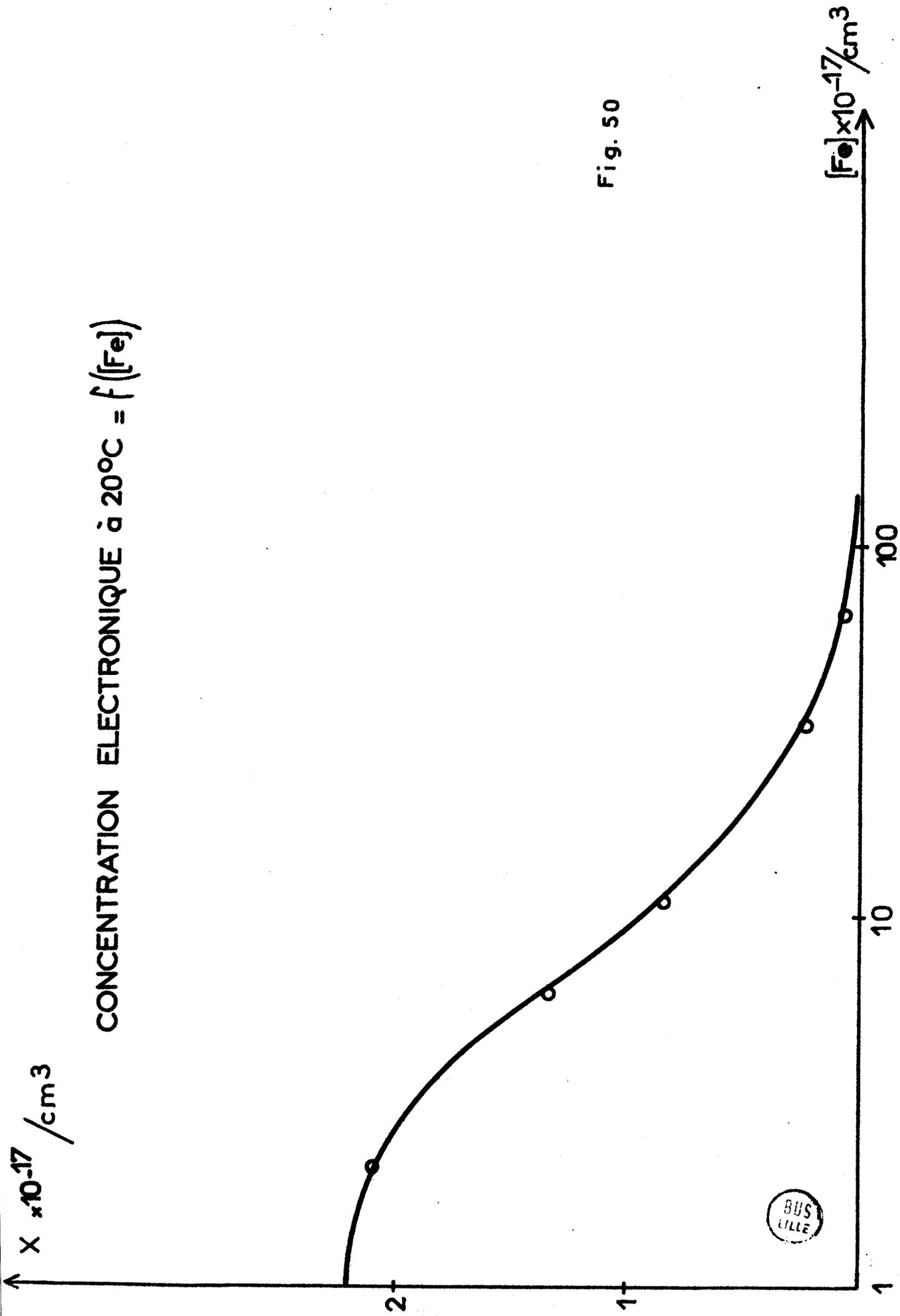


Fig. 50



Les résultats de gravimétrie sont en accord avec ces prévisions :

Concentration en fer at.Fe/cm ³ x 10 ¹⁸	0	0,21	0,62	1,1	3,3	6,7	33
Ordre/CO	0,65	0,7	0,7	0,76	0,82	0,86	1
Ordre/O ₂	0,3	0,32	0,2	0	0	0	0

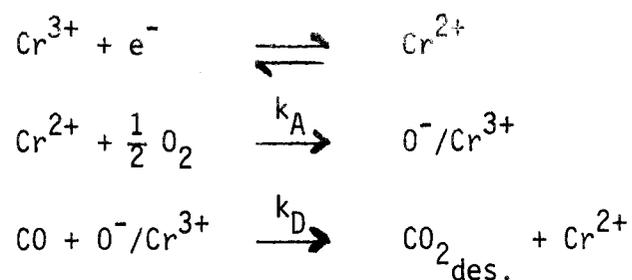
Les mesures de R.P.E. évoluent, elles aussi, dans le sens attendu : aux fortes teneurs en fer, X est petit et indépendant des pressions partielles des réactifs (15).

Nous pouvons donc considérer que le fer agit comme prévu et que son effet catalytique direct est vraisemblablement négligeable.

b) Cas du chrome :

Nous ne détaillerons pas les résultats obtenus (16). Nous signalerons simplement qu'en gravimétrie la masse de CO₂ adsorbée décroît fortement lorsque la teneur en chrome augmente. De plus, comme Morrison et Bonnelle (3) ont observé une forte augmentation d'activité des catalyseurs au chrome par rapport aux catalyseurs au fer, il est évident que nous ne pouvons interpréter l'ensemble des résultats comme dans le cas du fer.

Nous en déduisons que le chrome réagit probablement en tant que site actif : l'oxyde de zinc fait passer une partie du Cr_{III} à l'état Cr_{II} (ceci est confirmé par les mesures de R.P.E. à 20°C) et nous pouvons alors imaginer un mécanisme catalytique direct sur le chrome, par exemple, du type Mars-Van Krevelen (17) :



La désorption immédiate de CO_2 ne permet plus de suivre gravimétriquement la réaction : la vitesse de coadsorption de CO/O_2 décroît et tend vers zéro lorsque la quantité de chrome augmente. L'oxyde de zinc ne joue plus alors qu'un rôle de support du catalyseur chrome. Quand la quantité de chrome est faible, la vitesse mesurée est due uniquement à la coadsorption sur ZnO : les variations du nombre d'électrons de conduction en fonction du rapport $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}$ restent semblables à celles d'un ZnO pur et les ordres expérimentaux (0,15 et 0,55) ne sont pas très éloignés des ordres théoriques (0,33 et 0,66).

