

N° d'ordre : 425

50376
1978
47

50376
1978
47

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
pour obtenir le titre de
DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Yolande BARBAUX

Ingénieur E.N.S.C.L. - Docteur Ingénieur
Maître Assistant



**ETUDE DES VARIATIONS DU POTENTIEL DE SURFACE
DE L'OXYDE DE COBALT AU COURS DES REACTIONS
D'OXYDATION CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES**

Soutenue le 8 juillet 1978 devant la commission d'examen

Membres du Jury : MM.	J.P.	BEAUFILS	Président et Rapporteur
	J.	HABER	
	J.E.	GERMAIN	Rapporteurs
	C.	GRAVELLE	
	J.P.	BONNELLE	Examineurs
	B.	ESCAIG	

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

--0000000--

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences
et de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, DION, DOLLE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HOCQUETTE, HEIM DE BALZAC, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PEREZ, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, ROUBINE, 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. M. MIGEON.

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 Appliqué
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
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
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPRez Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
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. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
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
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
Mme ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

*A mes Parents,
en témoignage de mon affection*

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

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à son Directeur, Monsieur J.P. BEAUFILS, pour l'attention soutenue témoignée à cette étude et pour les fructueuses discussions qui ont permis d'amener ce travail à maturation.

Je suis très heureuse de témoigner à Monsieur J.P. BONNELLE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, ma très sincère reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements amicaux, ainsi que pour l'intérêt constant manifesté à l'avancement de mes travaux.

Monsieur J. HABER, Professeur à l'Université de Cracovie, Membre de l'Académie des Sciences de Pologne, a bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au Jury de cette thèse. Je tiens à lui présenter à cette occasion mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très touchée du retour à Lille, à l'occasion de cette thèse, de Monsieur J.E. GERMAIN, Professeur à l'Université Claude Bernard, Directeur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, qui a guidé mes premiers pas dans la recherche. Je lui adresse mes plus chaleureux remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à l'examen de ce travail.

Je suis très honorée de la présence dans ce Jury de Monsieur C. GRAVELLE, Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne. Je lui suis très reconnaissante de l'étude et de la discussion très détaillée qu'il a effectuées de ce mémoire.

Monsieur B. ESCAIG, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a accepté d'examiner ce travail et se joindre aux membres du Jury, je l'en remercie vivement.

Les réalisations mécaniques et électroniques de l'appareil de mesure des potentiels de surface ont été effectuées par Messieurs M. CLEMENT et J.C. MARCHAL. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier Mesdames N. STRATMAINS, L. SAINLEGER et Messieurs D. CLAEYS et P. VANDERHEYDEN pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également tous mes camarades du laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

INTRODUCTION

GENERALE

-O-O-O-O-O-O-O-

La catalyse hétérogène regroupe un ensemble de phénomènes : un solide possédant un certain nombre de propriétés physiques et chimiques, est capable d'adsorber des molécules en modifiant leur réactivité, ces molécules réagissent, les produits de la réaction se désorbent.

L'étude des processus catalytiques peut être entreprise de trois façons : la première est l'étude du solide et des modifications de ses propriétés lorsqu'on adsorbe une molécule; la seconde est l'analyse du résultat de la réaction, c'est-à-dire la détermination de la nature et de la quantité de produits formés, c'est la mesure de l'activité catalytique; la troisième est intermédiaire entre ces analyses du solide et de la phase gazeuse, c'est l'étude de la phase adsorbée.

La compréhension d'un phénomène catalytique nécessite les trois études : solide, surface, phase gazeuse. Si le solide et la phase gazeuse sont couramment étudiés pendant l'acte catalytique, il n'en est pas de même pour la phase adsorbée, en effet, les mesures de chimisorption suivies par de nombreuses techniques donnent des informations sur la nature des espèces adsorbées, mais dans des conditions très éloignées de celles de la catalyse, la température étant en général plus basse, ou les pressions de réactifs plus faibles.

Les processus de chimisorption et par conséquent les processus catalytiques, sont généralement régis par des transferts électroniques entre solide et phase adsorbée. Ces transferts peuvent être mis en évidence par la mesure des modifications des propriétés électroniques telles que conductivité, magnétisme, travail d'extraction etc... A la différence des autres méthodes, la mesure du travail d'extraction présente l'avantage de dépendre essentiellement des propriétés superficielles.

La seule méthode de détermination du travail d'extraction sous pression en catalyse est le condensateur vibrant. Elle offre cependant l'inconvénient de ne donner que des différences entre électrodes, et nécessite l'emploi d'une référence.

Le premier but de notre travail a été de construire un appareil de mesure des travaux d'extraction et de rechercher une électrode de référence stable dans un domaine de températures et de pressions relativement large, et sous atmosphères diverses.

Notre second objectif a été l'application de la méthode à l'étude d'un catalyseur : Co_3O_4 . L'oxyde de cobalt a été choisi car parmi les oxydes des métaux de transition, c'est le composé présentant l'activité la plus grande dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Cette dernière propriété a d'ailleurs une application pratique, l'utilisation de l'oxyde de cobalt pour la purification des gaz d'échappement de voiture.

PREMIERE PARTIE



APPAREILLAGES - ELECTRODE DE RÉFÉRENCE

C H A P I T R E I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

A P P A R E I L L A G E S

-=00000000=-

I - APPAREIL DE MESURE DES DIFFERENCES DE POTENTIEL DE SURFACE -

L'appareil utilisé est dérivé de ceux construits par Beaufiles (1) et Declerck(2). Nous rappellerons très brièvement les définitions et le principe de la mesure et nous nous attacherons plus spécialement aux avantages présentés par cette nouvelle cellule par rapport aux anciennes.

1° - Définitions:

- Travail d'extraction électronique :

Selon la thermodynamique, le travail d'extraction électronique Φ est donné par la différence de potentiel électrochimique entre l'intérieur d'une phase et un point extérieur au voisinage de la surface :

$$\Phi = - eV_e - \bar{\mu}$$

Dans cette expression, e représente la charge de l'électron, V_e le potentiel électrostatique au voisinage de la surface à l'extérieur de la phase, $\bar{\mu}$ le potentiel électrochimique des électrons à l'intérieur de la phase.

- Potentiel de Volta :

Considérons le système suivant en équilibre thermodynamique : un condensateur dont les plaques de matières différentes sont reliées entre-elles. $\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ étant les potentiels électrochimiques des armatures, la condition

d'équilibre thermodynamique s'écrit : $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$.

Si ϕ_1 et ϕ_2 sont respectivement les travaux d'extraction des deux armatures, on a :

$$\phi_1 - \phi_2 = -e(V_{e_1} - V_{e_2})$$

Lorsque les travaux d'extraction des surfaces en regard sont différents, les potentiels électrostatiques, hors des solides, au voisinage des surfaces sont également différents. Le condensateur est donc chargé sous la différence de potentiel $V_{e_1} - V_{e_2}$ appelée différence de potentiel de Volta.

- Potentiel de surface :

Le potentiel électrochimique à l'intérieur d'une phase est défini par :

$$\bar{\mu} = \mu - eV_i$$

μ représentant le potentiel chimique interne des électrons et V_i le potentiel électrique interne calculé à partir du potentiel ponctuel dans la phase et supposé constant dans la région considérée.

Le travail d'extraction est alors donné par la relation :

$$\phi = -e(V_e - V_i) - \mu$$

La différence $V_e - V_i$ est appelée potentiel de surface.

Le travail d'extraction dépend donc de deux paramètres : le potentiel chimique interne μ , propriété massique, ne dépendant pas de la structure de la surface, et le potentiel de surface $V_s = V_e - V_i$ représentant la barrière de potentiel que doit surmonter l'électron franchissant la frontière de phases.

2° - Causes de variation du potentiel de Volta :

Toute modification des potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la phase provoquera une variation du potentiel de Volta.

En catalyse, lorsque des molécules s'adsorbent, se désorbent ou se transforment, elles peuvent modifier la répartition électronique entre le réseau et la surface du catalyseur ; elles influent également sur la structure dipolaire inhérente à la surface. Il y aura donc généralement variation du potentiel de Volta.

3° - Principe de la mesure du potentiel de Volta :

a) Méthode de Kelvin :

Le principe est le suivant : on intercale entre les deux solides, dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électromotrice V' suivant le schéma de la figure 1.

Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge :

$$Q = C(V + V')$$

En faisant varier la capacité, la charge varie produisant un courant détecté aux bornes de la résistance R . On ajuste alors V' pour annuler le courant et donc la charge. On a $V + V' = 0$.

Zisman (3) a modifié la méthode de Kelvin en donnant des variations de capacité périodiques, d'où un courant facile à déceler.

Formellement, la méthode de Kelvin s'applique à n'importe quel couple de solides, quelles que soient la température, la pression et l'atmosphère dans l'enceinte.

Pratiquement, un problème d'isolement se pose. On montre (1) que l'isolement entre les deux électrodes doit être de 10^9 ohms. Ceci est difficilement réalisable pour des électrodes dont les températures doivent être réglées et connues avec précision. Cette difficulté a été tournée par Beaufile (1) par l'utilisation d'un montage à trois électrodes.

b) Montage à trois électrodes :

Le schéma de principe est représenté sur la figure 2. Sur trois électrodes, deux sont fixes, la troisième médiane vibre. Le système est donc constitué de deux condensateurs vibrants C_1 et C_2 respectivement chargés sous les tensions : $V_1 + V'_1 - V_0$ et $V_2 + V'_2 - V_0$, avec $V_1 = V_a - V_b$ et $V_2 = V_d - V_c$. V_a , V_b , V_c et V_d sont les potentiels de Volta des différentes faces, V_0 , V'_1 et V'_2 sont réglables extérieurement.

Le courant i passant dans la résistance R est égal à :

$$i = k_1(V_1 + V'_1 - V_0) - k_2(V_2 + V'_2 - V_0) \quad (1)$$

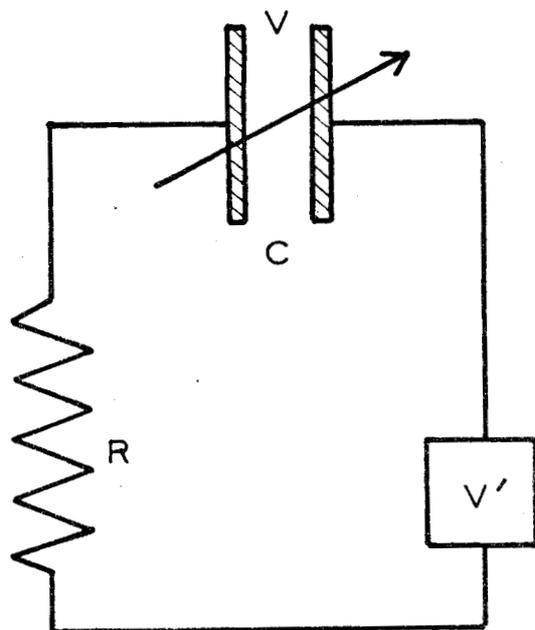


Fig: 1 Schéma de principe de la méthode de KELVIN.

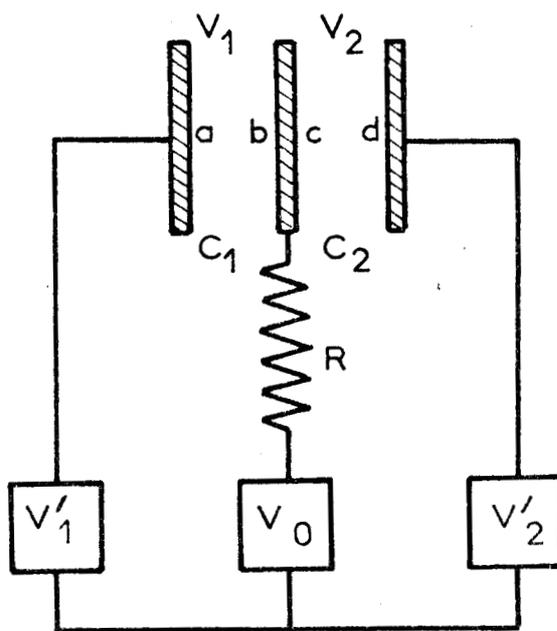


Fig: 2 Modification symétrique de la méthode de KELVIN.



Lorsque les capacités des deux condensateurs sont égales, on a $k_1 = k_2$ et, à courant nul,

$$V'_1 - V'_2 = V_2 - V_1 = V_d - V_c + V_b - V_a$$

Si les deux faces de l'électrode vibrante sont identiques et à la même température, leur potentiel est le même $V_b = V_c$. La différence $V'_1 - V'_2$ est alors égale à la différence de potentiel de Volta entre les deux électrodes fixes. Ce montage permet donc les mêmes mesures que la méthode de Kelvin, à condition qu'il soit symétrique et que l'électrode mobile soit suffisamment mince.

L'avantage de cette méthode est que l'électrode vibrante n'étant pas chauffée peut être isolée correctement, tandis que l'isolement des autres électrodes peut être moins bon, ce qui permet de les fixer sur des fours par exemple.

4° - Description de l'appareil :

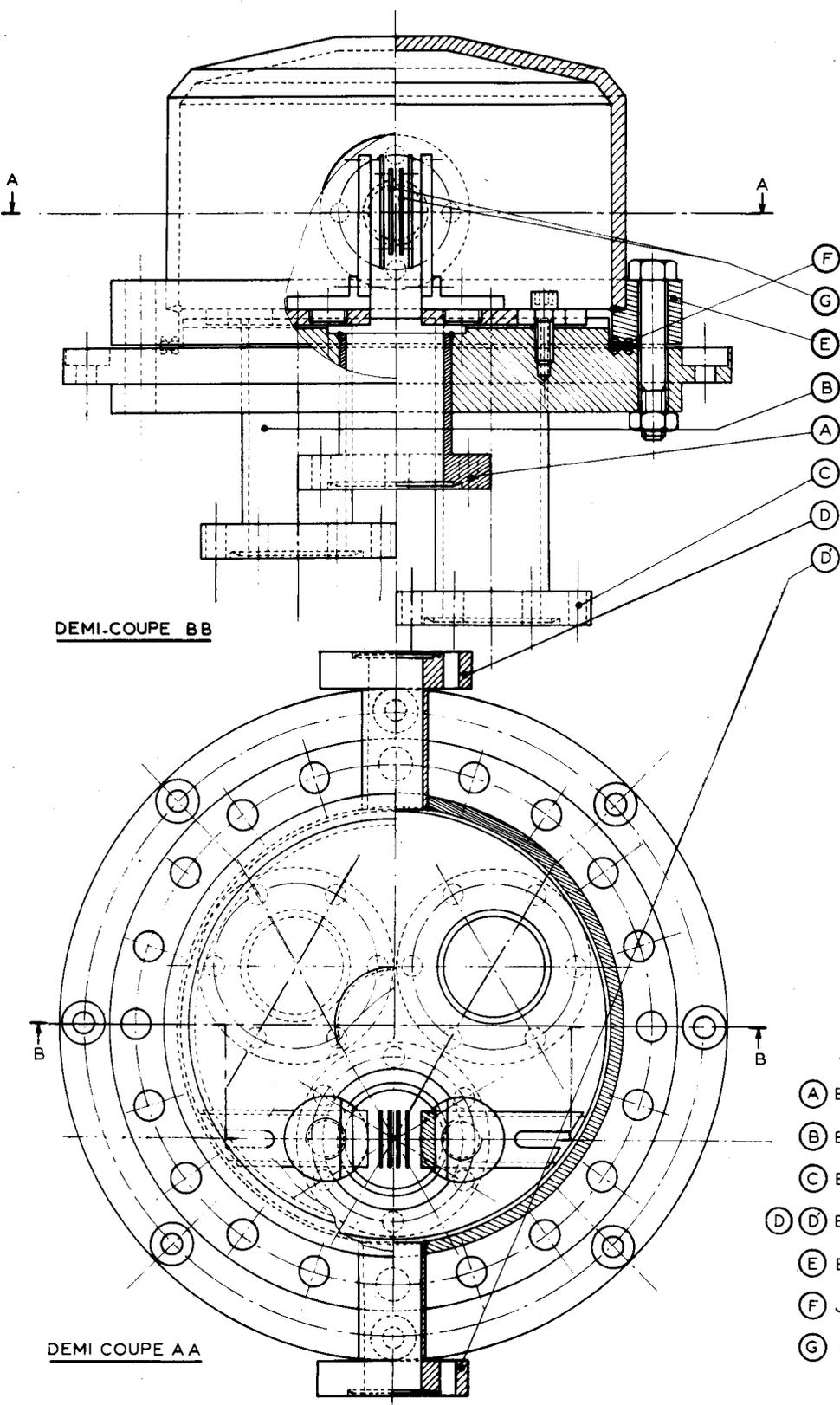
a) Cellule :

La cellule est en acier inoxydable, elle est constituée de deux parties : (fig. 3)

- Un plateau sous lequel sont soudées trois brides. La bride A reçoit le support de l'électrode vibrante. Sur la bride B sont soudés d'une part un passage céramique haut isolement pour le raccordement électrique de l'électrode vibrante, et d'autre part deux bagues en céramique à travers lesquelles passent les conducteurs chauffants des électrodes fixes, ainsi que les thermocouples. La troisième bride permet le raccordement au système de pompage.

- Un couvercle en forme de cloche muni de deux brides dont l'axe est parallèle au plan des faces des électrodes et situé à mi-hauteur. Ces brides permettent le passage des gaz lorsque les mesures sont effectuées à la pression atmosphérique ou le raccordement au système d'introduction des gaz pour les mesures en statique.

Sur la partie inférieure de la cloche est usinée une bride permettant la fixation sur le plateau. L'étanchéité est assurée par l'écrasement d'un joint en cuivre.



DEMI-COUPÉ BB

DEMI COUPÉ AA

POTENTIEL DE CONTACT
CELLULE DE MESURE

- (A) BRIDE SUPPORT D'ELECTRODE VIBRANTE
- (B) BRIDE RACCORDEMENT ELECTRIQUE
- (C) BRIDE RACCORDEMENT POMPAGE
- (D) BRIDE PASSAGE GAZ
- (E) BRIDE DE FIXATION
- (F) JOINT CUIVRE
- (G) ELECTRODES FIXES

Fig 3



b) Electrodes fixes :

La figure 4 représente le détail d'une électrode fixe. L'électrode est fixée sur un support en forme de L dont la partie horizontale coulisse dans une rainure usinée sur le plateau de la cellule ; une vis de serrage permet de caler l'électrode à la position choisie.

La partie verticale du L est isolée du pied par deux bagues de stéatite, elle supporte l'ensemble four-électrode. Un système permet la rotation autour d'un axe vertical.