En conclusion, les effets des modifications de l'oxyde de zinc soit par irradiation U.V., soit par dépôt de cations métalliques à sa surface, sont plus complexes à analyser qu'on ne pouvait le prévoir. Dans le premier cas, l'irradiation incomplète du solide ne permet pas d'atteindre les véritables ordres expérimentaux. Dans le second cas, les résultats prouvent qu'il n'est pas aisé de trouver des cations catalytiquement inactifs et ceux-ci masquent alors la modification éventuelle de la surface du semiconducteur : dans le cas du chrome, l'oxyde de zinc ne joue plus qu'un rôle de support. Néanmoins, dans le cas du fer, cet effet catalytique direct n'apparaît pas et nous avons pu vérifier, comme prévu, que le mécanisme que nous proposons pour l'oxydation de CO sur ZnO évolue vers un mécanisme à une seule étape déterminante : l'étape donatrice. Nous pouvons alors comparer ceci au résultat inverse obtenu sous irradiation où l'étape acceptrice devient déterminante. Ces deux passages à la limite pour le mécanisme couplé par V_s constituent en fait le principal intérêt de ces études, car elles montrent que les résultats différents obtenus par ailleurs sont dus vraisemblablement à des modifications non contrôlées du solide.

--0000000--

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

-()-()-()-()-()-()-()-()-

- (1) W. DOERFFLER et K. HAUFFE
J. Catalysis 3, 171-178 (1964).
- (2) J.P. BONNELLE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1969).
- (3) S.R. MORRISON et J.P. BONNELLE
J. Catalysis 25, 416-424 (1972).
- (4) T.H. WOLKENSTEIN
Adv. Catalysis 23, 157 (1973).
- (5) F. ROMERO-ROSSI et F.S. STONE
2nd Cong. Int. Catal., rep. 72 (1960).
- (6) F.S. STONE
Colloq. Quim. Fis. Processes Sup. Sol., p 109 (1965).
- (7) Y. FUJITA et T. KWAN
Bull. Chem. Soc. Jap. 31, 380 (1958).
- (8) T.H. WOLKENSTEIN
Théorie Electronique de la Catalyse sur les Semiconducteurs, Masson
p. 109 (1961).

- (9) S.R. MORRISON
Surf. Science 27, 586-604 (1971).
- (10) M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. France 1, 69 (1972).
- (11) C. NACCACHE
Chem. Phys. Letters 11, 323 (1971).
- (12) U.S. ZAKHARENKO, A.E. TCHERKASHIM et N.P. KEIER
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 211, 628 (1973).
- (13) F. STEINBACH et R. HARBORTH
Farad. Disc., 58, 143-150 (1974).
- (14) P. DESCAMPS, M. GUELTON, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sc. Paris 279 C, 813 (1974).
- (15) J.P. BONNELLE et M. GUELTON
Surf. Science 27, 375 (1971).
- (16) P. DESCAMPS
Thèse de 3ème Cycle, Lille 1974.
- (17) P. MARS et D.W. VAN KREVELEN
Chem. Engng. Sc., Suppl. 41-59 (1954).

CONCLUSION GÉNÉRALE

--0000000--

Nous avons montré, dans la première partie de notre travail, que l'utilisation quantitative de la R.P.E. permet le calcul de la barrière de potentiel superficielle V_s , dans des conditions expérimentales où la température et l'atmosphère sont variables.

A partir de ces mesures, nous avons confirmé, pour la chimisorption de H_2 et O_2 , des éléments d'un mécanisme de coadsorption déjà connus :

- d'une part nous avons étayé l'hypothèse de l'intervention des espèces oxygène superficielles O^- ,
- d'autre part nous avons vérifié une loi reliant V_s aux pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} , établie précédemment, et déjà justifiée par des mesures de conductivité électrique.

Par contre, les calculs de V_s nous ont montré que la charge superficielle n'est jamais positive, dans nos conditions opératoires, même sous H_2 seul, et ceci contredit le mécanisme proposé précédemment, qui considère l'intervention des espèces H_2^+ et H^+ .

Enfin, grâce aux corrélations que nous avons établies entre les mesures de R.P.E. et des mesures de R.M.N. large bande relatives aux protons résiduels contenus dans le solide, nous avons mis en évidence le rôle d'espèces superficielles en rapport avec l'eau chimisorbée, dont l'importance avait été sous estimée. Cette analyse nous a alors permis d'établir un mécanisme de la coadsorption de H_2 et O_2 différent du précédent qui rend beaucoup mieux compte de l'ensemble des

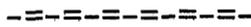
résultats expérimentaux. C'est le cas en particulier pour l'ordre cinétique par rapport à H_2 et pour la comparaison entre les vitesses de coadsorption H_2/O_2 et CO/O_2 . La vitesse de coadsorption H_2/O_2 s'autoaccélère car l'eau adsorbée augmente la concentration superficielle des espèces réactives O^- , en cours de réaction.

L'obtention d'un modèle cohérent et complet de la coadsorption confirme également la validité de la théorie de base qui introduisait la notion de couplage des vitesses acceptrice et donatrice du mécanisme de coadsorption par l'intermédiaire de V_s , mais elle souligne cependant les précautions à prendre lors de son application. Il convient en effet de s'assurer auparavant que ces deux vitesses ne sont pas trop différentes, sinon la vitesse la plus lente reste déterminante : V_s ne peut alors varier suffisamment pour que le couplage se produise. Ceci arrive par exemple lorsque ZnO est chauffé à très haute température sous oxygène sec (l'étape donatrice est alors déterminante), ou dans le cas où des paires électron-trou sont créées par irradiation du solide (l'étape acceptrice est déterminante).

Enfin, notre travail montre l'importance des états de surface, qu'il s'agisse d'impuretés de surface résiduelles, comme dans le cas de l'eau, ou du dépôt de couples redox à la surface du semiconducteur pour contrôler une vitesse de réaction.

--0000000--

ANNEXES



I - RAPPELS SUR LA THÉORIE DES SEMICONDUCTEURS

--0000000--

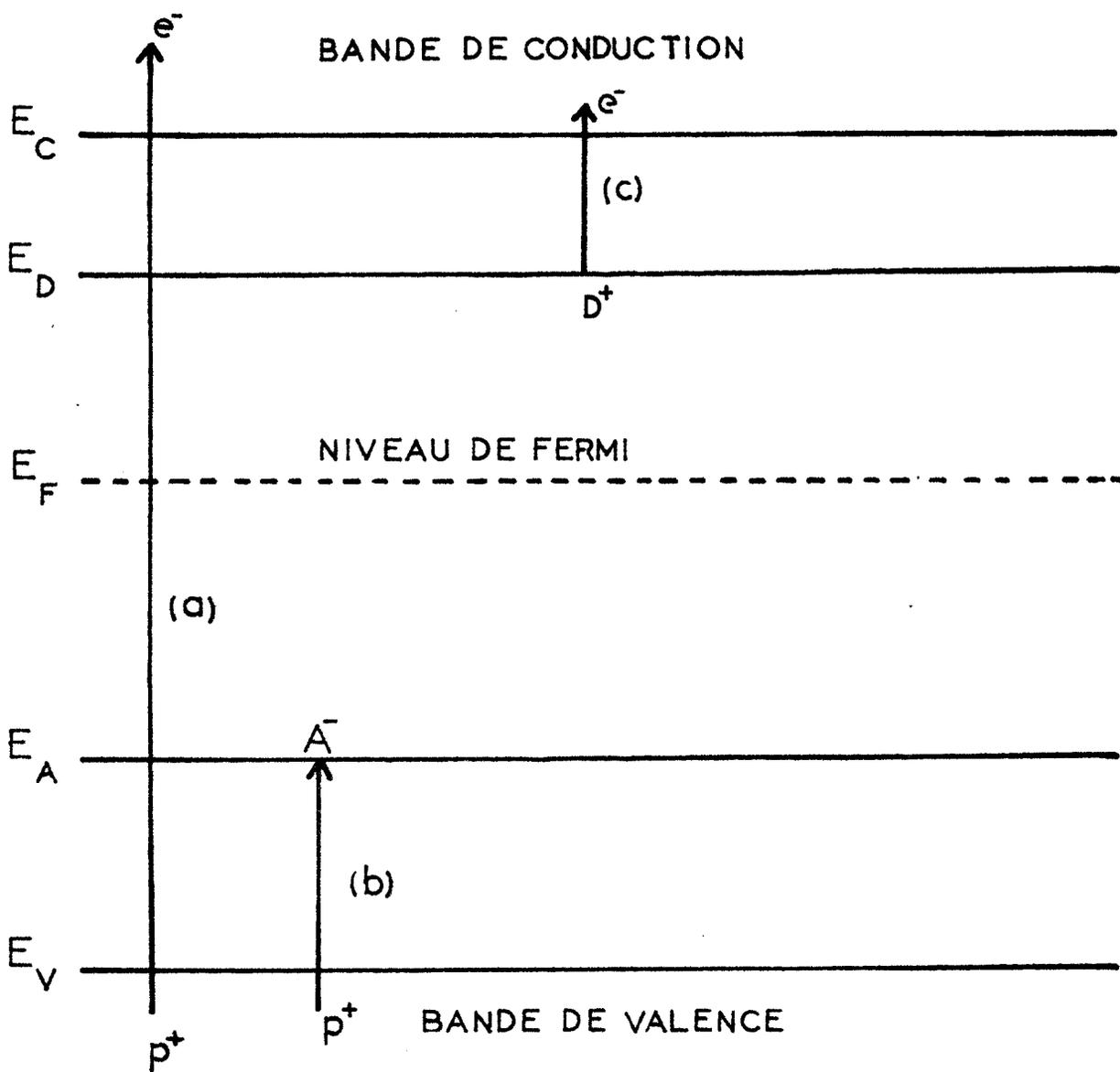
I - DEFINITIONS -

De nombreux solides, généralement des oxydes ou des sulfures des métaux de transition, ont des propriétés semiconductrices. Celles-ci sont liées à la non-stoechiométrie de leur composition ; ainsi, si l'on a un excès du constituant le plus électropositif, on obtient des semiconducteurs de type n (ex. : ZnO, TiO₂), inversement, si l'on a un excès du constituant le plus électronégatif, on obtient des semiconducteurs de type p (ex. : NiO, FeO).

Les propriétés semiconductrices de ces solides s'interprètent de manière satisfaisante à l'aide de la théorie des bandes (figure 1).

Ce modèle est basé sur l'hypothèse de l'existence dans le solide de porteurs de charge délocalisés :

- des électrons délocalisés dans la bande de conduction (e^-)
(ou électrons de conduction),
- des trous délocalisés dans la bande de valence (p^+).



CREATION DES PORTEURS DE CHARGES

- | | | | |
|-----|------|-------------------------|------------------------|
| (a) | RIEN | $\rightarrow e^- + p^+$ | $\Delta H = E_C - E_V$ |
| (b) | A | $\rightarrow A^- + p^+$ | $\Delta H = E_A - E_V$ |
| (c) | D | $\rightarrow D^+ + e^-$ | $\Delta H = E_C - E_D$ |

ANNEXE 1 FIG1



Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction crée un trou dans la bande de valence et un électron dans la bande de conduction, donc deux porteurs de charge (fig. 1a). Dans ce cas, l'énergie qu'il faut fournir correspond à la largeur de la bande interdite (gap) ; si le gap est faible, on a un semiconducteur intrinsèque*, si le gap est grand on a alors un isolant car l'énergie thermique ne permet pratiquement pas son franchissement.

Dans le cas des solides considérés ci-dessus, le gap est toujours grand (>1,5 eV) ; ils devraient donc se comporter comme des isolants. En réalité, leur non-stoechiométrie entraîne l'existence de niveaux accepteurs ou donneurs dans la bande interdite. Un excès du constituant électronégatif crée un niveau accepteur A, tandis qu'un excès du constituant électropositif crée un niveau donneur D. Le passage d'un électron de la bande de valence au niveau A crée un trou dans la bande de valence (fig. 1b) ; on a alors un semiconducteur extrinsèque* de type p. Le passage d'un électron du niveau D à la bande de conduction crée un électron de conduction (fig. 1c) ; on a alors un semiconducteur extrinsèque* de type n.

II - STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC - NIVEAU DE FERMI -

A l'équilibre thermodynamique, la probabilité pour qu'un électron de conduction occupe un niveau d'énergie E, est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

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

E_F est le niveau de Fermi du semiconducteur. C'est une grandeur thermodynamique, équivalente au potentiel électrochimique des électrons.

E_F est constant à une température donnée. Lorsque $E = E_F$, $f_n(E) = 1/2$, on a la même probabilité pour que le niveau E soit occupé ou vacant.

En général, la probabilité pour que le niveau E soit vacant, c'est-à-dire pour qu'un trou occupe le niveau, est donnée par :

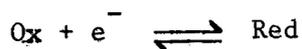
$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad (2)$$

* Ces termes seront définis de manière plus précise dans les paragraphes suivants.

Les fonctions f_n et f_p sont représentées sur la figure 2.

Remarques :

1° - La statistique de Fermi-Dirac peut se relier à la thermodynamique classique appliquée aux systèmes d'oxydoréduction :



$$\Delta G = 0$$

$$\mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}} - \bar{\mu} = 0$$

$$\text{d'où} \quad \bar{\mu} = \mu_{\text{red}}^{\circ} - \mu_{\text{ox}}^{\circ} + RT \text{ Log} \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})} \quad (3)$$

$$\text{et en posant} \quad (\text{Red}) \sim f_n$$

$$(\text{Ox}) \sim f_p = 1 - f_n$$

$$\text{on obtient} \quad f_n = \frac{1}{1 + \exp \frac{\mu_{\text{red}}^{\circ} - \mu_{\text{ox}}^{\circ} - \bar{\mu}}{RT}}$$

μ = potentiel chimique

μ° = potentiel chimique standard

$\bar{\mu}$ = potentiel électrochimique des électrons

N = Nombre d'Avogadro

Et en comparant avec :