L'ensemble four-électrode est constitué de deux plaques en acier inoxydable d'épaisseur 1 mm, reliées entre-elles par des tiges filetées fixées aux quatre coins. Les tiges sont soudées sur la face interne de l'une des plaques, la face externe est donc lisse, c'est sur cette face que l'on enroulera la feuille d'or ou que l'on fixera la plaque de graphite. Sur la face interne de cette plaque est usinée une petite rainure destinée à recevoir le thermocouple "Thermocoax" pour la mesure de la température.

L'autre plaque est fixée sur le support à l'aide de trois vis de réglage permettant son orientation afin d'obtenir un bon parallélisme entre les électrodes.

Le four est constitué par un enroulement de conducteur chauffant "Thermocoax", il est serré entre les deux plaques. Le raccordement électrique des électrodes fixes est réalisé par l'intermédiaire des gaines conductrices des conducteurs "Thermocoax".

c) Electrode vibrante :

Nous avons utilisé le support construit par Declerck (2). Le dessin est donné figure 5.

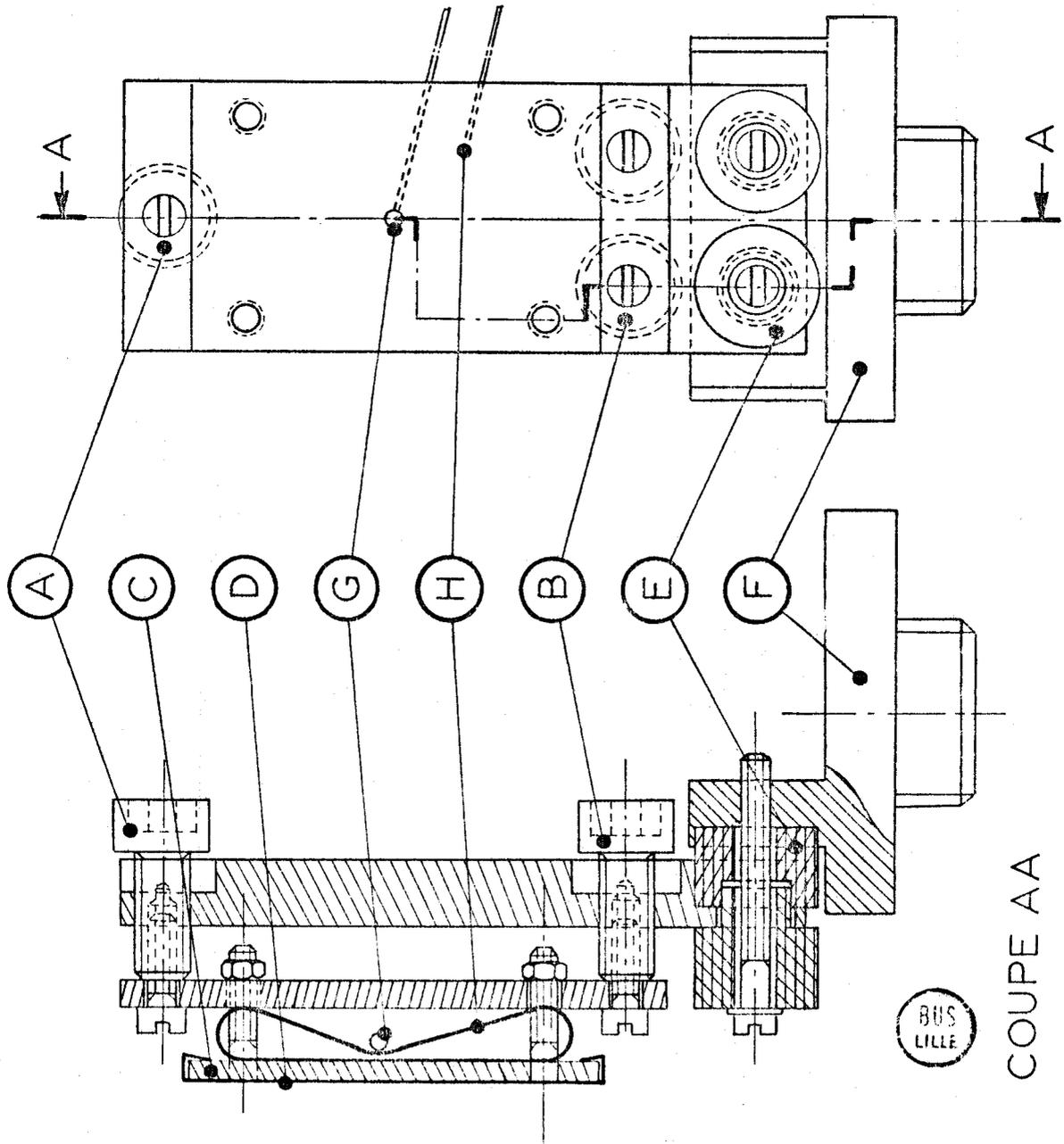
Le vibreur est un vibreur de haut-parleur transmettant les vibrations à une tige de laiton horizontale. Cette tige s'articule perpendiculairement à une autre tige fixée sur l'axe du support de l'électrode.

Un soufflet assure la mobilité de l'ensemble. Deux couteaux extérieurs empêchent l'écrasement du soufflet lorsque l'on travaille sous vide.

Le mouvement de vibration se transmet à l'électrode autour d'un point fixe situé à mi-distance entre l'axe du vibreur et l'électrode. Declerck (2) montre que l'écart au parallélisme de l'électrode est faible.

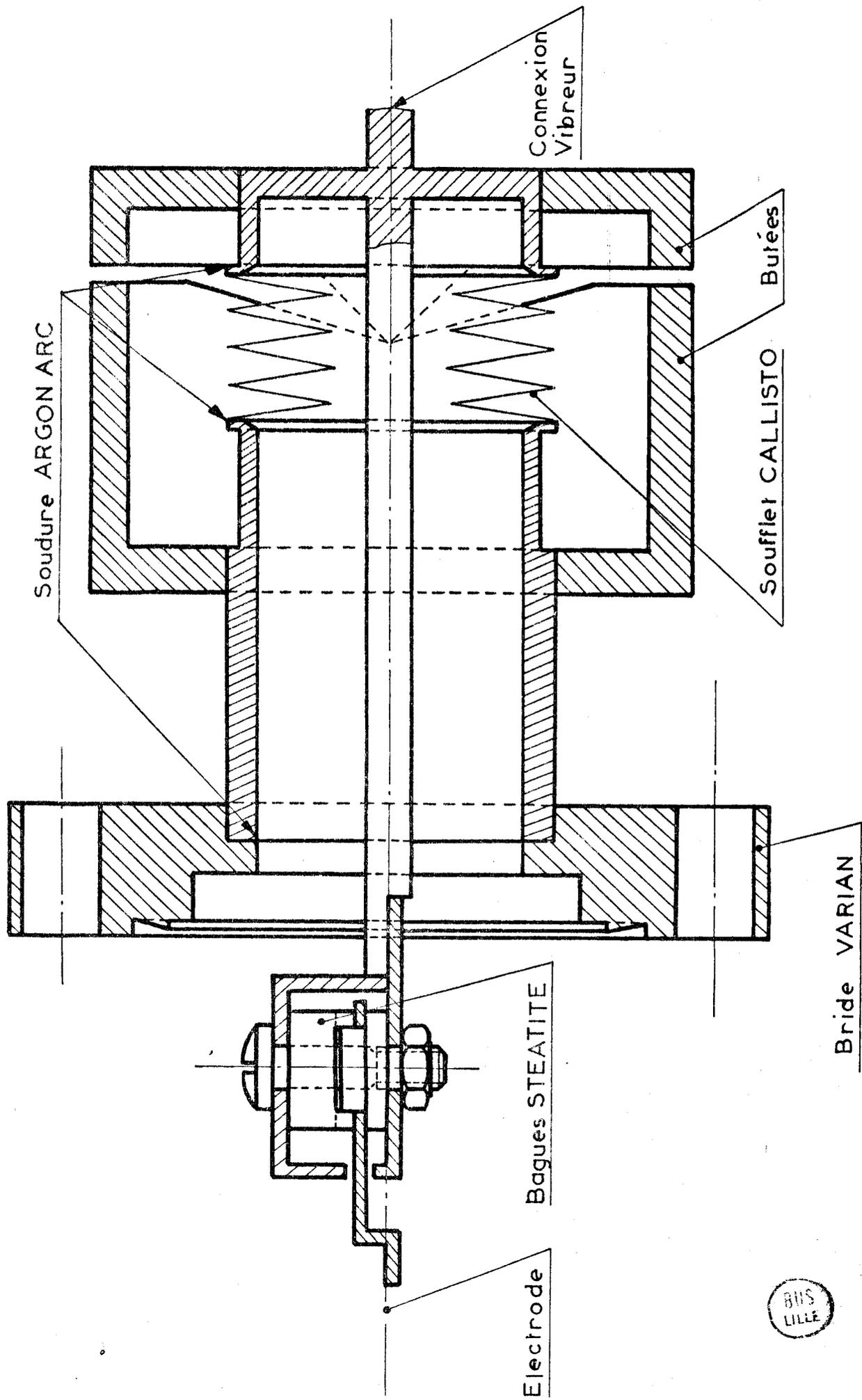
L'électrode proprement dite est fixée sur ce support, l'isolement est assuré par une bague en stéatite. Elle est constituée d'une feuille d'or, d'épaisseur 0,1 mm de dimensions 30 x 25 mm, dont deux côtés sont enroulés autour de fils en acier inoxydable de diamètre 1 mm ; ces fils assurent

FIG: 4



- (H) FOUR THERMOCOAX
- (G) THERMOCOUPLE
- (F) SUPPORT ELECTRODE
ORIENTABLE
- (E) BAGUES STEARITE
D'ISOLEMENT
- (D) FEUILLE D'OR
- (C) ELECTRODE
- (B) VIS POSITIONNEMENT
LATERAL
- (A) VIS POSITIONNEMENT
VERTICAL

ENSEMBLE ELECTRODE FIXE
COUPE AA
BUS LILLE



BIS LILLE

FIG:5

Echelle 2/1

la rigidité de la feuille d'or (figure 6).

Le système tenseur, en acier inoxydable, a la forme d'un U. Sur les branches sont soudées deux griffes et quatre pattes permettant de maintenir l'électrode dans la position choisie.

Le raccordement de l'électrode à la sortie haut isolement est assuré par le ruban d'or soudé sur la feuille d'or.

5° - Réglage de la symétrie :

Nous avons vu, dans le paragraphe 3 b), qu'une condition de validité de la mesure était $k_1 = k_2$. Beaufils (1) montre que cette condition peut se ramener à :

$$\frac{C_1}{e_1} = \frac{C_2}{e_2}$$

où C_1 et C_2 sont les capacités des deux condensateurs,
 e_1 et e_2 leurs épaisseurs.

Lorsque la condition est réalisée, le montage est dit symétrique.

Le principe du réglage de symétrie est d'annuler le courant alternatif délivré par chacun des condensateurs C_1 et C_2 . Reprenons le montage de la figure 2 et la condition donnée par l'équation (1) :

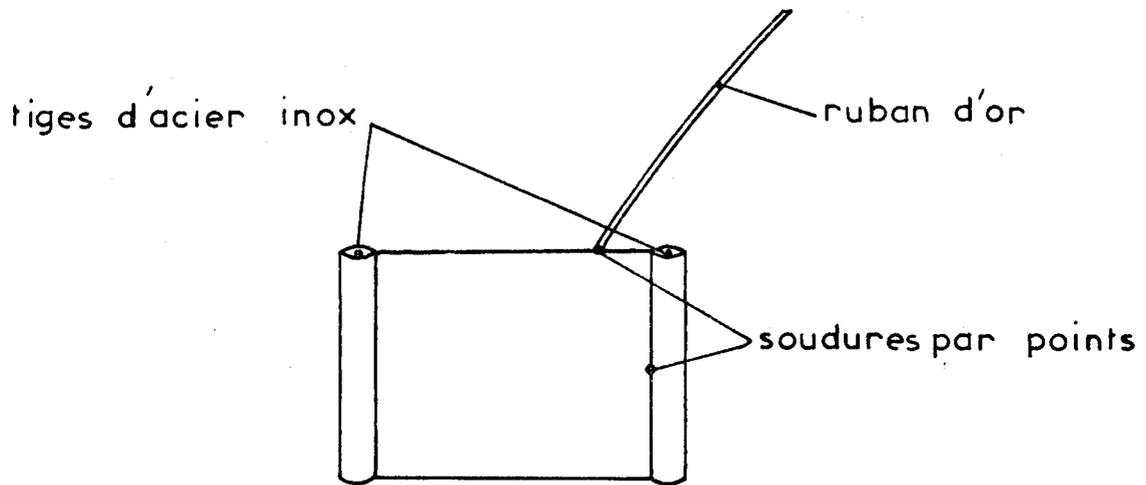
$$i = k_1(V_1 + V'_1 - V_0) - k_2(V_2 + V'_2 - V_0)$$

Pour plus de commodité, V'_2 a été choisie nulle. Cette équation peut être transformée en remplaçant les tensions V_1 et V_2 par les différences de potentiel entre faces :

$$i = k_1(V_a - V_b) + k_2(V_c - V_d) + k_1 V'_1 + (k_2 - k_1)V_0 \quad (2)$$

Les électrodes sont réglées de façon à ce que le courant soit nul quel que soit V_0 . Nous réalisons donc la condition $k_2 - k_1 = 0$, soit :

$$V_a - V_b + V_c - V_d + V'_1 = 0$$



Feuille d'or

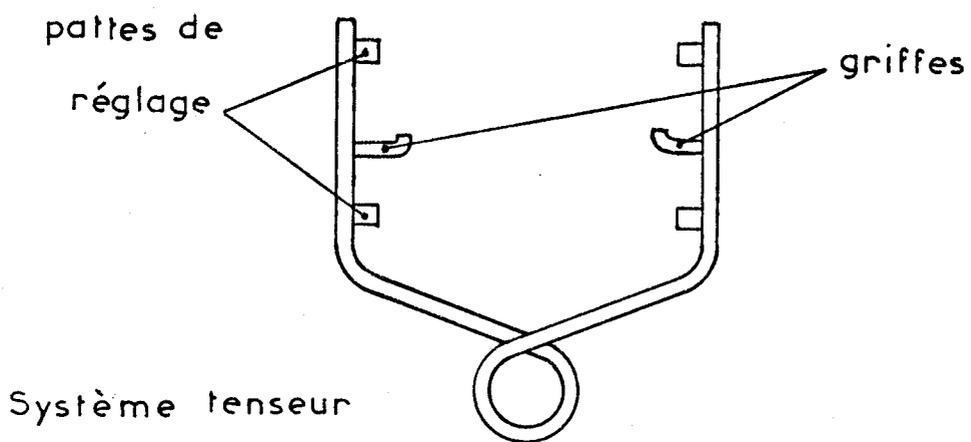


FIG:6 ELECTRODE VIBRANTE

Nous dérégions alors la symétrie par injection d'une tension continue dans l'alimentation du vibreur, $k_2 \neq k_1$, et réglons V_0 pour que les conditions $i = 0$ et $V_a - V_b + V_c - V_d + V_1' = 0$ soient encore vérifiées.

L'équation (2) devient :

$$i = (k_2 - k_1)(V_c - V_d + V_0) = 0$$

La valeur de V_0 est modifiée et le premier réglage $k_1 = k_2$ est recommencé. On donne alors à V_0 la valeur précédente, le réglage est terminé.

Ces réglages étant effectués, les termes du produit :

$(k_2 - k_1)(V_c - V_d + V_0)$ sont tous deux nuls. Pour fausser la mesure, il faudrait donc qu'au cours d'une expérience la symétrie des électrodes se dérègle et que la différence de potentiel entre les faces du condensateur C_2 varie. Ceci est peu probable.

Nous pouvons remarquer que les tensions extérieures V_1' et V_0 donnent les différences de potentiel entre les faces a et d pour V_1' , et c et d pour V_0 .

6° - Asservissement :

On dispose d'un asservissement qui réalise automatiquement $i = 0$ en ajustant V_1' . Nous avons utilisé le système d'asservissement décrit par Declerck (2), nous n'en donnerons donc que le principe.

L'asservissement consiste à engendrer une tension V_1' appliquée en opposition avec la tension à équilibrer. Si l'écart entre les tensions n'est pas nul, il y a dissymétrie électrique et un courant i est produit; ce courant traverse un démodulateur synchrone qui fournit une tension continue proportionnelle à i , cette tension est alors injectée dans la valeur V_1' .

Declerck (2) montre que l'erreur sur la mesure est toujours inférieure à 10 mV.

7° - Avantages du montage :

a) L'accessibilité des électrodes est améliorée, il suffit d'enlever le couvercle de la cellule pour effectuer les réglages nécessaires. En contre partie, il n'est plus possible de retoucher aux réglages lorsque la cellule est fermée. Ceci n'est pas gênant pour deux raisons :

- La première est que, lorsqu'on a déposé la poudre à étudier sur l'une des électrodes fixes, il faut prendre garde de ne

pas la heurter avec l'électrode vibrante, ce qui aurait pour conséquence d'une part de décoller le dépôt et d'autre part, de créer une dissymétrie de l'électrode mobile. Il est donc nécessaire de voir les électrodes quand on change le réglage.

- La source principale de dissymétrie provient du gauchissement de l'électrode vibrante. Ceci a été corrigé par l'utilisation des pattes de réglage. L'expérience montre que le réglage à 20°C, effectué après chauffage des électrodes à 400°C, reste valable ensuite pendant toute la durée des manipulations.

b) L'utilisation d'acier inoxydable au lieu d'inconel pour le système tenseur a éliminé la pollution de l'électrode mobile observée par Declerck.

c) La mesure de la température a été améliorée par le positionnement du thermocouple plus près de la surface de l'électrode. Cependant, étant donnée la mauvaise conductibilité thermique de l'acier inoxydable, un étalonnage a dû être effectué à l'aide d'un thermocouple soudé sur la face externe de l'électrode. La différence de température entre le centre de l'électrode et les bords n'excède pas 2°C à $T = 400^{\circ}\text{C}$.

II - MESURES GRAVIMETRIQUES D'ADSORPTION -

Les mesures sont effectuées sur une microbalance "SARTORIUS". La sensibilité est $\pm 1 \mu\text{g}$ sous courant gazeux, et $\pm 0,5 \mu\text{g}$ pour les mesures en statique, pour un échantillon de masse 100 mg.