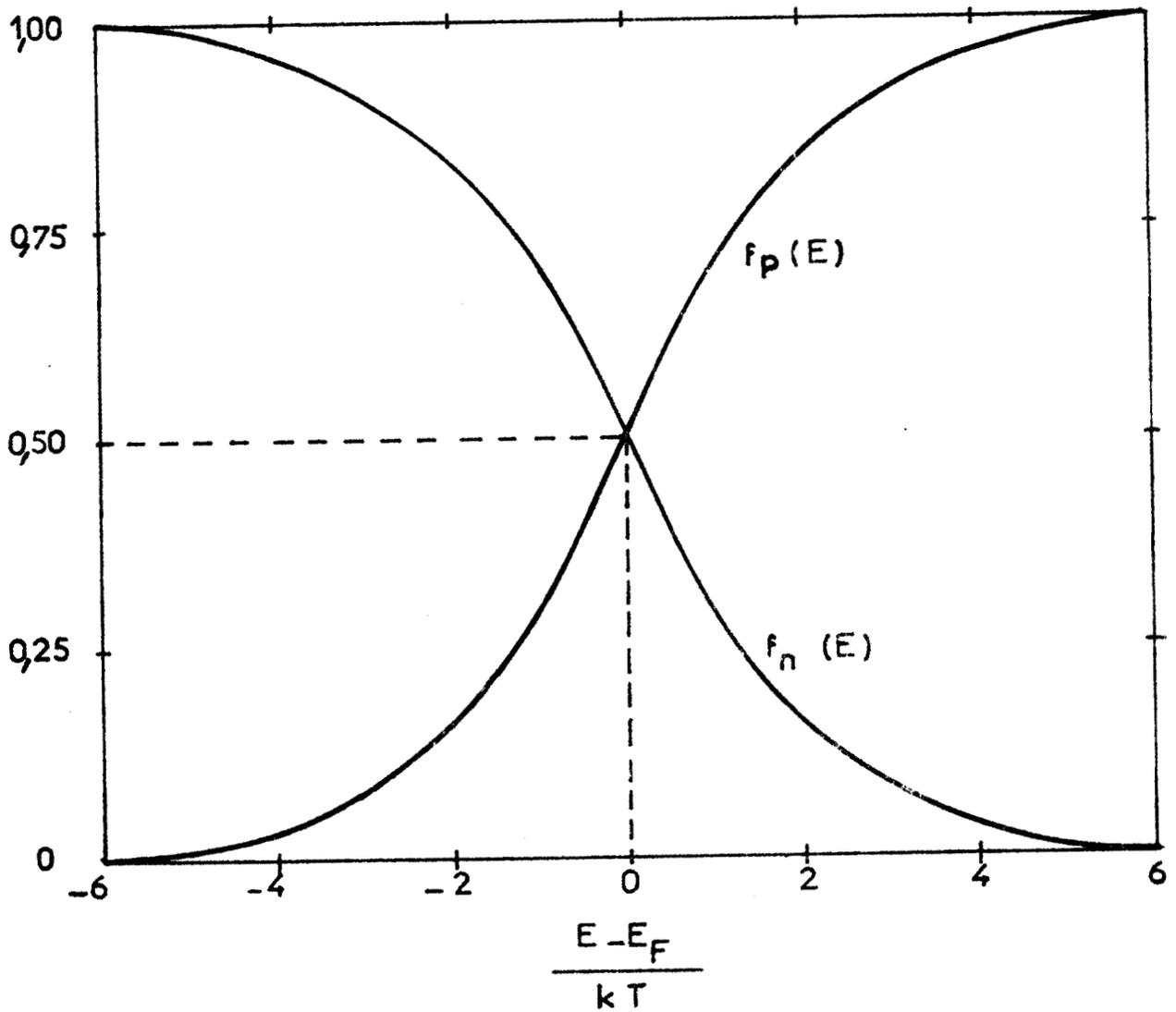
$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

on obtient par conséquent :

$$\frac{\bar{\mu}}{N} = E_F \quad \text{et} \quad \frac{\mu_{\text{red}}^{\circ} - \mu_{\text{ox}}^{\circ}}{N} = E_{\text{redox}}$$

et la relation (3) s'écrit donc :

$$E_F = E_{\text{redox}} + kT \text{ Log} \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})}$$



VARIATIONS DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION DE FERM DIRAC $f_n(E)$ et $f_p(E)$



2° - Lorsque le niveau de Fermi est loin des limites du gap, la statistique de Fermi-Dirac se réduit à celle de Maxwell-Boltzmann :

$$\text{pour } E - E_F \gg kT \quad f_n(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

$$\text{pour } E_F - E \gg kT \quad f_p(E) \approx \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) = B \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

A et B étant des constantes de normalisation.

Ces approximations signifient que les concentrations en électrons et trous sont si faibles que les restrictions imposées par le principe de Pauli sont négligeables. Dans ce cas, le semiconducteur est qualifié de "non dégénéré".

III - SEMICONDUCTEURS INTRINSEQUES -

Lorsque le semiconducteur est un corps pur, sans niveaux d'impuretés A ou D, on l'appelle semiconducteur intrinsèque ; la largeur du gap n'étant pas trop importante (sinon on a affaire à un isolant), un certain nombre d'électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction : la quantité d'électrons et de trous doit donc être la même (égale à la densité de porteurs de charge intrinsèque, que nous appellerons n_i)

$$n_i = p_b = n_b$$

L'indice b signifie que nous considérons l'intérieur du solide (bulk), loin de la surface.

On peut alors montrer que :

$$n_b = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (4)$$

$$p_b = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (5)$$

$$\text{et} \quad n_b p_b = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (6)$$

$E_g = E_C - E_V =$ largeur du gap,

avec $N_C = 2(2\pi m_n \frac{kT}{h^2})^{3/2}$ = densité d'états dans le bas de la bande de conduction

$N_V = 2(2\pi m_p \frac{kT}{h^2})^{3/2}$ = densité d'états dans le haut de la bande de valence.

m_n = masse effective des électrons dans le bas de la bande de conduction.
 m_p = masse effective des trous dans le haut de la bande de valence.

Le niveau de Fermi est alors fixé par :

$$E_F = \frac{1}{2} (E_C + E_V) - \frac{1}{2} kT \text{Log} \frac{N_C}{N_V} \quad (7)$$

et se trouve donc très proche du milieu du gap, car N_C est en général peu différent de N_V .

II - SEMICONDUCTEURS EXTRINSEQUES -

On définit ainsi les semiconducteurs possédant des défauts à la stoechiométrie ou des impuretés et répondant aux conditions que nous allons préciser ci-dessous.

Si le semiconducteur n'est pas dégénéré, les relations (4), (5) et (6) s'appliquent toujours, mais le niveau de Fermi n'est plus déterminé par la relation (7).