Les deux nacelles sont identiques, elles sont en aluminium, les fils de suspension sont en cupron de diamètre 0,05 mm. L'échantillon est placé dans l'une des nacelles, la tare disposée dans l'autre nacelle est constituée de billes de verre et d'or en quantités choisies pour que le volume et la masse soient identiques à ceux de l'échantillon étudié.

Les opérations de chauffe et de refroidissement, ainsi que l'introduction des gaz sont effectuées symétriquement sur les deux tubes entourant les nacelles. Dans ces conditions, la balance est parfaitement symétrique, aucune correction de poussée d'Archimède, par exemple, n'est à effectuer.

III - CIRCUITS DE VIDE -

Deux types de circuits de vide ont été utilisés.

Le premier pour l'étude de l'électrode de référence est un circuit d'ultra vide $P < 5 \times 10^{-10}$ mm Hg. Le vide primaire obtenu à l'aide de pompes à sorption permet l'amorçage d'une pompe ionique. La mesure de pression est donnée par le courant d'ionisation de la pompe.

L'atmosphère résiduelle analysée à l'aide d'un spectromètre de masse est composée d'hydrogène, d'azote ou d'oxyde de carbone et de très peu d'eau. Les mesures effectuées ensuite sur l'oxyde de cobalt où les variations de masse et de potentiel devaient être suivies parallèlement nous ont amenés à utiliser un groupe de pompage moins performant $\sim 1 \times 10^{-5}$ mm Hg identique pour les deux montages. Il est en effet impossible de réaliser un vide poussé dans la balance (joints viton, rodages graissés). Ce circuit est classique : pompe primaire à palettes, pompe secondaire à diffusion d'huile, pièges refroidis à l'azote liquide.

Introduction des gaz - Mesure de la pression :

Les gaz purifiés sont introduits dans les enceintes par l'intermédiaire de microfuites "Edwards" ou "Hooke". Nous avons repris le système de mesure de la pression des gaz utilisé par Patigny (4). Il consiste à mesurer l'écrasement d'un soufflet en acier inoxydable à l'aide d'un comparateur. L'étalonnage du système est effectué par comparaison avec un manomètre à mercure.

IV - CIRCUITS GAZEUX -

Les circuits sont représentés sur la figure 7.

Le montage permet d'introduire, à l'aide d'injecteurs, un ou deux gaz dans un gaz vecteur qui est l'argon.

Le tableau I indique les puretés et les principales impuretés contenues dans les gaz utilisés. L'eau est éliminée par passage des gaz sur P_2O_5 et dans des pièges refroidis à $-80^\circ C$, les butènes et le butadiène ne sont pas purifiés.

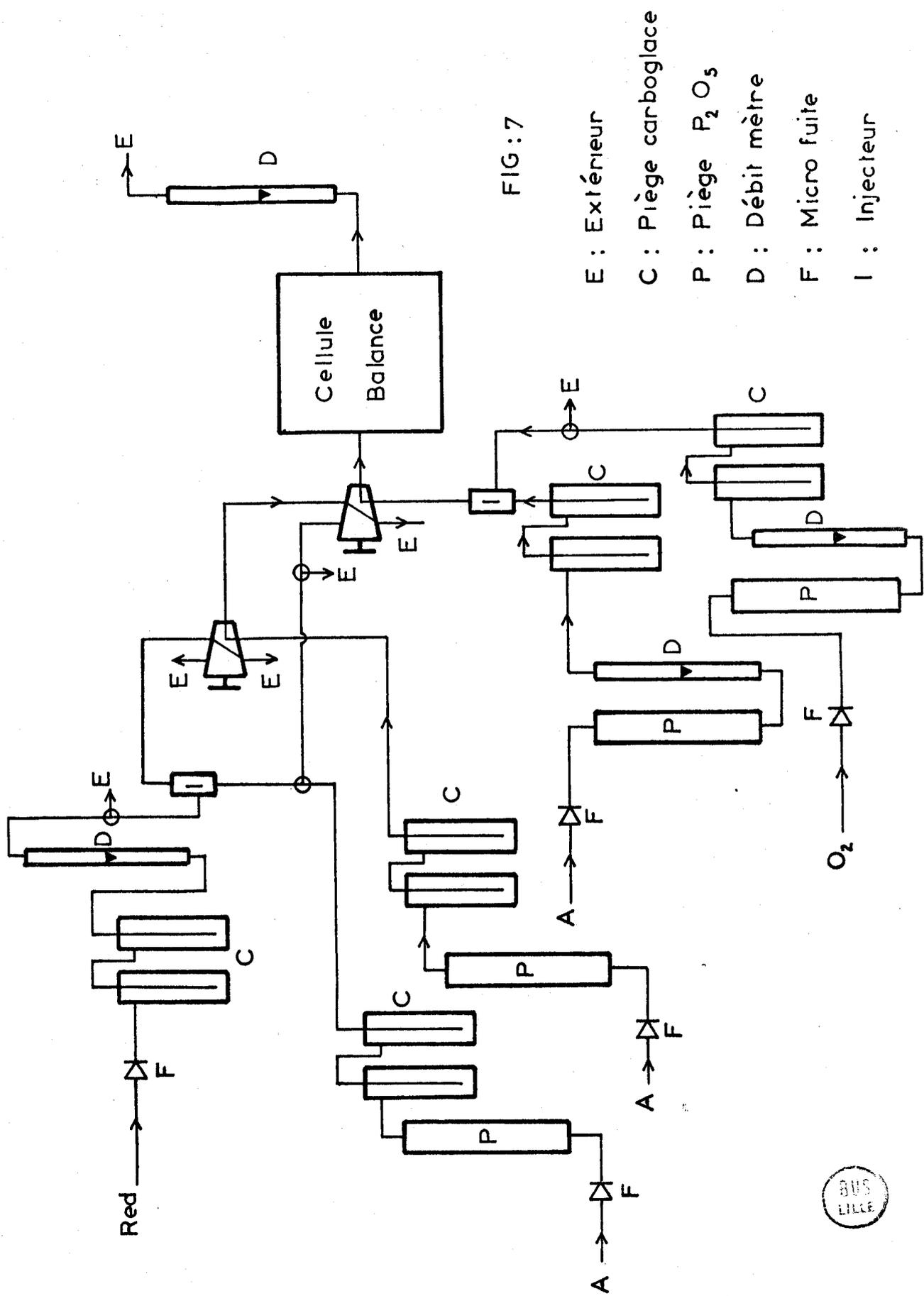


FIG: 7

- E : Extérieur
- C : Piège carboglace
- P : Piège P₂O₅
- D : Débit mètre
- F : Micro fuite
- I : Injecteur

T A B L E A U I

Gaz	Pureté	Impuretés principales en ppm			
Oxygène	99,995	A < 30	H ₂ O < 5		
Argon	99,995	N ₂ < 40	O ₂ < 5	H ₂ O < 5	
Hydrogène	99,995	N ₂ < 40	O ₂ < 5	H ₂ O < 5	
Ethylène	99,99	H ₂ O < 20	CH ₄ < 40	C ₂ H ₆ < 25	O ₂ < 5
Butènes	99	isomères < 1%			
Butadiène	99,5	butènes + dimère < 0,5%			
Méthane	99,995	O ₂ < 5	H ₂ O < 5	C ₂ H ₆ < 15	C _n H _m < 10



Les pressions partielles des gaz sont déterminées à partir des valeurs des débits. Ces débits sont mesurés à l'aide de rotamètres ou de débitmètres thermiques.

V - CONCLUSION -

Nous disposons d'un appareil permettant la mesure de la différence de potentiel de Volta entre deux solides avec une précision de ± 5 mV. L'enregistrement en continu permet la détection de variations de potentiel de 1 mV.

La mesure peut s'effectuer soit dans des conditions très propres d'ultra vide et sous faible pression gazeuse, soit sous courant d'un ou plusieurs gaz à la pression atmosphérique. Les températures des deux solides sont régulées séparément dans une gamme de température comprise entre 20 et 400°C. Nous pouvons donc, avec ce montage, étudier des phénomènes aussi différents que la chimisorption sur les métaux dans des conditions très propres, ou la variation du recouvrement de la surface des catalyseurs sous mélange réactionnel.

Le résultat de la mesure est une différence de potentiel entre deux solides, l'un étant le solide à étudier, l'autre constituant la référence. Avant d'appliquer cette technique à l'étude des catalyseurs, nous devons donc nous préoccuper du problème de l'électrode de référence, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

IERE PARTIE - CHAPITRE I

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

-=000Ω000=-

- (1) J.P. BEAUFILS
Thèse de Doctorat ès Sciences, Lille, 1964.
- (2) G. DECLERCK
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1968.
- (3) W.A. ZISMAN
Rev. Sci. Instr. 3, 367 (1932).
- (4) J. PATIGNY
Thèse de Doctorat de 3e cycle, Lille, 1971.

CHAPITRE II

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

ELECTRODE DE REFERENCE

--00000000--

I - CARACTERISATION D'UNE REFERENCE -

La technique de mesure consiste à maintenir l'état d'une électrode invariable pendant que l'autre varie. Ceci peut se réaliser de deux façons :

- Transport de l'électrode de référence :

La référence est maintenue dans un milieu de température et pression invariables, tandis que l'autre électrode subit séparément les traitements désirés. L'électrode de référence est ensuite amenée devant l'électrode de mesure ; cette méthode ne permet pas de suivre les variations de potentiel pendant les traitements.

- Montage à trois électrodes : (1)

Les trois électrodes sont positionnées et subissent les variations de pression et d'atmosphère, ce qui permet l'enregistrement en continu du potentiel. Les températures des deux électrodes fixes sont réglées séparément ; la nature de la référence, ainsi que sa température, sont choisies de telle sorte que les processus d'adsorption et de désorption soient extrêmement lents.

II - CHOIX DE L'ELECTRODE DE REFERENCE -

Les électrodes de référence les plus couramment utilisées sont :

- les métaux et principalement les métaux nobles,
- les oxydes SnO_2 , PbO_2 , $\text{SnO}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2\text{V}_2\text{O}_5$,
- les métaux enrobés dans le verre ou les résines.

Chacune de ces électrodes a un domaine d'emploi limité.

1° - Les métaux :

Les métaux offrent l'avantage de pouvoir subir des traitements à haute température. Par évaporation sous ultra-vide, ils peuvent être obtenus très purs avec une surface propre. Lorsque l'atmosphère est moins propre, la surface du métal est polluée et il n'est pas possible d'obtenir des valeurs du potentiel absolues ; les métaux sont néanmoins utilisés dans ces conditions pour des mesures comparatives, ceci est le cas sous atmosphère gazeuse.

Nous pouvons distinguer deux éventualités :

- Les gaz ne réagissent pas avec le métal, nous pouvons citer l'utilisation de l'argent sous mélange azote hydrogène à 420°C (2), d'or sous oxygène à 20°C (3) (4), sous hydrogène (5) et oxyde de carbone (6).
- Les gaz réagissent avec le métal : des mesures sont également possibles lorsque le composé de surface formé est stable ; c'est le cas pour le platine (7) (8) et l'or (9) (10) (11) (12) stabilisés à 400°C sous oxygène qui peuvent être utilisés comme référence sous oxygène à température inférieure à 400°C et à basse température sous vide.

2° - Les oxydes excepté le verre :

Les oxydes sont moins couramment utilisés que les métaux. Etant donné leur grande réactivité, ils ne sont utilisés qu'à basse température (77 à 300°K).

3° - Les métaux enrobés dans le verre ou les résines :

L'électrode la plus couramment utilisée est le molybdène enrobé dans le verre ; elle offre une gamme d'utilisation beaucoup plus large que les métaux, elle est stable notamment sous mélange hydrocarbure-air à 300°C (13) (14).

Les métaux enrobés dans les résines sont de très bonnes références à température inférieure à 200°C ; leur principale qualité est leur faible capacité d'adsorption de molécules polaires comme la vapeur d'eau (15) (16) (17).

4° - Le graphite :

Il y a, à notre connaissance, dans la littérature, peu d'exemples d'utilisation du graphite comme référence. Nous pouvons citer son emploi sous oxygène à température inférieure à 300°C (1).

III - SYSTEMES D'ELECTRODES -

Nous nous sommes limités à l'étude de l'or et du graphite, bien que les électrodes les plus stables dans les conditions des réactions catalytiques d'oxydation des hydrocarbures soient les métaux enrobés dans le verre et les résines. En effet, les électrodes nécessitant l'emploi du verre sont difficilement utilisables dans notre cellule entièrement métallique, et les métaux enrobés dans les résines présentent l'inconvénient de travailler à température inférieure à 200°C.

L'or se présente sous forme de feuilles laminées d'épaisseur 0,05 et 0,1 mm, de pureté 99,99%. Avant utilisation, les feuilles subissent un lavage à HCl 6N, puis HNO₃ 6N à ébullition, afin d'éliminer les petites inclusions métalliques qui pourraient apparaître lors du laminage.

Le graphite (qualité Ellor 12) provient de "Carbone Lorraine" sous forme de plaque d'épaisseur 3 mm ; le décapage de la surface se fait à l'aide d'une lame de verre.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

1° - Signe des électrodes :

Dans ce qui suit, E₁ indique l'électrode négative et E₂ l'électrode positive, T₁ et T₂ les températures respectives de E₁ et E₂.

2° - Traitement de standardisation des électrodes :

Avant toute mesure, les électrodes subissent les traitements alternés vide ou argon, puis hydrogène, vide ou argon, puis oxygène à 400°C pour l'or et 300°C pour le graphite. Après ces traitements, les différences de potentiel

entre or et graphite sont parfaitement reproductibles et entre échantillons du même constituant maintenus à la même température sont toujours voisines de 0, quelle que soit l'atmosphère.

3° - Etude du système or-or :

a) Résultats expérimentaux :

Sous courant gazeux, lorsque nous maintenons l'une des électrodes à 200°C et faisons varier la température de l'autre électrode de 20 à 400°C, la différence de potentiel est toujours comprise entre -20 et +20 mV sous oxygène, -10 et +10 mV sous argon.

Les enregistrements, obtenus lors des changements d'atmosphère vide oxygène, argon oxygène et argon hydrogène, sont représentés sur les figures 8, 9 et 10.

Figure 8 : Vide oxygène

Courbe A	$T_1 = 200^\circ\text{C}$	$T_2 = 20^\circ\text{C}$	$P_{O_2} = 19 \text{ mm Hg}$
B	$T_1 = 300^\circ\text{C}$	$T_2 = 20^\circ\text{C}$	$P_{O_2} = 30 \text{ mm Hg}$
C	$T_1 = 300^\circ\text{C}$	$T_2 = 20^\circ\text{C}$	$P_{O_2} = 7 \text{ mm Hg}$
D	$T_1 = 300^\circ\text{C}$	$T_2 = 200^\circ\text{C}$	$P_{O_2} = 30 \text{ mm Hg}$
E	$T_1 = 100^\circ\text{C}$	$T_2 = 20^\circ\text{C}$	$P_{O_2} = 7 \text{ mm Hg}$

Figure 9 : Argon oxygène $P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$

Courbe A	$T_1 = 200^\circ\text{C}$	$T_2 = 100^\circ\text{C}$
B	$T_1 = 300^\circ\text{C}$	$T_2 = 200^\circ\text{C}$

Figure 10 : Argon hydrogène P_{H_2} dans l'argon 0,18 atm.

Courbe C	$T_1 = 120^\circ\text{C}$	$T_2 = 30^\circ\text{C}$
----------	---------------------------	--------------------------

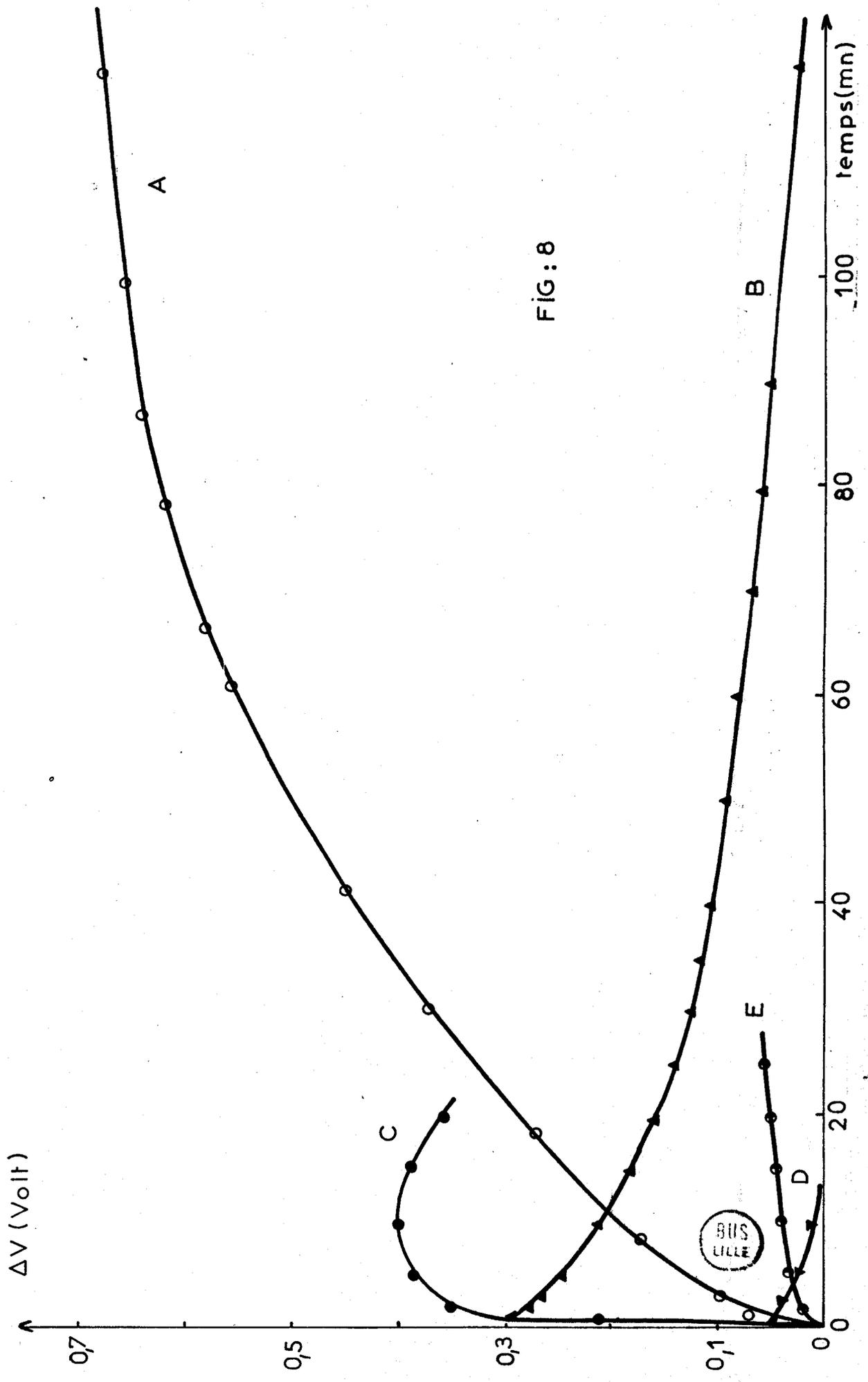


FIG: 8

ΔV (VOLT)