La statistique de Fermi-Dirac s'applique alors également à l'occupation des niveaux A ou D, et l'on a :

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \exp \frac{E_D - E_F}{kT}} \quad (8)$$

$$p_A = \frac{N_A}{1 + \exp \frac{E_F - E_A}{kT}}$$

n_D = nombre de donneurs D occupés par un électron (non ionisés)

N_D = nombre total de donneurs D

p_A = nombre d'accepteurs A occupés par un trou

N_A = nombre total d'accepteurs A

La position du niveau de Fermi est alors déterminée par la condition d'électroneutralité :

$$n_b + n_D + N_A = p_b + p_A + N_D \quad (9)$$

qui devient, en nous limitant au cas d'un semiconducteur de type n (contenant uniquement des impuretés donatrices D), :

$$n_b + n_D = p_b + N_D$$

Si, de plus, on suppose que les donneurs sont pratiquement totalement ionisés, c'est-à-dire si $E_D - E_F$ est grand devant kT , on obtient à partir des relations (4) et (8) :

$$\frac{n_D}{n_b} = \frac{N_D}{N_C} \exp\left(\frac{E_C - E_D}{kT}\right) \quad (10)$$

En introduisant l'hypothèse que le semiconducteur n'est pas dégénéré ($N_D \ll N_C$) et en supposant $E_C - E_D \ll kT$, on voit que :

$$n_D \ll n_b$$

et, si la quantité de donneurs est telle que $N_D \gg n_i$, cela entraîne $n_b \neq N_D$ et le niveau de Fermi est alors déterminé par la relation (4) qui s'écrit encore :

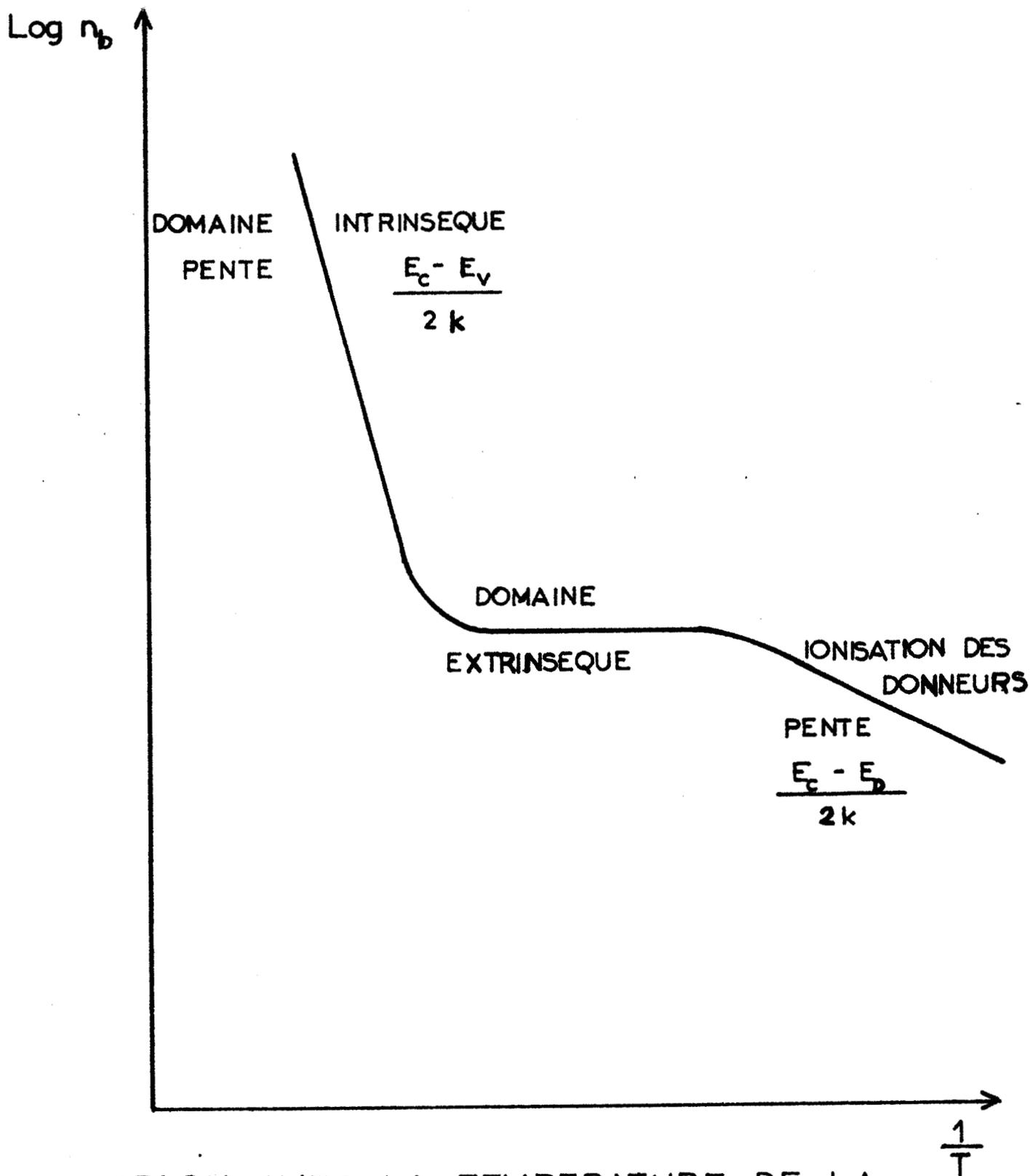
$$\frac{E_C - E_F}{kT} = \text{Log} \frac{N_C}{N_D} \quad (11)$$

On a dans ce cas un semiconducteur extrinsèque de type n : n_b ne varie pas avec la température.

Une étude théorique complète en fonction de la température montre que le semiconducteur n'est extrinsèque que dans un domaine limité de température (fig. 3) :

- Lorsque T est élevée, n_i croît et l'on tend vers un semiconducteur intrinsèque.

- Lorsque T est faible, l'ionisation du niveau D est incomplète et l'on tend vers un modèle de semiconducteur intrinsèque où la largeur de la bande interdite est remplacée simplement par $E_C - E_D$.