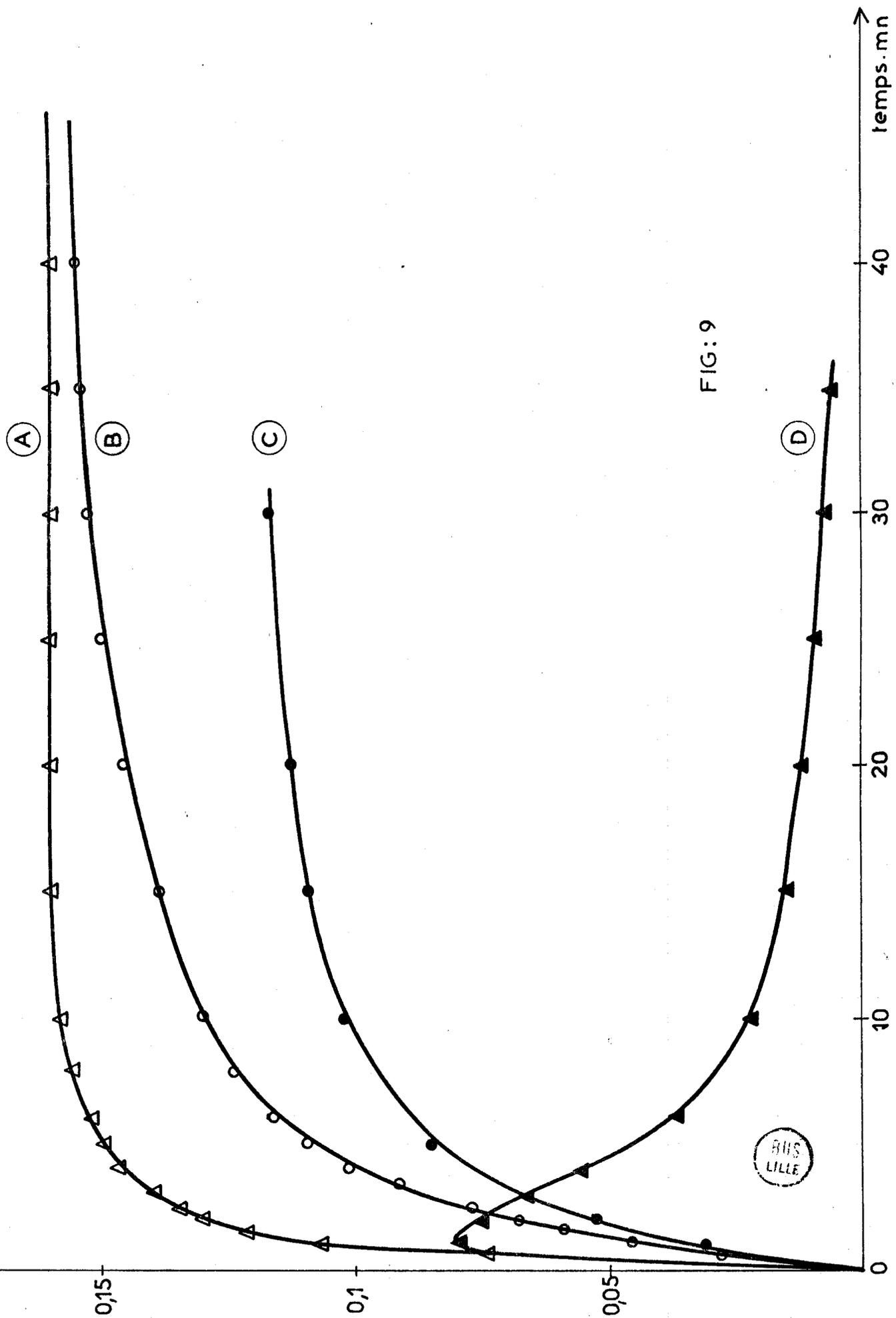


FIG: 9

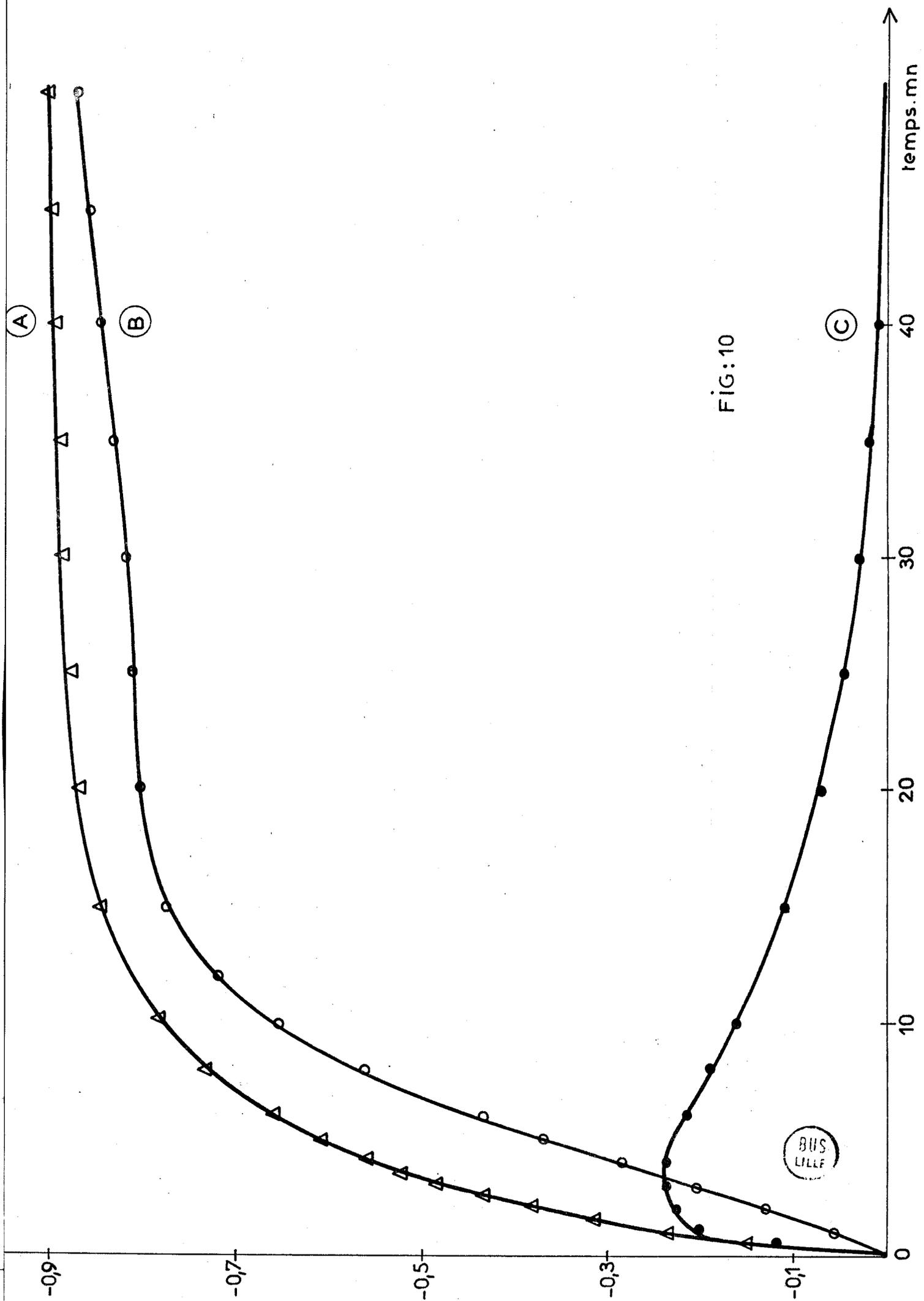


FIG:10

Au cours des expériences vide-oxygène, on observe un réchauffement de l'électrode froide dû au transfert de chaleur par l'oxygène ; pour l'enregistrement A (figure 8), la température a varié de 20 à 40°C, pour B, T_2 atteint 80°C au temps $t = 2$ min. et 150°C en fin d'expérience, pour C, la pression d'oxygène est plus faible, T_2 atteint 80°C ; lorsque l'on évacue l'oxygène, partant du palier A (figure 8), le potentiel décroît lentement et il faut chauffer à 400°C pendant 15 heures, sous vide, pour retrouver un ΔV nul.

Avec les oléfines, les enregistrements ne sont pas reproductibles, nous obtenons un pic semblable à celui obtenu avec l'hydrogène, mais d'amplitude beaucoup plus faible : 10 mV pour l'éthylène, 40 mV pour le butène.

b) Interprétation des résultats et discussion :

Les résultats obtenus lors du passage vide-oxygène (figure 8) montrent que l'or chimisorbe l'oxygène :

- la chimisorption s'accompagne d'une variation du potentiel négative,
- la vitesse de variation du potentiel est activée,
- la différence de potentiel nulle à la fin de l'expérience B (figure 8) montre que le potentiel de surface de l'or, recouvert d'oxygène, est le même à 150 et 300°C.

Pour la courbe A (figure 8), il n'apparaît pas de maximum, nous pouvons faire l'hypothèse que la vitesse d'adsorption de l'oxygène à 40°C est faible et que cette courbe ne montre que l'évolution du potentiel de l'électrode chaude, la variation de potentiel à 200°C est donc supérieure à 0,7 V ; l'exploitation cinétique de cette courbe est difficile, car la contribution de l'électrode froide, même si elle est faible, n'est certainement pas négligeable.

L'adsorption de l'oxygène sur l'or à haute température est un sujet qui a été longtemps controversé ; actuellement, à part quelques articles (18) (19) dans lesquels l'adsorption de l'oxygène est attribuée aux impuretés contenues dans l'or, la grande majorité des auteurs ont observé cette adsorption ; nous pouvons citer comme exemple : des mesures d'adsorption chromatographique (20), volumétrique (21) (22), des mesures de chaleur d'adsorption (23) (24), de résistance de film (25), de potentiel de surface (26) (27) (28) ; tous ces auteurs trouvent que l'adsorption est extrêmement lente à 20°C. Nos

résultats sont en accord avec ces auteurs ; quelques divergences apparaissent cependant sur la dépendance de l'adsorption avec la température et sur la valeur maximale de la différence de potentiel. En effet, les valeurs des différences de potentiel données dans la littérature sont très variables : elles dépendent des conditions opératoires : dégazage de l'or, température, pression et temps de contact avec l'oxygène ; le tableau II résume quelques valeurs expérimentales à haute température, ainsi que les références. Dans les trois dernières références, l'adsorption d'oxygène a été effectuée sur une surface d'or préalablement chauffée dans l'hydrogène et dégazée sous vide. Notre valeur expérimentale de 0,7 V est proche de ces résultats ; aux températures comprises entre 150 et 400°C, nous trouvons que la variation de potentiel est la même, ce qui est en contradiction avec les travaux de Sazonova et Keier (27) ; ces auteurs trouvent que ΔV dépend linéairement de la température, nulle à 20°C, elle atteint 0,75 V à 500°C et 0,90 V au maximum. Il est probable qu'aux basses températures, il s'agit de pseudo équilibres dus à la très faible vitesse d'adsorption. En effet, aux températures inférieures à 150°C, nous observons une variation très lente du potentiel et il n'est pas possible d'affirmer si le potentiel limite est le même ou non qu'à température plus élevée. On constate toutefois que le composé de surface formé à 400°C est très stable lorsque la température décroît et qu'on peut donc utiliser cette électrode sous oxygène à toutes températures.

T A B L E A U II

ΔV	T°C	P _{O₂}	Temps de contact	Référence
0,5-0,6 V	350	-	-	11
0,4-0,5 V	150 - 200	10 ⁻² à 1 mm Hg	-	26
0,75 V	500	4 mm Hg	1h30 à 2h	27
0,7 V	380	1 à 3 mm Hg	-	28

L'argon contient une pression partielle d'oxygène de 1×10^{-3} torr, il désorbe une partie seulement de l'oxygène adsorbé sur l'or, l'amplitude de la variation est de 120 mV au moins (courbe C, figure 9) ; ce phénomène de désorption a également été observé par Wortman et Canady (25) par mesure de résistance de film ; l'or n'est donc pas une bonne référence dans les expériences nécessitant les changements d'atmosphère gaz inerte-oxygène.

L'hydrogène et les oléfines produisent une variation de potentiel de l'or oxydé positive (figure 10) ; les effets sur les deux électrodes ne peuvent pas être séparés, cependant la différence de potentiel nulle sous hydrogène et oléfines nous permet d'affirmer que l'état de l'or réduit est le même à 30°C et 120°C.

4° - Etude du système or-graphite :

$$E_1 = \text{or} \qquad E_2 = \text{graphite}$$

L'étude sous ultra-vide du graphite n'a pas été entreprise, notre appareillage ne permettant pas le dégazage à 1000°C nécessaire à l'obtention d'une surface propre (30). Le but du travail étant de trouver une électrode de référence stable dans un certain nombre de domaines, nous avons donc utilisé le même système de pompage ($p \sim 1 \times 10^{-5}$ mm Hg) que celui destiné aux mesures sur l'oxyde de cobalt.

a) Résultats expérimentaux :

Sur le tableau III sont reportées les valeurs des différences de potentiel entre or et graphite sous différentes atmosphères et à température variable. Les figures 9, 10 et 11 montrent les variations de potentiel obtenues lors des changements d'atmosphère gaz inerte oxygène, hydrogène ou oléfines.

Figure 9 : Argon-oxygène $P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$

Courbe A	$T_{\text{or}} = 300^\circ\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 250^\circ\text{C}$
Courbe B	$T_{\text{or}} = 200^\circ\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 250^\circ\text{C}$

Figure 10 : Argon-hydrogène P_{H_2} dans l'argon = 0,18 atm.

Courbe A	$T_{\text{or}} = 120^\circ\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 30^\circ\text{C}$
	$T_{\text{or}} = 30^\circ\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 120^\circ\text{C}$

Figure 11 : Argon-oléfine

Ethylène	Courbe A	$T_{\text{or}} = 30^\circ\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 120^\circ\text{C}$
	Courbe B	$T_{\text{or}} = 120^\circ\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 30^\circ\text{C}$

T A B L E A U III

T_{or} °C	$T_{graphite}$ °C	Gaz	ΔV volt
400	300	Vide 1×10^{-5} mm Hg	0,115
400	300	O ₂	1
200	300	O ₂	1
200	40	O ₂	0,96
400	300	Argon	0,85
200	300	Argon	0,85
200	40	Argon	0,82
120	30	H ₂	- 0,065 V
30	120	H ₂	- 0,010 V
30	120	Ethylène	0,270 V
120	30	Ethylène	0,280 V
20	20	Isobutène	0,200 V
120	30	Butadiène	- 0,070 V
20	20	Butadiène	0,250 V
120	30	Butène 1	0,120 V

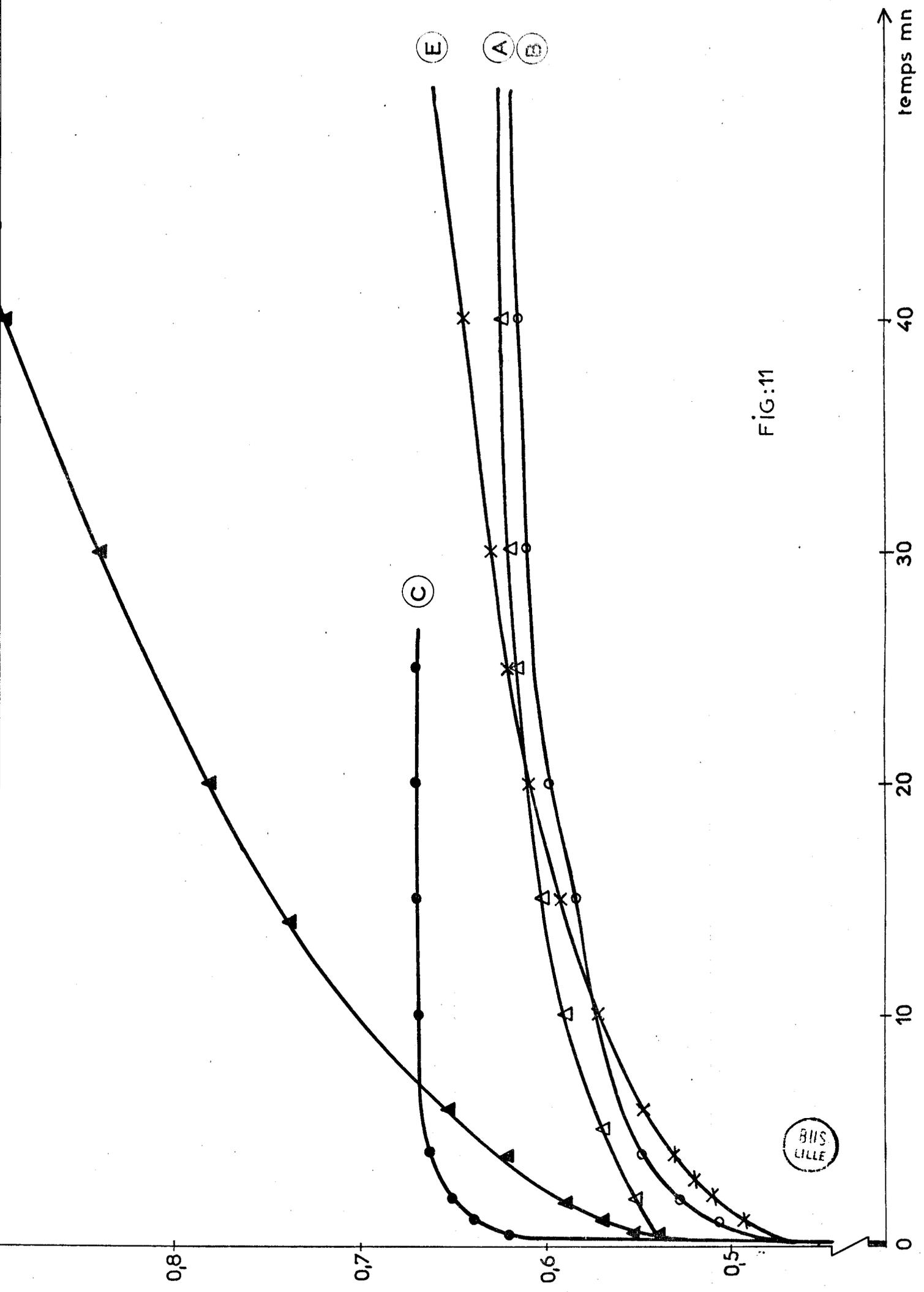


FIG:11

BIIS
LILLE

Butadiène	Courbe D	$T_{or} = 120^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 30^{\circ}\text{C}$
	Courbe E	$T_{or} = 20^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 20^{\circ}\text{C}$
Isobutène	Courbe C	$T_{or} = 20^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{graphite}} = 20^{\circ}\text{C}$

Des mesures gravimétriques d'adsorption ont été effectuées dans les mêmes conditions sur un échantillon obtenu en grattant la surface d'une plaque de graphite à l'aide d'une lame de verre. Sous oxygène, la masse du graphite reste constante jusqu'à 300°C , aux températures plus élevées, nous observons une perte de masse due à la gazéification. Les adsorptions d'oléfines sont totalement réversibles (limite de détection 1×10^{16} molécules/m²) et dépendent de la température, aucune adsorption n'apparaît à température supérieure à 190°C .

b) Interprétation des résultats :

α) Oxygène : Les résultats obtenus montrent que le graphite est une bonne référence sous oxygène et sous argon ; en effet, son potentiel ne varie que de 40 mV sous oxygène et 30 mV sous argon quand sa température passe de 300 à 20°C .

Lors des passages vide oxygène et argon-oxygène, la variation de potentiel du graphite est nulle ou très faible : trois faits nous permettent de l'affirmer :

- Les cinétiques A et B de la figure 9 sont inchangées quand la température du graphite passe de 150 à 250°C .
- Sur les enregistrements de la figure 9, représentant les variations du potentiel de surface de l'or à 200°C lors du passage argon-oxygène, l'écart entre la courbe B (référence graphite) et la courbe C (référence or à 100°C) n'est que de 35 mV au maximum, cette différence peut très bien s'expliquer par l'adsorption lente d'oxygène sur l'or à 100°C .
- La variation de potentiel observée lors de la mise sous vide est de 0,885 V. Cette valeur est très proche de la différence de potentiel entre or oxydé et or réduit déterminée par Kulkova et coll. (28) à l'aide d'une électrode de référence en molybdène enrobé dans le verre.

Le graphite est donc une bonne électrode de référence pour toutes les mesures nécessitant le changement d'atmosphère vide oxygène. Ce résultat est en accord avec la littérature ; en effet, nous savons que le graphite chimisorbe irréversiblement l'oxygène, même à basse température, que cet oxygène se désorbe sous forme de CO et CO₂ à température supérieure à 400°C (29) (30) (31) et qu'il faut chauffer à 1000°C sous vide pendant plusieurs heures pour restituer la surface du graphite. Le vide et l'argon à 300°C n'ont certainement aucun effet sur le graphite oxydé. En outre, l'adsorption d'oxygène ne s'accompagne pas d'une grande variation du potentiel de surface ; Taft et Apker (32) utilisant la méthode de l'émission photoélectrique trouvent que le travail d'extraction électronique du graphite dégazé à 2000°C n'est pas altéré par introduction d'air à la pression de 1×10^{-3} torr ; Gabelle, Coulon et Bonnetain (31), par la technique de la diode à filaments croisés, trouvent une variation de - 0,15 V à la pression de 10^{-4} mm Hg et aux pressions plus élevées Kiselev et coll. (33) obtiennent une variation du potentiel du graphite fraîchement broyé et dégazé à 650°C sous vide de -60 mV à 20°C lors de l'adsorption d'oxygène.

β) Hydrogène et oléfines : La différence de potentiel entre or et graphite sous hydrogène (courbes A et B, figure 10) et sous éthylène (courbes A et B, figure 11) ne dépend pas des températures respectives des deux électrodes.

La variation de potentiel à 120°C entre oxygène et hydrogène est égale à +0,915 V, valeur identique à celle observée entre oxygène et vide, la contribution du graphite est donc nulle.

Les mesures d'adsorption d'hydrogène confirment ce fait : en effet, l'adsorption d'hydrogène sur le graphite dégazé est irréversible (33) (34), la quantité adsorbée est la même à 20 et 280°C et l'adsorption préalable d'hydrogène diminue d'autant la quantité d'oxygène adsorbée. L'hydrogène et l'oxygène s'adsorbent donc sur les mêmes sites, l'oxygène chimisorbé est d'ailleurs un poison pour la réaction ortho-para hydrogène sur graphite (35).

Nos résultats obtenus avec les oléfines (tableau III) montrent que la différence de potentiel entre or et graphite est comprise entre 0,12 et 0,28 V, sauf pour le butadiène à 110°C. Nous savons que l'or est un catalyseur d'oxydation des oléfines (36), que les oléfines ne s'adsorbent pas sur l'or dégazé (27), mais sur l'or oxydé (37), la variation de potentiel observée correspond donc à la réduction de l'or.

Nos mesures d'adsorption gravimétriques ont d'autre part montré que l'adsorption des oléfines sur le graphite oxydé est totalement réversible, le potentiel du système or-graphite sous oléfine, après purge à l'argon, reste pratiquement constant, l'adsorption réversible ne donne aucune contribution importante au potentiel.

Le graphite est donc une bonne référence dans ces conditions.

Le variation de potentiel observée entre or oxydé et or réduit est due à deux effets :

- la réduction de la couche d'oxygène chimisorbé (0,9 V),
- la contribution au potentiel du moment dipolaire du complexe de surface formé.

5° - Electrode mobile :

Dans ce travail, nous avons fait l'hypothèse que l'électrode centrale mobile n'intervenait pas dans la mesure du potentiel ; la faible épaisseur, 0,1 mm, permet d'affirmer que les deux faces de l'électrode sont à la même température ; nos résultats obtenus sur l'or montrent que les phénomènes d'adsorption sont relativement peu activés et parfaitement reproductibles, les deux faces de l'électrode mobile réagissent donc de la même façon et leurs potentiels respectifs sont toujours égaux.

V - CONCLUSION -

Nous avons étudié dans ce chapitre les conditions dans lesquelles l'or et le graphite pouvaient être utilisés comme électrodes de référence.

Sous oxygène et gaz inerte, les deux électrodes sont bonnes, mais lors des changements d'atmosphère gaz inerte-oxygène, seul le graphite oxydé est satisfaisant.

Sous hydrogène et oléfines, l'or oxydé présente une grande variation de son potentiel de surface, correspondant à la réduction de l'oxygène adsorbé, ce qui rend son emploi difficile. Le graphite oxydé, par contre, apparaît comme une bonne référence, la couche d'oxygène recouvrant la surface bloque tous les

sites d'adsorption irréversible d'hydrogène et d'oléfines. L'adsorption des oléfines observée par gravimétrie ne donne pas de contribution importante au potentiel.

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

--000Ω000--

- (1) J.P. BEAUFILS, J.E. GERMAIN et B. GRAS
J. Chim. Phys. 62, 1390 (1965).
- (2) R.F. LAVRETOVICH, M.T. RUSOV et Yu. N. ATTYUKH
Kin. Katal. 7, 254 (1966).
- (3) C.T. KIRK et E.E. HUBER Jr.
Surf. Sci. 9, 217 (1968).
- (4) T.A. DELCHAR
Surf. Sci. 27, 11 (1971).
- (5) G.M. KOZUB, M.T. RUSOV et L.F. ANTONYUK
Kin. Katal. 12, 402 (1971).
- (6) G.M. KOZUB, M.T. RUSOV et V.M. VLASENKO
Kin. Katal. 6, 244 (1965).
- (7) J. DEREN, B. RUSSER, J. NOWOTNY, G. ROG et J. SLOCZYNSKI
Surf. Sci. 34, 124 (1974).
- (8) H.H. UHLIG
J. Appl. Phys. 22, 1399 (1951).
- (9) R.L. WELLS et T. FORT Jr.
Surf. Sci. 33, 172 (1972).
- (10) E.N. FIGUROVSKAYA, V.F. KISELEV et F.F. VOL'KENSTEIN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 161, 1142 (1965).

- (11) E. Kh. ENIKEEV et A.V. KRYLOVA
Kin. Katal. 3, 139 (1962).
- (12) S. BOURASSEAU, J.R. MARTIN, F. JUILLET et S.J. TEICHNER
J. Chim. Phys. 70, 1467 (1973).
- (13) L. Ya. MARGOLIS, A.V. KRYLOVA et E.S. ALEXANDROVA
Kin. Katal. 7, 69 (1966).
- (14) L.E. DERLYUKOVA et A.V. KRYLOVA
Kin. Katal. 7, 1045 (1966).
- (15) K. BEWIG et W.A. ZISMAN
U.S. Naval R.L. Report 5383, (1959).
- (16) E.N. FIGUROVSKAYA
Kin. Katal. 10, 453 (1969).
- (17) D. TARINA, E. WEISSMANN et D. BARB
J. Catalysis 11, 348 (1968).
- (18) D. CLARK, T. DICKINSON et W.N. MAIR
J. Phys. Chem. 65, 1470 (1961).
- (19) R.C. PLUMB et N. THAKKAR
J. Phys. Chem. 69, 439 (1965).
- (20) W.R. Mc DONALD et K.E. HAYES
J. Catalysis 18, 115 (1970).
- (21) P.C. RICHARDSON et D.R. ROSSINGTON
J. Catalysis 20, 420 (1971).
- (22) N.V. KULKOVA et L.L. LEVCHENKO
Kin. Katal. 6, 765 (1965).
- (23) N.N. DOBROVOL'SKY et V.E. OSTROVSKY
Kin. Katal. 12, 1495 (1971).
- (24) N.N. DOBROVL'SKY, V.E. OSTROVSKY, A.M. RUBASHOV et M.I. TEMKIN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 183, 1120 (1968).
- (25) J.J. WORTMAN et K.S. CANADY
Appl. Phys. Lett. 9, 75 (1966).
- (26) L.A. RUDNITSKY, N.N. KULKOVA et M.I. TEMKIN
Kin. Katal. 5, 179 (1964).

- (27) I.S. SAZONOVA et N.P. KEIER
Kin. Katal. 6, 448 (1965).
- (28) LI. SHAKHOVSKAYA, L.A. RUDNITSKY et N.V. KULKOVA
Kin. Katal. 11, 998 (1970).
- (29) R.C. BANSAL, F.J. VASTOLA et P.L. WALKER Jr.
J. Colloïd Int. Sci. 32, 187 (1970).
- (30) S.S. BARTON et B.H. HARRISON
J. Chem. Soc. Far. Trans. 69, 1039 (1973).
- (31) P. GADELLE, M. COULON et L. BONNETAIN
C.R. Acad. Sc. Paris 273 C, 1133 (1971).
- (32) E. TAFT et L. APKER
Phys. Rev. 99, 1831 (1955).
- (33) G.B. DEMIDOVITCH, V.F. KISELEV, N.N. LEJNEV et O.V. NIKITINA
J. Chim. Phys. 65, 1072 (1968).
- (34) O.V. NIKITINA, R. BRANTS et V.F. KISELEV
Zh. fiz. Khim. 42, 491 (1968).
- (35) S.H. INAMI et H. WISE
J. Catalysis 26, 92 (1972).
- (36) N.W. CANT et W.K. HALL
J. Phys. Chem. 75, 2914 (1971).
- (37) N. ENDOW, B.J. WOOD et H. WISE
J. Catalysis 15, 316 (1969).

DEUXIEME PARTIE



ETUDE DE L'OXYDE DE COBALT

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

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Les spectres d'activité des métaux de la première famille des éléments de transition dans les réactions d'oxydation catalytique, sont pratiquement semblables, quel que soit le réactif à oxyder : hydrocarbure, hydrogène, ou oxyde de carbone (1-4). L'oxyde de cobalt est dans tous les cas le plus actif. Les travaux de Boreskov et coll. (2) montrent en outre, que le spectre obtenu pour la réaction d'échange isotopique de l'oxygène sur ces oxydes, est tout à fait similaire aux spectres d'activité précédemment cités. Ces résultats montrent que l'activité des oxydes est liée beaucoup plus à la nature et à la mobilité de l'oxygène de la surface ou du réseau de l'oxyde, qu'à la molécule à oxyder.

Halpern et Germain (5) ont mis en évidence par thermodésorption rapide, plusieurs formes oxygène sur ces différents oxydes. En particulier, sur l'oxyde de cobalt, ils ont observé trois formes se désorbant respectivement à 120, 300 et 430°C, d'énergies de désorption distinctes. Par contre, Boreskov et coll. (2) trouvent que l'énergie de désorption croît de façon monotone jusqu'à la décomposition de l'oxyde.

S'il existe plusieurs espèces chimisorbées à la surface de l'oxyde de cobalt, on peut s'attendre à ce que certaines soient chargées. Dans ce cas, il doit être possible de les mettre en évidence par mesure des variations du potentiel de surface; c'est ce qui sera étudié dans le chapitre II.

Il faut noter d'autre part, que sur un même catalyseur, les vitesses d'oxydation de différents hydrocarbures ne sont pas égales. Un autre paramètre intervient donc, c'est la nature de l'interaction des substances à oxyder avec le solide ou les espèces oxygène actives.

Dans ce cas également, les mesures du potentiel de surface peuvent apporter des informations supplémentaires sur la charge des espèces intermédiaires de réaction. L'étude de l'interaction de l'oxyde de cobalt avec les hydrocarbures fera l'objet des chapitres III, IV et V.

La seule mesure des variations du potentiel n'est pas suffisante pour interpréter les phénomènes de surface. En effet, une variation positive peut provenir de l'adsorption d'espèces positives, de la désorption d'espèces négatives, ou de la transformation d'espèces superficielles; c'est pourquoi chaque expérience est suivie à la fois par mesure du potentiel, et par gravimétrie.

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

--00000000--

- (1) B.A. SAZONOV, V.V. POPOVSKY et G.K. BORESKOV
Kin. Katal. 9, 312 (1968).
- (2) G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKY et V.A. SAZONOV
Preprint 33, 4^{ème} Congrès International sur la catalyse,
Moscou (1968).
- (3) M. SHELEF, K. OTTO et H. GANDHI
J. Catalysis 12, 361 (1968).
- (4) J.E. GERMAIN et R. LAUGIER
Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, p. 541, p. 2910 (1972).
- (5) B. HALPERN et J.E. GERMAIN
J. Catalysis 37, 44 (1975).

C H A P I T R E I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

PREPARATION DES ECHANTILLONS

--000Ω000--

Les catalyseurs ont été préparés par M. Guilbert (1). Nous rappellerons brièvement la technique de préparation.

I - PREPARATION DE L'OXYDE $Co_{3-y}O_{4-y}$

Dans une première étape, on précipite le carbonate de cobalt à partir du mélange de solutions de nitrate de cobalt et de carbonate d'ammonium. Le carbonate obtenu subit différents traitements (séchage à 80°C, broyage, tamisage...) avant d'être décomposé à 250°C sous oxygène pendant 4 heures, puis recuit à la température désirée pendant 6 heures toujours sous oxygène. L'aire spécifique de l'oxyde varie de 21 m²/g pour l'échantillon recuit à 500°C à 2,8 m²/g pour le recuit à 720°C.

II - PREPARATION DES OXYDES MIXTES $Co_{3-y}Al_yO_4$

Elle consiste en la coprécipitation des carbonates de cobalt et d'aluminium à partir des solutions de nitrates de cobalt et d'aluminium et de carbonate d'ammonium. Les résultats des mesures d'activité montrent que l'aluminium se situe préférentiellement en surface, de sorte que la formule $Co_{3-y}Al_yO_4$ ne représente pas la stoechiométrie de la surface. Il est possible cependant de calculer la teneur en aluminium de surface (2).

III - DEPOT DU CATALYSEUR SUR L'ELECTRODE -

L'oxyde est déposé sur une feuille d'or enroulée autour d'une des électrodes fixes. Le dépôt s'effectue suivant la technique utilisée pour le microréacteur différentiel, par pulvérisation d'une suspension de la poudre dans l'isopropanol sur la face de l'électrode maintenue à 100°C. La masse déposée n'excède pas 10 mg.

2EME PARTIE - CHAPITRE I

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

--000Ω000--

- (1) M. GUILBERT
Thèse de Troisième Cycle, Lille, 1969.
- (2) L.R. LE COUSTUMER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 72, 756 (1975).

C H A P I T R E I I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE

ADSORBEES SUR L'OXYDE DE COBALT Co_3O_4

--00000000--

Le but du travail exposé dans ce chapitre est d'observer et d'identifier les espèces oxygène superficielles chargées. Dans ce but nous avons étudié les variations du potentiel et de la masse d'un échantillon d'oxyde de cobalt sous pressions d'oxygène variables, dans le domaine de température compris entre 20 et 400°C.

Dans ce qui suit, nous appellerons V_E la valeur de la différence de potentiel entre la référence (graphite) et l'oxyde de cobalt qui constitue l'électrode négative, et ΔV_E les variations de cette différence de potentiel. Le potentiel de la référence étant constant, les variations ΔV_E sont donc égales au signe près aux variations ΔV_S du potentiel de surface de l'oxyde de cobalt :

$$V_E = V_{\text{ref}} - V_{\text{Co}_3\text{O}_4}$$

$$\Delta V_E = - \Delta V_S$$

I - DESCRIPTION QUALITATIVE DES PHENOMENES -

La description est résumée sur le schéma de la figure 12:

L'oxyde de cobalt chauffé sous oxygène à 400°C pendant 12 heures atteint un potentiel constant. L'oxyde dans cet état est appelé oxyde de cobalt stabilisé.