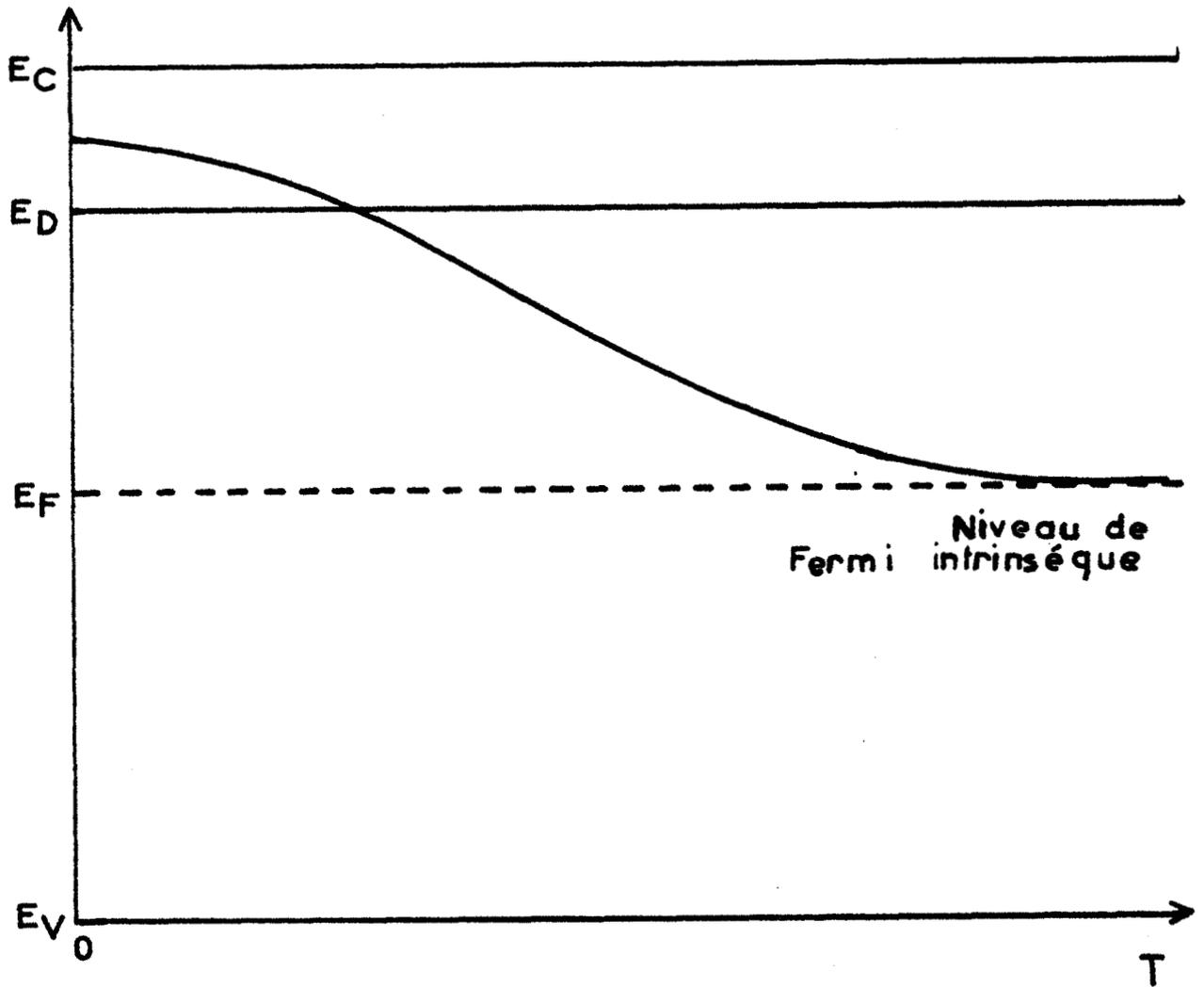
VARIATION AVEC LA TEMPERATURE DE LA
 CONCENTRATION ELECTRONIQUE D'UN
 SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE n



Les variations de E_F avec la température suivent également une évolution analogue (fig. 4).

La théorie peut être traitée de façon semblable dans le cas d'un semi-conducteur de type p : il suffit de considérer alors un niveau accepteur A et de remplacer les électrons de conduction par les trous dans les expressions théoriques précédentes.

--0000000--



VARIATION AVEC LA TEMPERATURE DU NIVEAU

FERMI D'UN SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE n



II - INFLUENCE DE L'IRRADIATION SUR LA CONCENTRATION
DES PARTICULES CHIMISORBÉES D'UN ACCEPTEUR A
À LA SURFACE D'UN SEMICONDUCTEUR

--0000000--0000000--

Notre but est de préciser les conditions théoriques qui déterminent soit la photoadsorption, soit la photodésorption de l'oxygène sur l'oxyde de zinc. Nous reprenons ici les calculs généraux de Wolkenstein (1).

Soient N et N_0 les concentrations superficielles des particules chimisorbées d'un accepteur A respectivement en présence et en l'absence d'irradiation.

On peut écrire, sous irradiation :

N° = concentration des particules chimisorbées sans transfert de charge

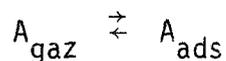
N^{-} = concentration des particules chimisorbées avec transfert de charge

$$N = N^{\circ} + N^{-}$$

De même, en l'absence d'irradiation :

$$N_0 = N_0^{\circ} + N_0^{-}$$

On admet généralement que l'irradiation ne perturbe que la concentration des espèces chargées. En effet, on peut considérer que le recouvrement de la surface par les espèces non chargées A est décrit par l'équilibre :



La constante de cet équilibre n'est pas modifiée lors de l'irradiation .
 A pression constante, on peut donc écrire :

$$N_0^{\circ} = N_0^{-} \quad (1)$$

Si l'on pose alors $\mu = \frac{N_0^{-}}{N_0^{\circ}}$, on définit un paramètre qui caractérise quantitativement soit la photoadsorption ($\mu > 1$), soit la photodésorption ($\mu < 1$) de l'accepteur A sous la forme chargée A^{-} uniquement.

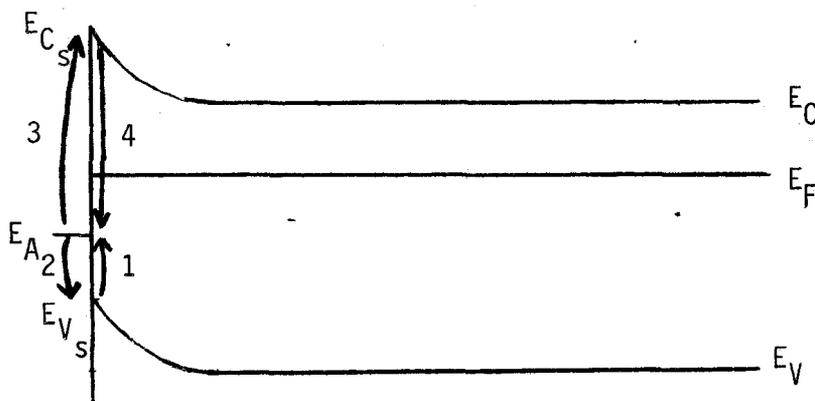
Afin de préciser la forme de ce paramètre, exprimons les conditions d'équilibre électronique de la surface, en l'absence et en présence d'irradiation.

En l'absence d'irradiation, celles-ci s'écrivent :

$$\alpha_1 N_0^{\circ} = \alpha_2 p_{s_0} N_0^{-}$$

$$\alpha_3 N_0^{-} = \alpha_4 n_{s_0} N_0^{\circ}$$

Les réactions mises en jeu sont décrites par le schéma classique de transferts électroniques :



et l'on voit que les réactions (1) et (3) sont activées :

$$\alpha_1 = \beta_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_{V_s}}{kT}\right)$$

$$\alpha_3 = \beta_3 \exp\left(-\frac{E_{C_s} - E_A}{kT}\right) \quad (2)$$

β_1 et β_3 sont des facteurs liés aux sections de capture, aux mobilités et aux densités d'états respectives.