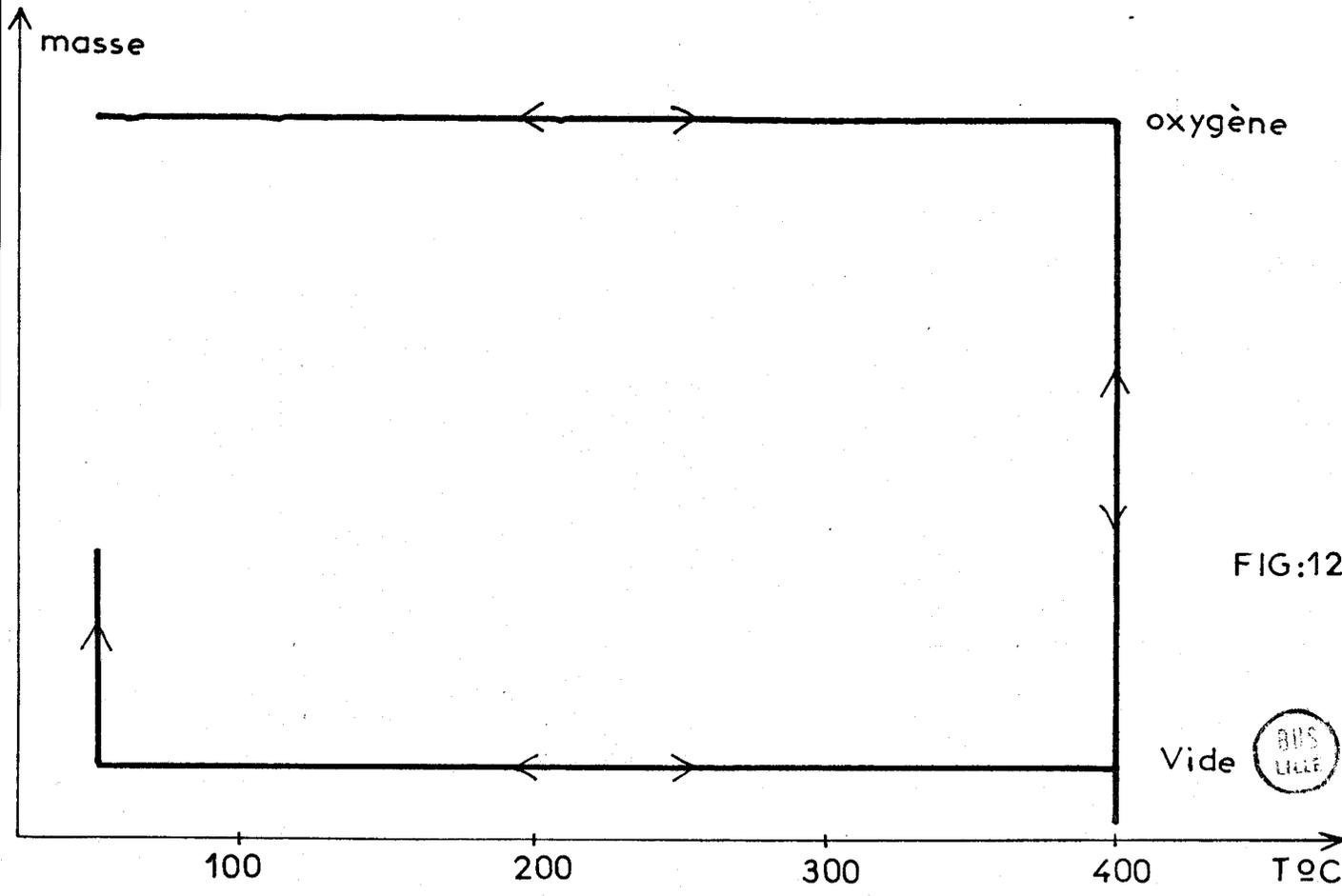
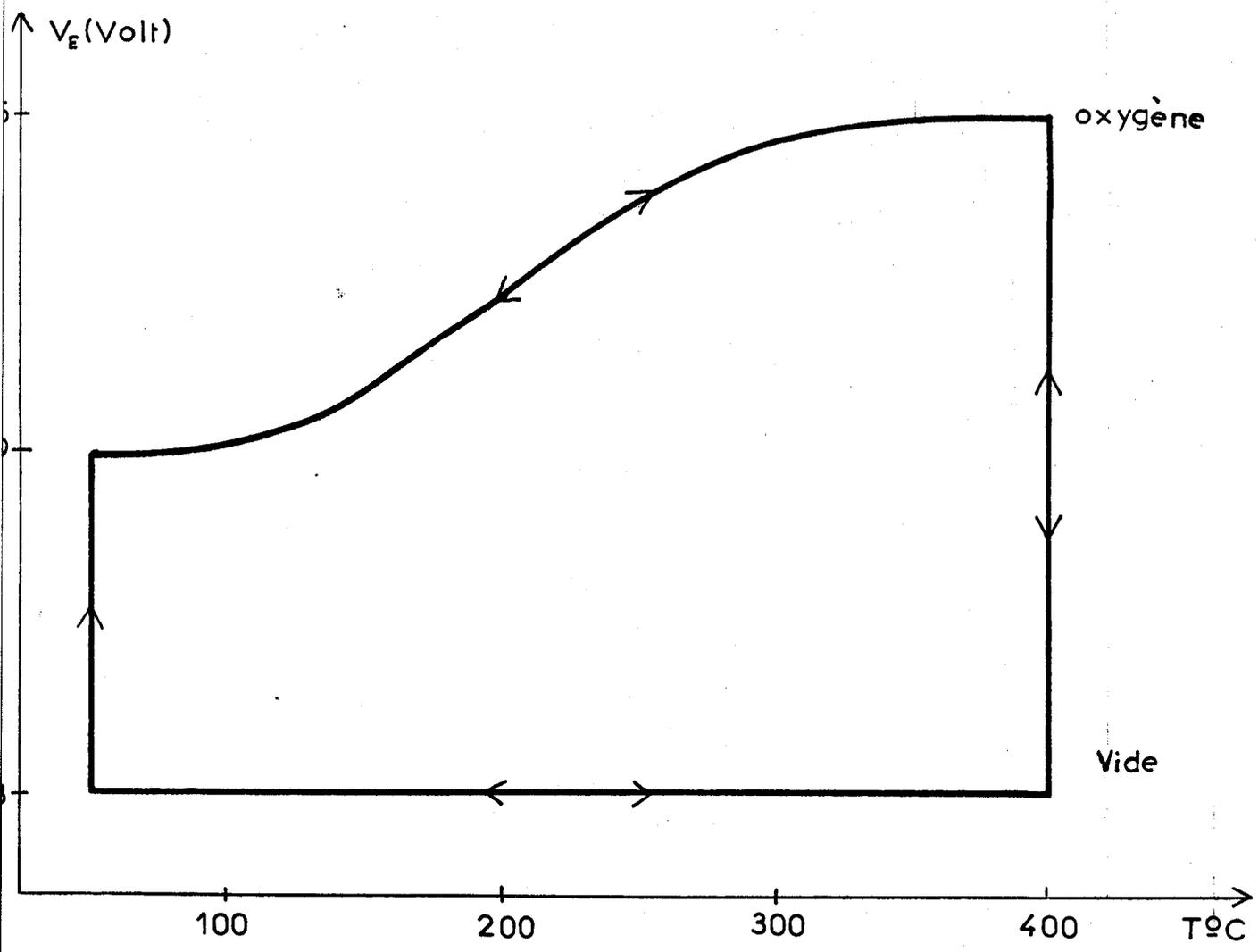


FIG:12



Lorsque l'oxyde de cobalt stabilisé est refroidi à 20°C sous oxygène, sa masse ne varie pas, tandis que le potentiel varie de façon importante ; la surface est plus négative à haute qu'à basse température. Ceci montre que, lorsque la température décroît, aucune adsorption ou désorption ne se produit, mais une espèce chargée négativement se transforme en une espèce moins chargée. La réaction inverse se produit par élévation de la température.

Lorsque l'oxyde de cobalt stabilisé est mis sous vide à température supérieure à 250°C, le potentiel de surface varie et atteint une limite, la surface devenant moins négative ; la masse décroît également. Lorsque l'oxygène est introduit, la masse et le potentiel rejoignent rapidement leurs valeurs de départ.

Si l'échantillon ainsi dégazé est refroidi à température inférieure à 120°C sous vide, il n'y a aucune variation du potentiel de surface. Par introduction d'oxygène, le potentiel atteint la même valeur que lorsque l'oxyde de cobalt stabilisé est refroidi à la même température sous oxygène.

De cette étude qualitative, nous déduisons que différentes espèces chargées existent sur Co_3O_4 à basse et à haute température, se transformant les unes en les autres quand la température varie. Par dégazage à 400°C, on obtient une surface ne contenant plus d'oxygène chimisorbé.

Cependant, afin de rendre l'exposé plus clair, nous avons omis un certain nombre de phénomènes qui compliquent la description :

- Lorsque l'oxyde de cobalt stabilisé est mis sous vide à température supérieure à 250°C, la masse continue à décroître alors que le potentiel a atteint sa valeur limite. La vitesse de perte de masse ne dépend pas du temps, et des quantités d'oxygène correspondant à plusieurs monocouches peuvent être extraites du solide. Ceci correspond à la réduction de l'intérieur du solide. Lorsque l'oxygène est introduit à température supérieure à 250°C, la masse initiale est rapidement atteinte, l'intérieur est entièrement réoxydé.
- A température inférieure à 120°C, cependant, la variation de masse est nettement plus faible et semble due uniquement à l'adsorption.

II - PROPORTIONNALITE ENTRE POTENTIEL ET RECOUVREMENT DE LA SURFACE -

Lorsque des espèces de moment dipolaire μ , bien défini et indépendant du recouvrement, sont adsorbées, leur contribution ΔV au potentiel de surface est proportionnelle au recouvrement suivant la relation :

$$\Delta V = \frac{N\mu}{\epsilon} \quad (1)$$

où N est le nombre de dipôles par unité de surface et ϵ la constante diélectrique.

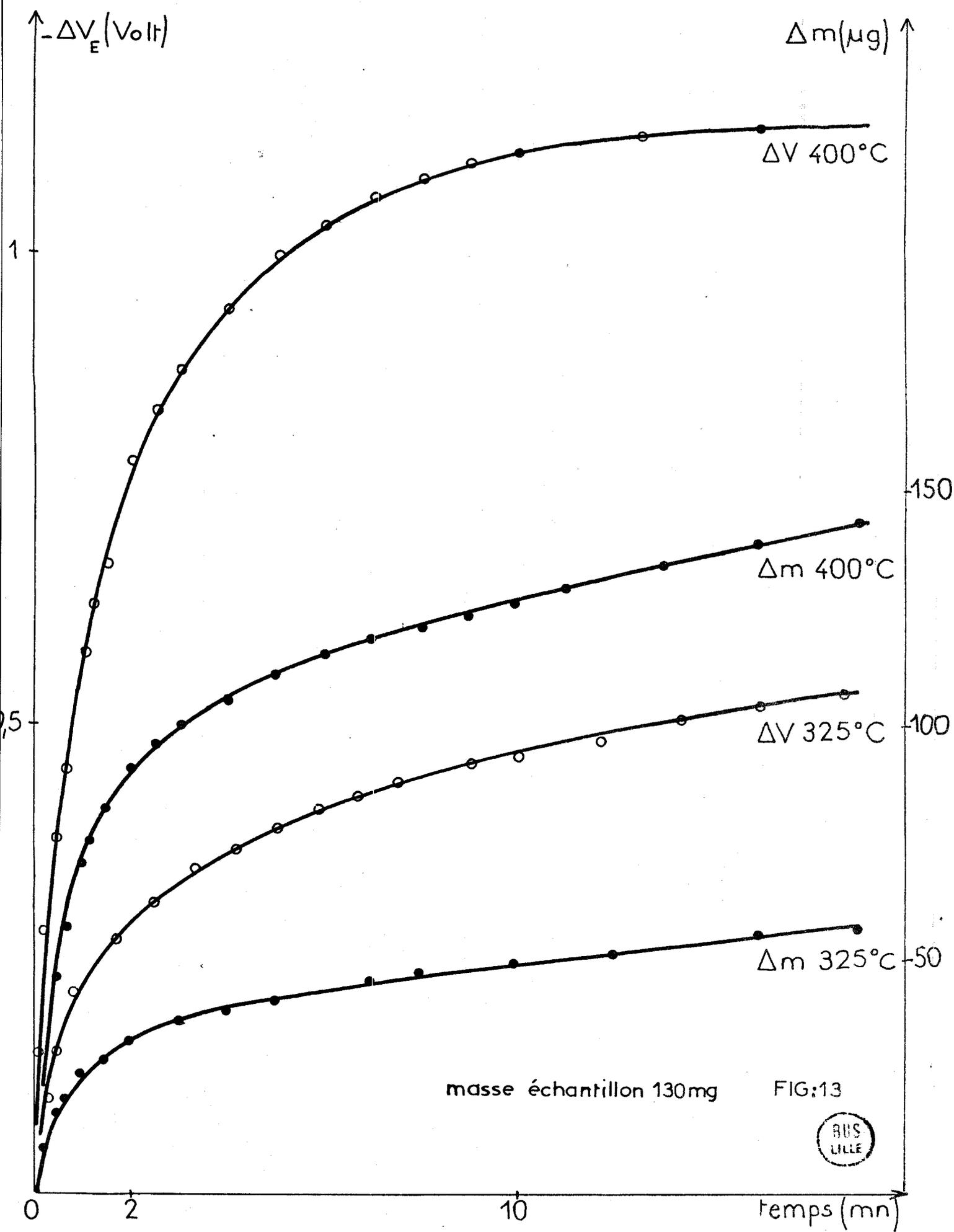
Cependant, lorsque les recouvrements sont trop grands, le champ créé par les dipôles voisins diminue le moment dipolaire de façon telle que la proportionnalité entre potentiel et recouvrement n'est plus vérifiée. Sur les semiconducteurs, la contribution de la charge d'espace au potentiel fait que la relation (1) n'est également pas vérifiée.

Une étude expérimentale directe est nécessaire dans le cas de l'oxyde de cobalt, cristal ionique présentant une grande conductivité. Ceci est possible lorsque les variations de masse et de potentiel sont dues au même phénomène, c'est-à-dire dans deux cas pour nos expériences :

- La désorption initiale du Co_3O_4 stabilisé, sous vide à haute température (figure 13), masse de l'échantillon pour les mesures gravimétriques 130 mg.
- L'adsorption d'oxygène à basse température sur une surface dégazée (figure 14), masse de l'échantillon pour les mesures gravimétriques 81 mg.

Si les conditions expérimentales des mesures des variations de masse et de potentiel sont les mêmes, l'état de la surface au temps t à partir du début de l'adsorption ou de la désorption doit être le même. On peut alors tracer les variations du potentiel en fonction des variations de la masse pour des surfaces dans le même état.

Ces courbes sont représentées sur la figure 15 pour la désorption à haute température et sur la figure 16 pour l'adsorption à basse température. Toutes les deux sont des droites de pentes respectivement égales à $(6,5 \pm 0,2)10^{-19}$ et $(3,2 \pm 0,1)10^{-19}$ Volt/atome oxygène.



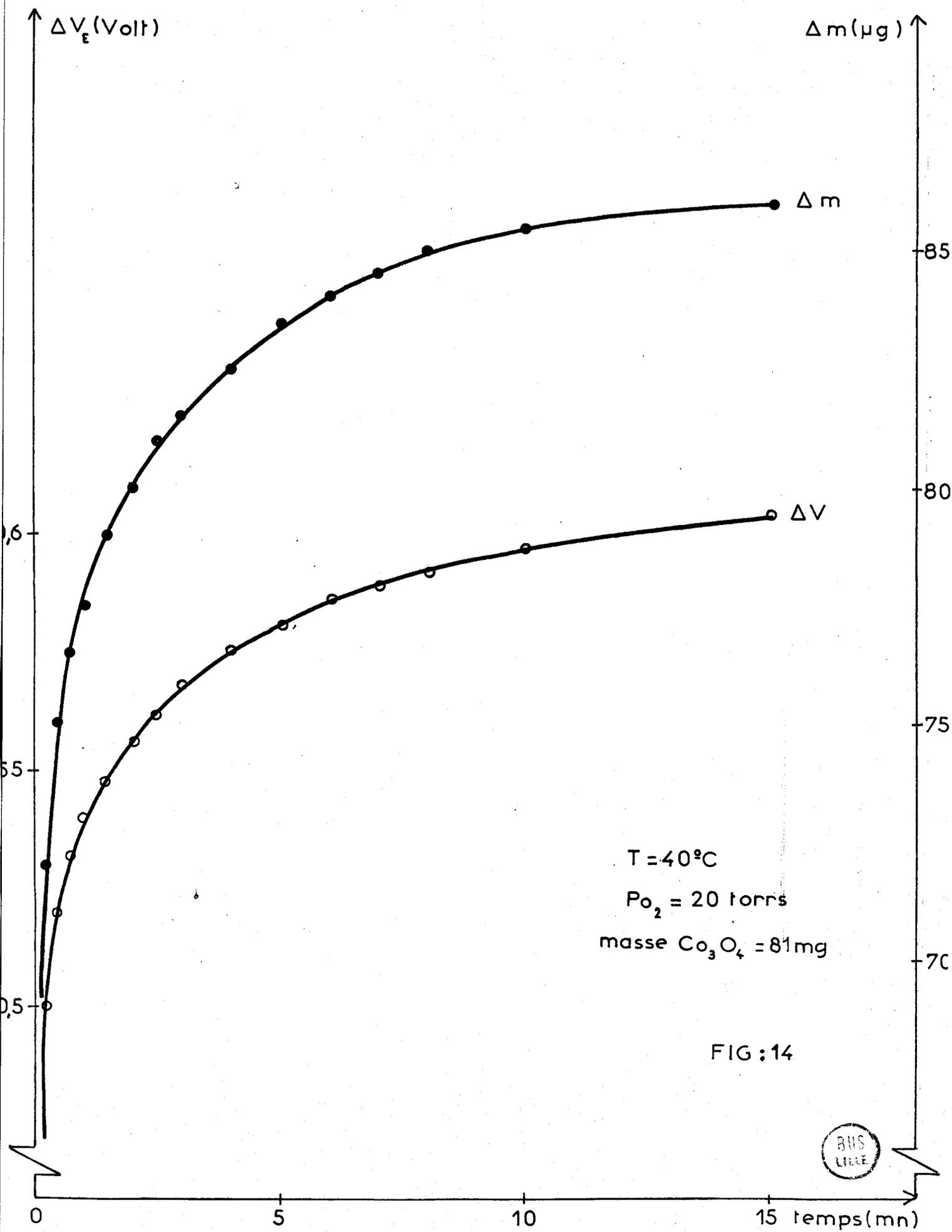
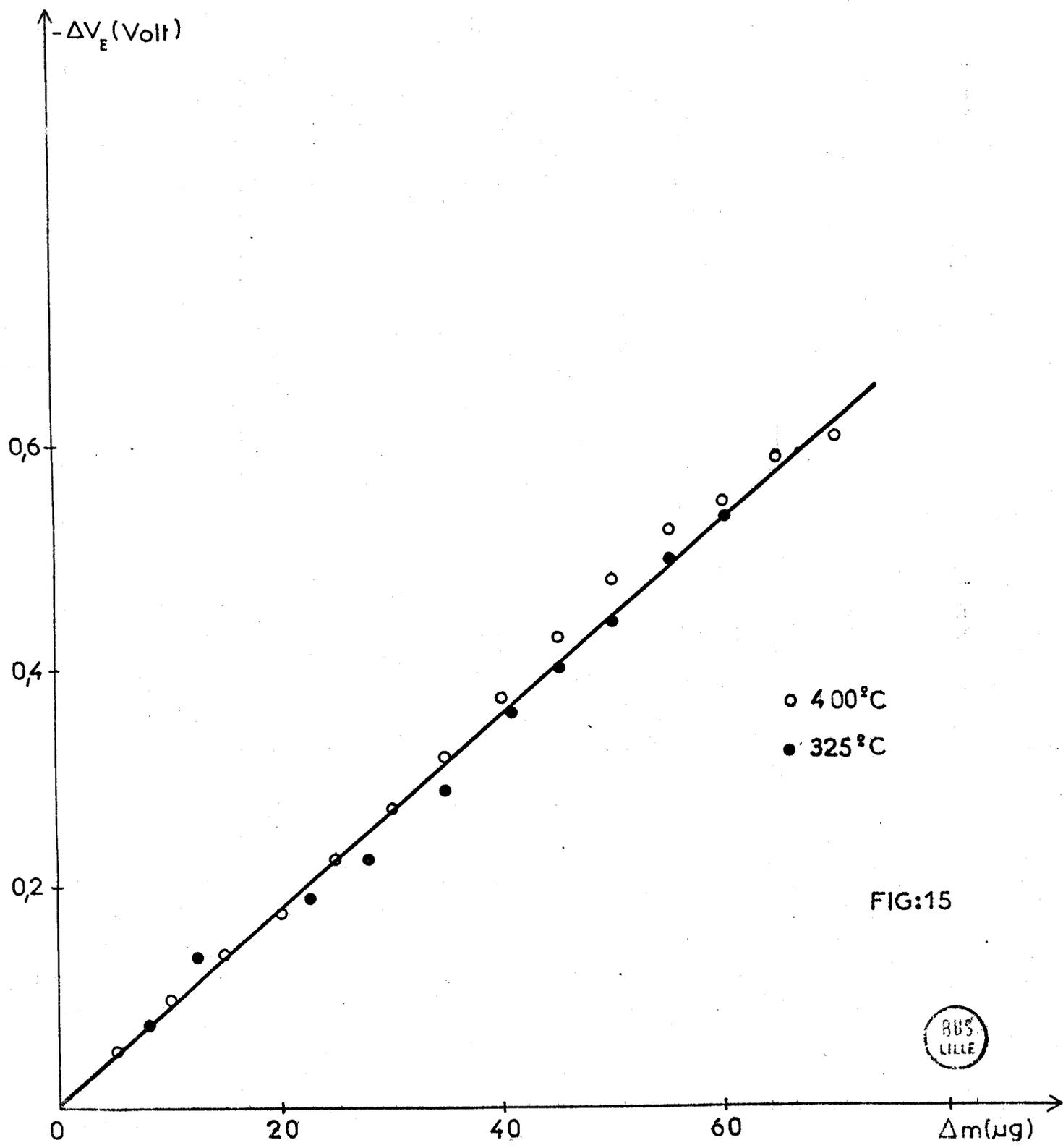


FIG : 14





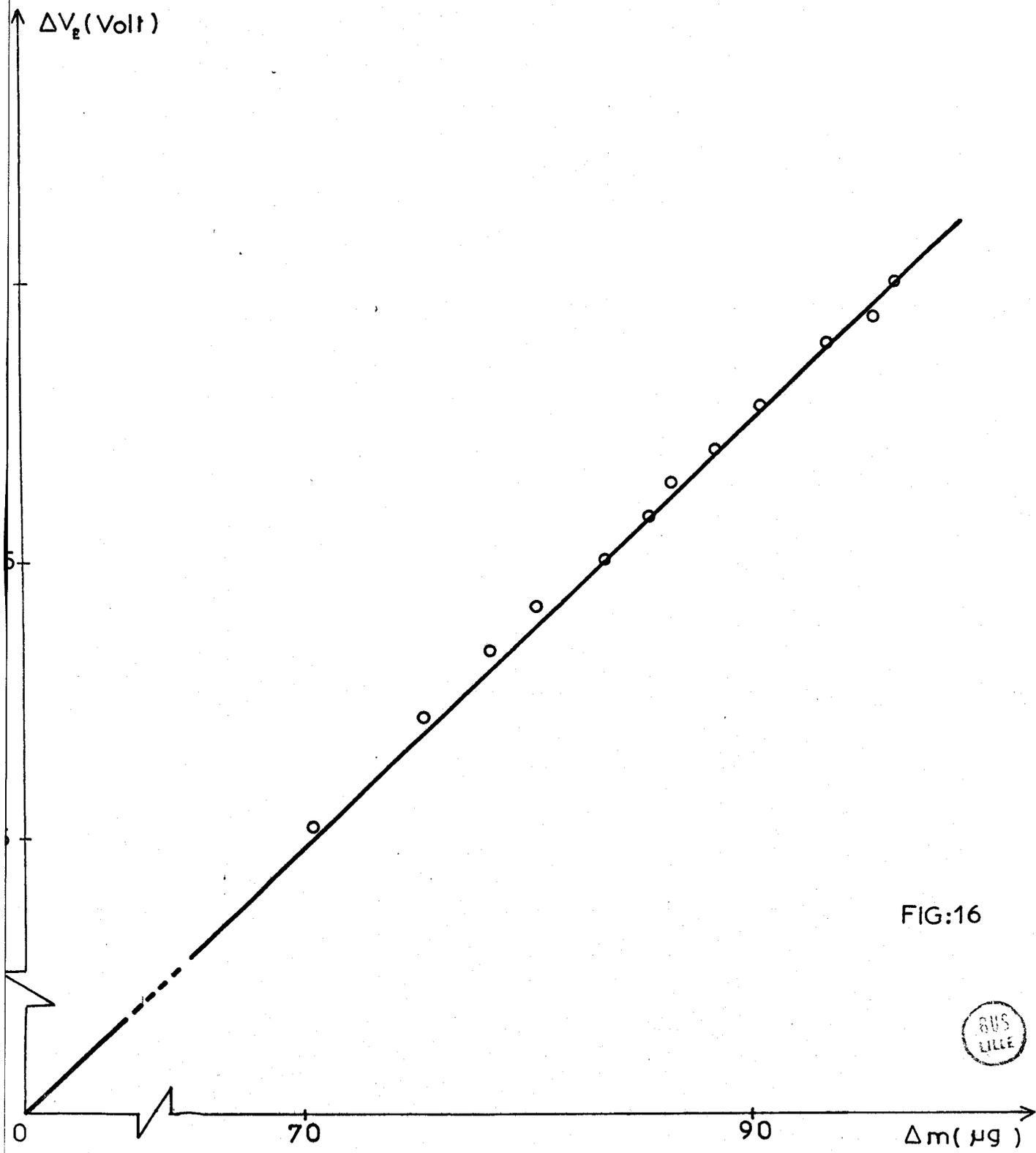


FIG:16



La première pente est le double de la seconde, nous pouvons postuler que les espèces sont O^- à haute température et O_2^- à basse température.

III - CINETIQUES D'ADSORPTION -

Les espèces produites par adsorption sont chargées. Un électron venant de l'intérieur du solide vers l'oxygène de surface doit franchir une barrière d'énergie potentielle à laquelle le potentiel de surface V_S contribue par eV_S . e étant la charge de l'électron. e et V_S sont tous deux négatifs, afin de s'affranchir du problème des signes, dans la suite du travail nous appellerons e la valeur absolue de la charge de l'électron et poserons $V = -V_S$. Avec ces notations, nous avons $\Delta V_E = -\Delta V_S = +\Delta V$, une variation ΔV_E est donc égale, au facteur e près, à la variation de la hauteur de barrière d'énergie potentielle de surface.

L'énergie d'activation de la réaction d'adsorption varie avec le recouvrement donnant une loi cinétique du type :

$$\frac{dm}{dt} = A \frac{dV}{dt} = B P_{O_2}^n \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

où A est une constante dont la valeur est connue,
 B une constante à une température donnée,
 n l'ordre par rapport à l'oxygène,
 k la constante de Boltzmann,
 T la température absolue.

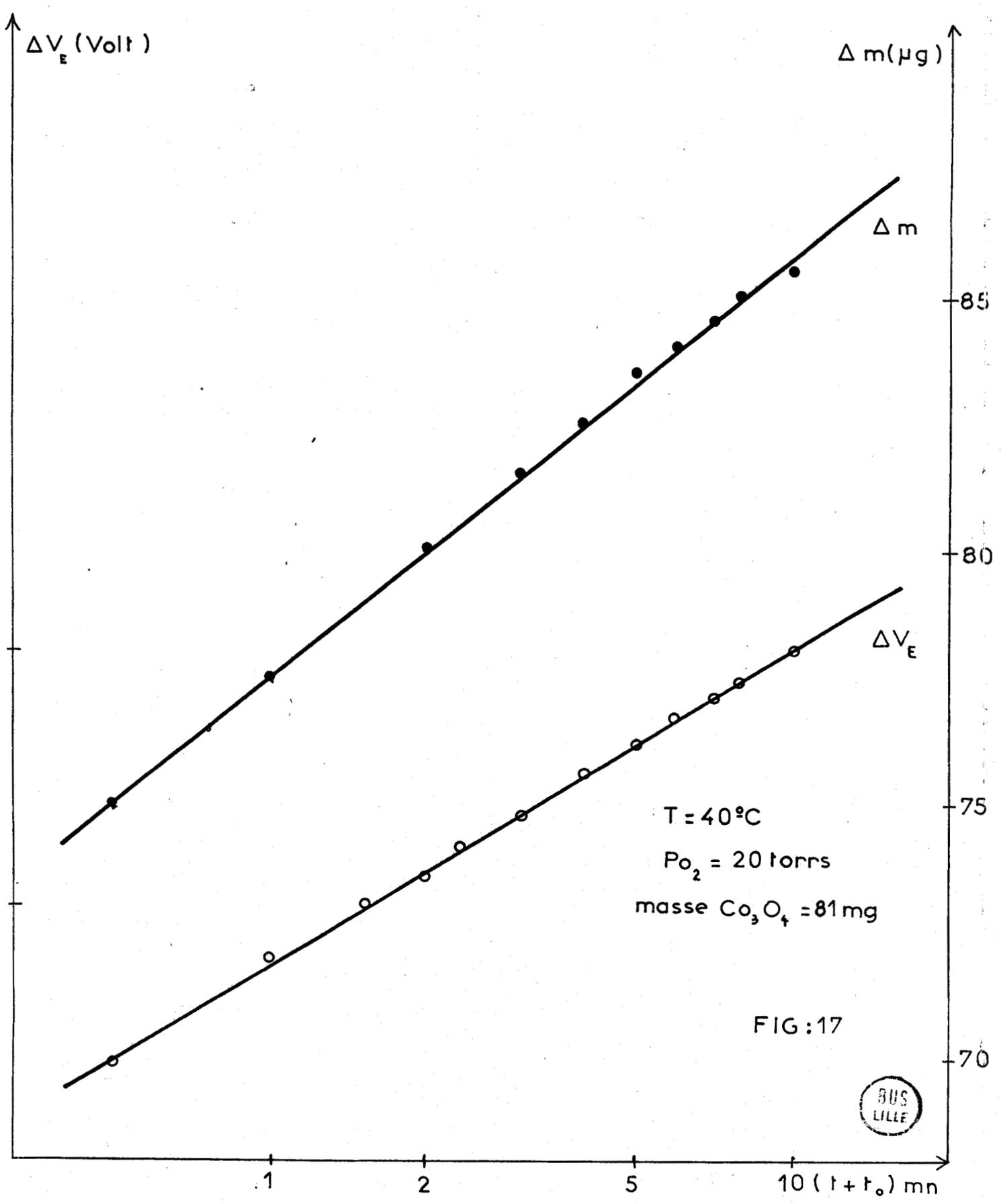
Cette équation peut être intégrée pour donner :

$$\Delta V = \frac{kT}{e} \text{Log}(t + t_0) - \frac{kT}{e} \text{Log } t_0$$

et
$$\Delta m = \frac{kT}{e} A \text{Log}(t + t_0) - \frac{kT}{e} A \text{Log } t_0$$

avec
$$t_0 = \frac{kT A}{e B P_{O_2}^n}$$

Les courbes de variation de la masse et du potentiel obéissent à cette équation d'Elovich (figure 17), et les pentes p des droites $\Delta V_E = f[\text{Log}(t + t_0)]$ ont la valeur attendue. Nous pouvons constater sur le tableau IV que pour les



températures élevées, les valeurs des pentes sont plus éloignées de la valeur théorique que pour les basses températures. Ceci provient certainement de la superposition de l'adsorption et de la réoxydation de l'intérieur du solide à haute température.

T A B L E A U IV

T°C	P (mV)	$\frac{kT}{eP}$
40	27,2	1
100	32	1
120	34	1
240	36,5	1,2
250	47	0,96
285	63,5	0,76
308	48,3	1,04
320	46,5	1,1
340	66	0,8

Nous avons vu que la relation linéaire entre masse et potentiel est vérifiée uniquement tant que le recouvrement n'est pas trop faible, la réduction de l'intérieur du solide n'intervient que lorsque le recouvrement atteint une certaine valeur critique. Les courbes cinétiques n'ont donc de signification que lorsque le recouvrement est supérieur à cette valeur.

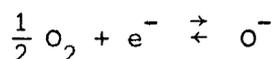
Les courbes cinétiques devraient donc être obtenues après désorption d'une petite partie seulement de l'oxygène adsorbé. La désorption de l'oxygène ne peut pas être maîtrisée facilement par ajustement du temps de dégazage. C'est pourquoi la désorption a été effectuée par balayage d'argon sur l'échantillon. Sous argon le potentiel et la masse atteignent des valeurs limites correspondant à un recouvrement supérieur au recouvrement critique. Ceci provient du fait que l'argon contient quelques ppm d'oxygène résiduel.

En dégazant par l'argon, on obtient des lois cinétiques correctes par introduction d'oxygène. Cependant, les variations étant faibles, la précision sur la détermination de la pente d'Elovich est faible. La pente a néanmoins la valeur attendue.

En comparant les vitesses sous différentes pressions d'oxygène, mais à la même température et à la même valeur du potentiel de telle façon que le facteur $\exp(-eV/kT)$ soit le même, nous pouvons déterminer les ordres par rapport à l'oxygène. Ces ordres peuvent également être obtenus à partir des valeurs de t_0 déduites des droites d'Elovich.

Les ordres déterminés de ces deux manières sont égaux à 1 pour la basse température et 0,5 pour la haute température (figures 18 et 19).

A température supérieure à 300°C, l'équilibre



peut être observé. La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre doit tenir compte de la contribution du potentiel de surface :

$$\frac{\{O^-\}}{\sqrt{P_{O_2}}} = K \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

et comme V varie linéairement avec $\{O^-\}$, l'expression peut être transformée en :

$$V + \frac{kT}{e} \text{Log } V = \frac{kT}{2e} \text{Log } P_{O_2} + \text{const.}$$

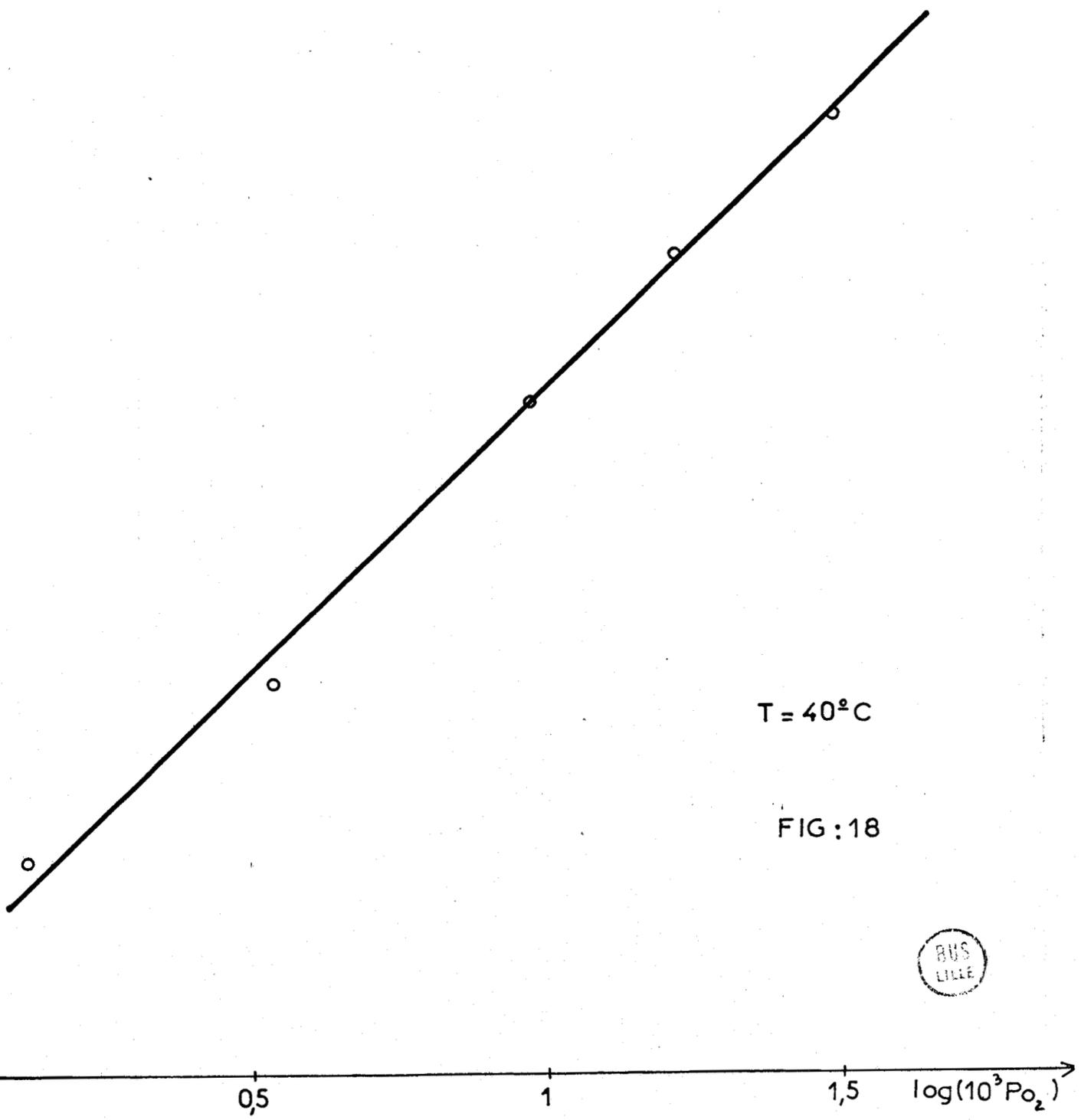
Les variations de $\text{Log } V$ sont négligeables devant celles de V . Nous vérifions expérimentalement cette équation car, en portant sur un graphique V_E en fonction de $\text{Log } P_{O_2}$, nous obtenons une droite de pente $\frac{kT}{2e}$ (figure 20).