Nous tirons de ceci :

$$\alpha_2 = \frac{N_0^{\circ}}{N_0^{-}} \frac{1}{p_{S_0}} \alpha_1 \quad \text{et} \quad \alpha_4 = \frac{N_0^{-}}{N_0^{\circ}} \frac{1}{n_{S_0}} \alpha_3 \quad (3)$$

Sous irradiation, les conditions précédentes deviennent :

$$\alpha_1 N_0^{\circ} - \alpha_2 p_S N^{-} = \alpha_3 N^{-} - \alpha_4 n_S N_0^{\circ} \quad (4)$$

D'après (3), nous obtenons :

$$\alpha_1 \left(N_0^{\circ} - \mu N_0^{\circ} \frac{p_S}{p_{S_0}} \right) = \alpha_3 \left(\mu N_0^{-} - \frac{N_0^{-}}{N_0^{\circ}} \frac{n_S}{n_{S_0}} N_0^{\circ} \right)$$

qui se simplifie d'après (1), en posant de plus :

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \frac{N_0^{\circ}}{N_0^{-}}$$

$$\alpha - \alpha \mu \frac{p_S}{p_{S_0}} = \mu - \frac{n_S}{n_{S_0}}$$

D'où nous tirons μ , en posant $\Delta n_S = n_S - n_{S_0}$ et $\Delta p_S = p_S - p_{S_0}$:

$$\mu = \frac{1 + \alpha + \frac{\Delta n_S}{n_{S_0}}}{1 + \alpha + \alpha \frac{\Delta p_S}{p_{S_0}}} \quad (5)$$

Le paramètre α peut se calculer d'après (2) et en écrivant, d'après la statistique de Fermi-Dirac :

$$\frac{N_0^{\circ} + N_0^{-}}{N_0^{-}} = 1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)$$

$$\alpha = \frac{\beta_1}{\beta_3} \exp\left(\frac{E_{C_s} - E_A + E_{V_s} - E_F}{kT}\right) = \beta \exp\left(\frac{E_C - E_F + eV_s + E_{C_s} - E_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

avec $\beta = \frac{\beta_1}{\beta_3} \neq 1$

$$E_g = E_C - E_V$$

La photoadsorption se produit donc si $\mu > 1$, c'est-à-dire si :

$$\frac{\Delta n_s}{n_{s_0}} > \alpha \frac{\Delta p_s}{p_{s_0}}$$

Inversement, si $\frac{\Delta n_s}{n_{s_0}} < \alpha \frac{\Delta p_s}{p_{s_0}}$, c'est une photodésorption qui doit

être observée.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE :

(1) Th. WOLKENSTEIN

Théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs, Masson, 109, 1961.

PRINCIPALES RELATIONS

--0000000--

Numérotation :

Page :

(5) $q_s^2 = \frac{2 \epsilon N_D}{e} (V_s - \frac{kT}{e})$ 4

(6) $n_s = n_b \exp(-\frac{eV_s}{kT})$ 5

(7) $p_s = p_b \exp \frac{eV_s}{kT}$ 5

(10)
$$\left\{ \begin{array}{l} n_s^* = N_C \exp(-\frac{E_C - E_F^* + eV_s}{kT}) \\ p_s^* = N_V \exp(-\frac{E_F^* - E_V - eV_s}{kT}) \end{array} \right.$$
 11

(11) $n_s^3 \sim \exp(-\frac{3 eV_s}{kT}) = A \frac{P_{H_2}}{P_{O_2}}$ 14

(12) $v_A = v_D = B P_{O_2}^{1/3} P_{H_2}^{2/3}$ 15

(13) $X_o - X = a q_s$ 58

(14) $(X_o - X)^2 = \frac{2 a^2 \epsilon N_D}{e} (V_s - \frac{kT}{e})$ 59

(15) $(OH) = C \exp \frac{eV_s}{kT}$ 71

(20) $(OH^-) = 10^{14} (1 + 0,015 m) \text{ cm}^{-2}$ 77

Annexe 1 :

(3) $E_F = E_t + kT \text{ Log } \frac{(R)}{(Ox)}$ 129

TABLE DES MATIERES

--0000000--

PAGE

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

CHAPITRE I : SCHÉMA FORMEL DE LA CATALYSE D'OXYDORÉDUCTION PAR UN

SEMICONDUCTEUR - APPLICATION À L'OXYDE DE ZINC..... 1

I - REACTIONS SUPERFICIELLES SUR LES SEMICONDUCTEURS.. 1

1° - Transferts de charge..... 1

2° - Théorie de la barrière de potentiel..... 2

3° - Conséquences cinétiques de l'existence de la barrière
de potentiel superficielle..... 5

a) *Vitesse d'adsorption*..... 5

b) *Coadsorption*..... 6

4° - Mécanisme de coadsorption..... 8

5° - Conditions hors d'équilibre thermodynamique..... 10

II - EXEMPLE D'APPLICATION : L'OXYDE DE ZINC..... 13

1° - Régulation par la barrière de potentiel superficielle.. 13

2° - Affinement du mécanisme et consolidation..... 16

BIBLIOGRAPHIE..... 18

.../...

.../...

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE	20
I - LE SOLIDE.....	20
1° - Préparation.....	20
2° - Prétraitement du catalyseur.....	21
II - CIRCUITS GAZEUX.....	21
1° - Le circuit de traitement.....	22
2° - Le circuit de stabilisation.....	23
III - MODE OPERATOIRE DANS LES MESURES GRAVIMETRIQUES....	23
1° - La balance.....	23
2° - Utilisation des circuits gazeux.....	24
3° - Mesures sous irradiation.....	24
4° - Calcul des vitesses de coadsorption.....	25
a) Cas du mélange CO-O ₂	25
b) Cas du mélange H ₂ -O ₂	25
IV - MODE OPERATOIRE DANS LES MESURES DE R.P.E.....	26
1° - Réacteur et circuits gazeux.....	26
2° - Mesures sous irradiation.....	26
3° - Appareillage.....	27
4° - Mesure du facteur g.....	28
5° - Contrôle du coefficient de qualité de la cavité.....	28
6° - Mesures relatives des nombres de spins.....	29
a) Généralités.....	29
b) Applications au signal à g = 1,96 de ZnO.....	31
V - MESURES DE R.M.N. LARGE BANDE POUR LE PROTON.....	34
BIBLIOGRAPHIE.....	35

.../...

.../...

<u>CHAPITRE III</u> : NATURE DU SIGNAL DE R.P.E. ÉTUDIÉ.....	36
I - BIBLIOGRAPHIE.....	36
II - FORME DU SIGNAL.....	38
III - VARIATION DE X AVEC LA TEMPERATURE.....	39
IV - VARIATION DU COEFFICIENT DE QUALITE DE LA CAVITE.....	40
BIBLIOGRAPHIE.....	45
<u>CHAPITRE IV</u> : NATURE ET RÉACTIVITÉ DES ESPÈCES IONIQUES OXYGÈNE À LA SURFACE DE ZNO.....	47
I - NATURE DES ESPECES OXYGENE ADSORBEES.....	47
1° - Signal R.P.E. de O_2^-	47
2° - Signal R.P.E. de O^-	48
3° - Etude par effet Hall.....	49
4° - Résultats expérimentaux complémentaires.....	49
II - REACTIVITE DES ESPECES O^- ET O_2^-	51
BIBLIOGRAPHIE.....	54
<u>CHAPITRE V</u> : CALCUL DE LA HAUTEUR DE BARRIÈRE DE POTENTIEL V_S	56
I - EXISTENCE D'UNE LIMITE SUPERIEURE DU NOMBRE D'ELECTRONS DE CONDUCTION.....	56
1° - Adsorption d'hydrogène.....	56
2° - Coadsorption H_2/O_2	57
3° - Adsorption de CO.....	58
II - RELATION ENTRE X ET V_S	58
1° - Théorie.....	58
2° - Confirmation de la valeur numérique X_0	60
...../.....	

.../...

III - CALCUL DE LA POSITION DU NIVEAU DE FERMI DE L'OXYDE DE ZINC.....	61
IV - CALCUL DE LA PROFONDEUR DE PENETRATION DE LA BARRIERE DE POTENTIEL.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	66

CHAPITRE VI : ETUDE DES INTERACTIONS EAU-OXYGÈNE..... 67

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	67
II - IDENTIFICATION DES ESPECES PROTONEES RESPONSABLES DES SIGNAUX DE R.M.N.....	70
III - CALCUL DE LA POSITION DU NIVEAU OH/OH ⁻	72
IV - INTERACTIONS DU NIVEAU DE SURFACE OH/OH ⁻ AVEC L'OXYGENE.....	73
V - VITESSE DE DISPARITION DES O ⁻ SOUS N ₂	75
VI - RECOUVREMENT DE LA SURFACE.....	76
VII - REMARQUES SUR L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES ESPECES SUPERFICIELLES O ₂ ⁻ ET O ⁻ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	78
1° - Equilibre O ₂ ⁻ /O ⁻	78
2° - Influence de la température sur le niveau de surface OH/OH ⁻	80
BIBLIOGRAPHIE.....	82

CHAPITRE VII : COMPARAISON DES MÉCANISMES DES DEUX COADSORPTIONS H₂ + O₂ ET CO + O₂ SUR ZnO..... 84

I - MESURES DE GRAVIMETRIE ET DE R.P.E.....	84
1° - Mesures de gravimétrie.....	85
2° - Mesures de R.P.E.....	87

.../...

.../...

II - MECANISME DE COADSORPTION.....	88
1° - Coadsorption CO/O ₂	89
2° - Coadsorption H ₂ /O ₂	90
a) Effet de la variation du recouvrement en eau sur les mesures de R.P.E.....	90
b) Mesures gravimétriques.....	91
III - IMPOSSIBILITE D'UN MECANISME FAISANT INTERVENIR LES TROUS.....	96
Conclusion des chapitres V à VII.....	99
BIBLIOGRAPHIE.....	101

CHAPITRE VIII : MODIFICATION CONTRÔLÉE DU SOLIDE ET ÉVOLUTION

DU MÉCANISME DE COADSORPTION.....	103
I - INTRODUCTION.....	103
II - ETUDE DE LA PHOTOCADSORPTION DE CO/O ₂	105
1° - Variations du nombre d'électrons de conduction sous O ₂ en présence d'irradiation.....	105
2° - Photocoadsorption de CO/O ₂ - Résultats.....	108
a) Température 275°C.....	108
b) Température 160°C.....	109
3° - Discussion.....	110
a) Phénomènes observés à 275°C.....	110
b) Phénomènes observés à 160°C.....	111
III - MODIFICATION DE L'OXYDE DE ZINC PAR ADDITION SUPÉRFICIELLE DE CATIONS FER OU CHROME.....	114
1° - Introduction.....	114
2° - Mode opératoire.....	116

.../...

3° - Influence des cations fer et chrome sur la concentration électronique des échantillons en présence d'oxygène à 20°C.....	116
a) Cas du chrome.....	116
b) Cas du fer.....	118
4° - Effets des cations fer et chrome sur la coadsorption CO/O ₂	119
a) Cas du fer.....	119
b) Cas du chrome.....	120

BIBLIOGRAPHIE.....	123
--------------------	-----

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	125
--------------------------	-----

<u>ANNEXES</u> : I - RAPPELS SUR LA THÉORIE DES SEMICONDUCTEURS.....	127
--	-----

I - DEFINITIONS.....	127
II - STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC - NIVEAU DE FERMI...	128
III - SEMICONDUCTEURS INTRINSEQUES.....	130
IV - SEMICONDUCTEURS EXTRINSEQUES.....	131

II - INFLUENCE DE L'IRRADIATION SUR LA CONCENTRATION DES PARTICULES CHIMISORBÉES D'UN ACCEPTEUR A À LA SURFACE D'UN SEMICONDUCTEUR.....	134
---	-----

BIBLIOGRAPHIE.....	137
--------------------	-----

PRINCIPALES RELATIONS.....	138
----------------------------	-----

PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS

--0000000--

- e^- : électron dans la bande de conduction
- p^+ : trou dans la bande de valence
- n_i : concentration des porteurs de charge dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque
- n_b : concentration des électrons de conduction loin de la surface du semiconducteur
- p_b : concentration des trous loin de la surface du semiconducteur
- n_s : concentration des électrons de conduction à la surface du semiconducteur
- p_s : concentration des trous à la surface du semiconducteur
- $()^*$: caractérise un état hors d'équilibre thermodynamique
- q_s : charge superficielle (exprimée en nombre de charges/cm²)
- e : charge du proton
- $\rho(x)$: charge d'espace dans le semiconducteur
- X : concentration de spins correspondant au signal R.P.E. de ZnO à $g = 1,96$ mesurée par cm³ d'échantillon
- N_A : concentration d'une espèce acceptrice
- N_D : concentration d'une espèce donatrice
- N_C : densité d'états dans le bas de la bande de conduction
- N_V : densité d'états dans le haut de la bande de valence
- E_F : énergie du niveau de Fermi
- $E_{F_n}^*$: quasi-niveau de Fermi relatif aux électrons de conduction
- $E_{F_p}^*$: quasi-niveau de Fermi relatif aux trous

- V_s : hauteur de la barrière de potentiel superficielle (son signe est celui de l'énergie correspondante)
- E_C : énergie du bas de la bande de conduction loin de la surface du semiconducteur
- E_V : énergie du haut de la bande de valence loin de la surface du semiconducteur
- E_{C_s} : énergie du bas de la bande de conduction à la surface du semiconducteur
- E_{V_s} : énergie du haut de la bande de valence à la surface du semiconducteur
- E_g : largeur de la bande interdite (gap)
- E_t : énergie d'un niveau de surface (E_A : niveau accepteur ; E_D : niveau donneur)
- S, S' : sites superficiels
- T : température
- t : temps

--0000000--