Nous pouvons, à l'aide de cette équation, calculer le potentiel limite correspondant à la pression partielle connue d'oxygène dans l'argon. La valeur calculée est égale à la valeur expérimentale ($V_E = 1,2$ Volt).

$2 - \log(t + t_0)$

Ordre par rapport à O_2

Adsorption basse température



$T = 40^\circ C$

FIG:18



log t.

Ordre par rapport à O₂

Adsorption haute température

T = 320°C

FIG:19



0,8

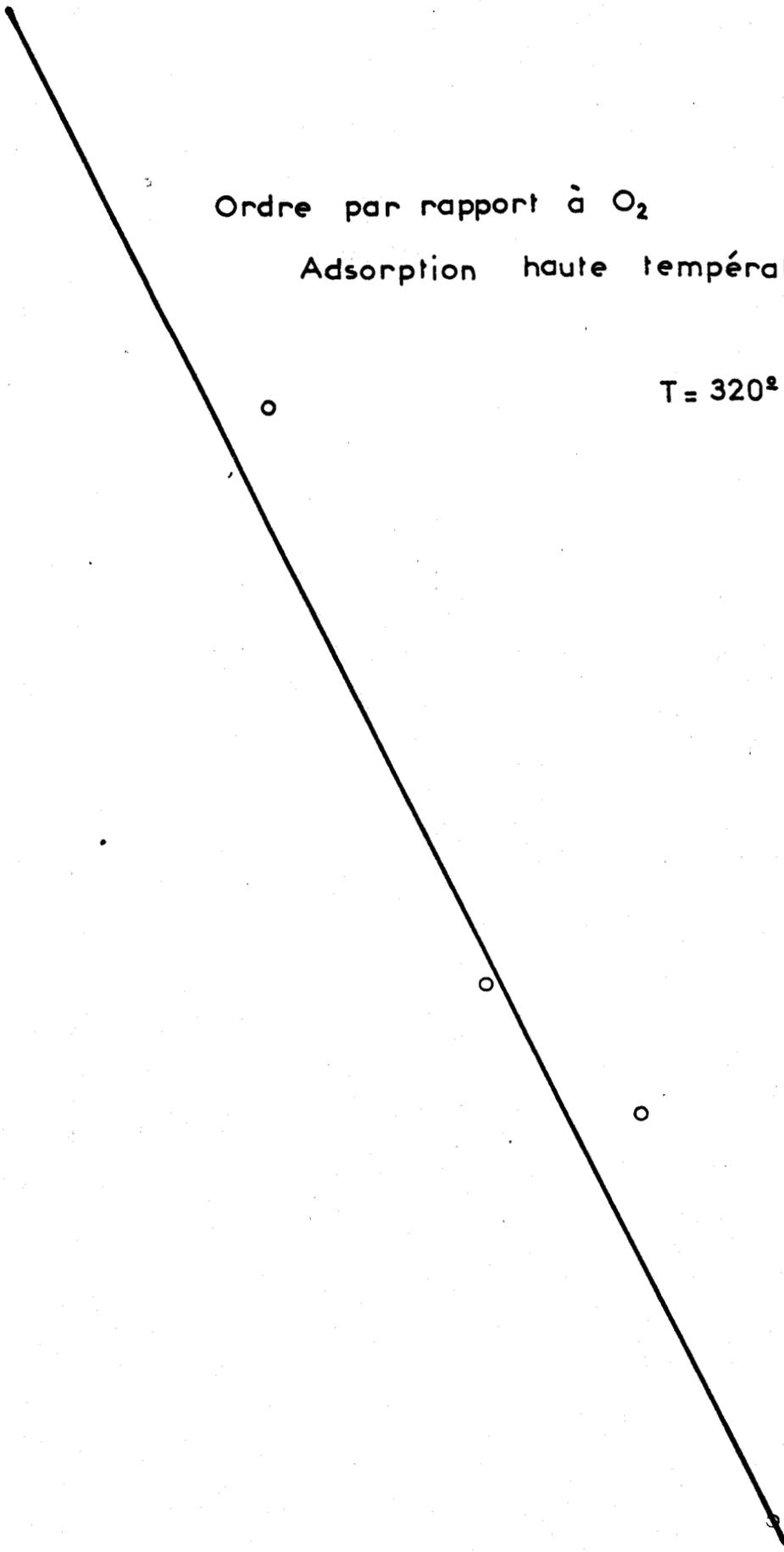
0,9

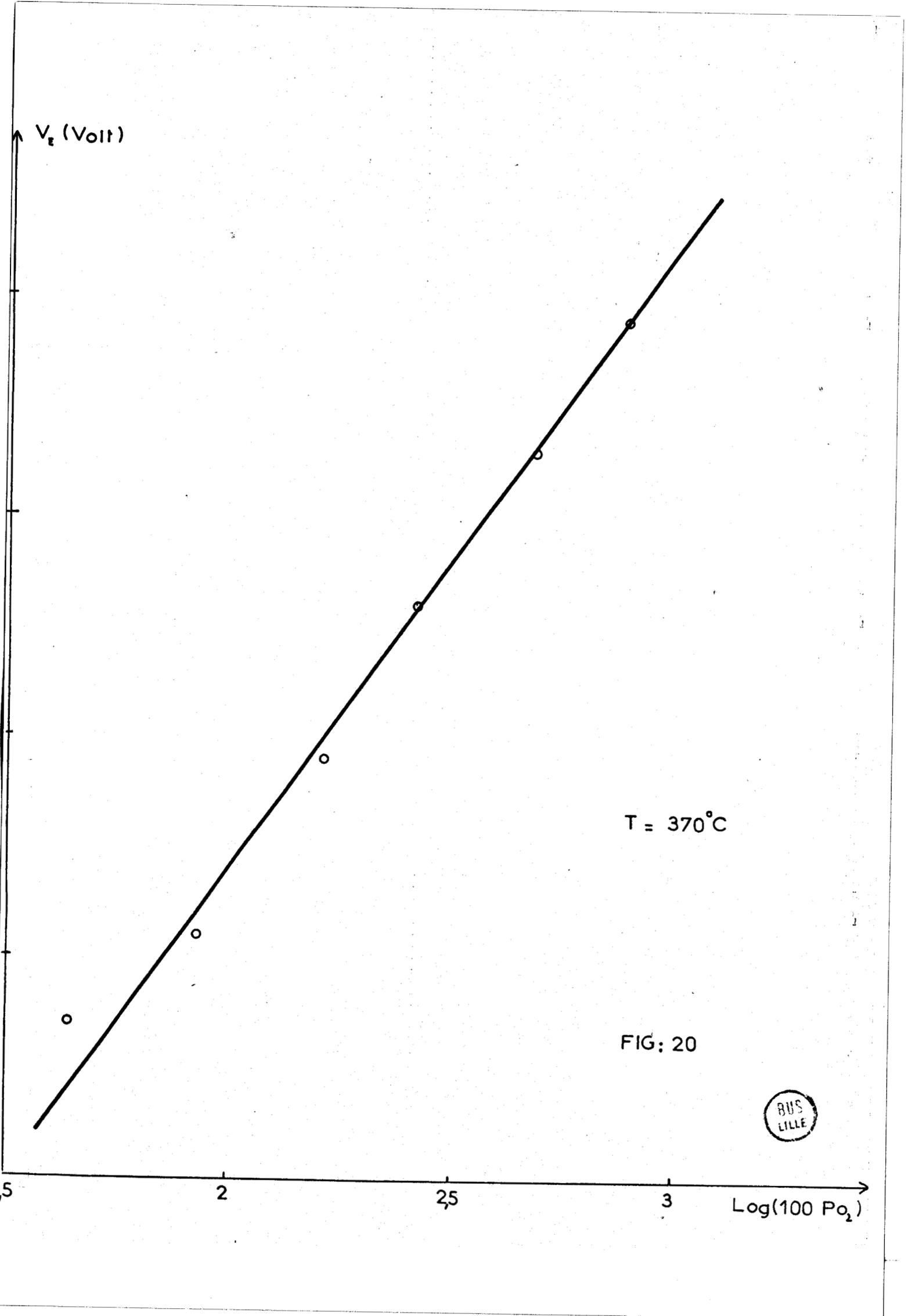
1

1,1

1,2

log(10³Po)





IV - INTERCONVERSION DE O^- ET DE O_2^- (Fig. 21) -

Entre 120 et 250°C, O^- et O_2^- sont simultanément présents à la surface. Si nous appelons V_{Sat} le potentiel de Co_3O_4 stabilisé et V le potentiel à la température T , la référence étant Co_3O_4 sous vide où le recouvrement est nul, nous avons :

$$V = a(\{O^- \} + \{O_2^- \})$$

$$V_{Sat} = a\{O^- \}_S$$

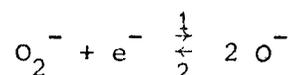
$$\{O^- \}_S = \{O^- \} + 2\{O_2^- \}$$

$\{O^- \}$, $\{O_2^- \}$ et $\{O^- \}_S$ représentent les concentrations superficielles en nombre d'espèce par m^2 , $a = 6,5 \times 10^{-19}$ Volt/charge superficielle. Les deux premières équations expriment la proportionnalité entre potentiel et charge de surface, la troisième rend compte du fait qu'aucune adsorption ou désorption ne se produit lorsque la température varie sous oxygène.

De ces équations nous tirons :

$$\{O^- \} = \frac{2V - V_{Sat}}{a} \quad \{O_2^- \} = \frac{V_{Sat} - V}{a}$$

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre :



donne :

$$\frac{\{O^- \}^2}{\{O_2^- \}} = A_1 \exp\left[-\frac{(\Delta H_1 + eV)}{kT}\right] = \frac{(2V - V_{Sat})^2}{a(V_{Sat} - V)}$$

En portant $\text{Log} \frac{(2V - V_{Sat})^2}{V_{Sat} - V} + \frac{eV}{kT}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous obtenons

une droite (figure 22) dont la pente permet de calculer ΔH_1 enthalpie de la réaction pour un recouvrement nul. Le calcul donne $\Delta H_1 = 32$ kcal/mole.

Lorsque la surface est en équilibre à la température T_1 , et que l'on porte brusquement la température à la valeur T_2 , la réaction (1) se produit (figure 23). Si l'écart des températures $T_2 - T_1$ est suffisamment grand, la réaction inverse peut être négligée ; il faut toutefois que cet écart ne soit pas trop grand, car le temps de chauffe est alors trop important, et seule la fin de la variation est exploitable.

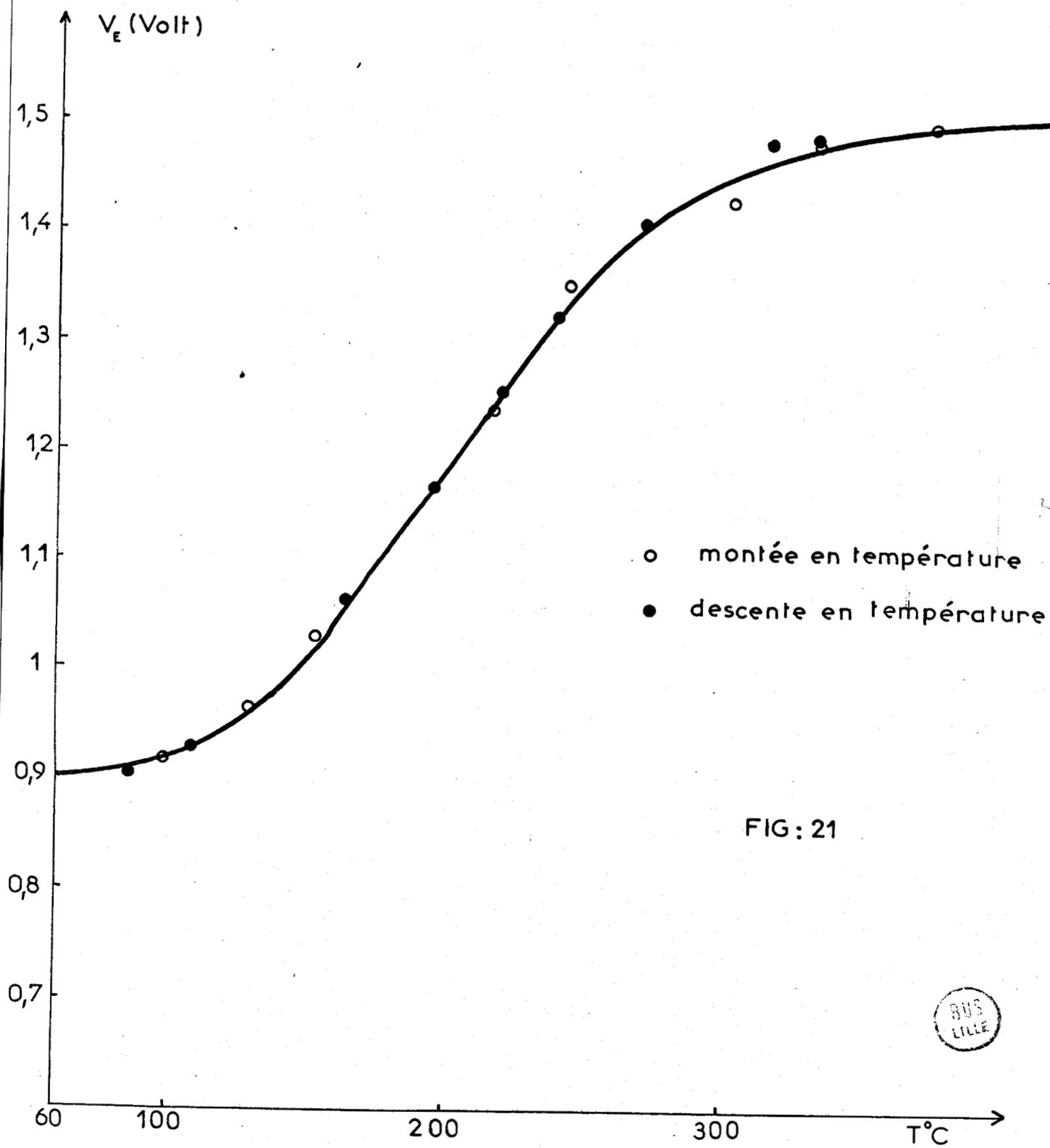


FIG: 21



$$\text{Log} \frac{(2V - V_{sat})^2}{V_{sat} - V} + \frac{eV}{kT}$$

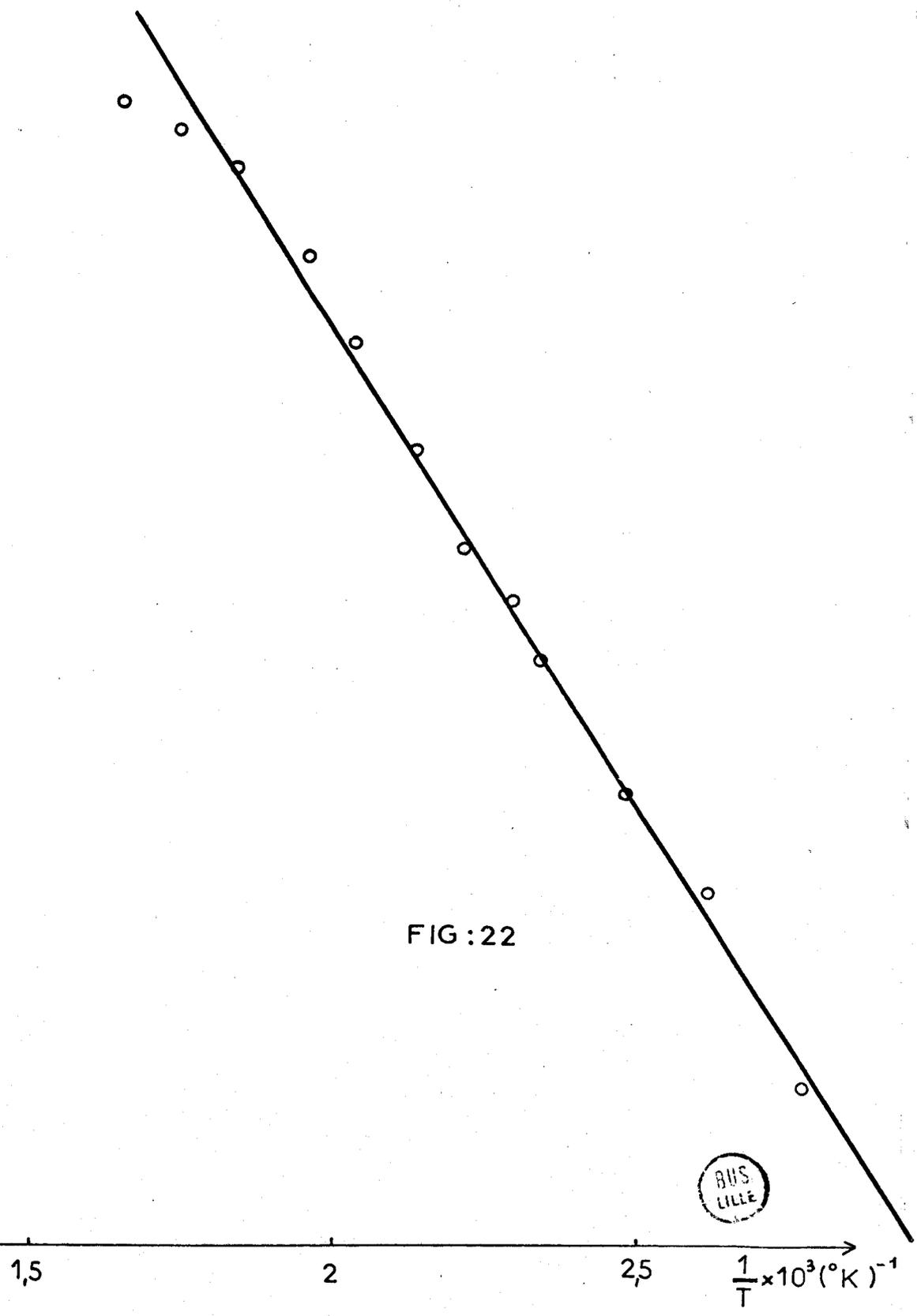
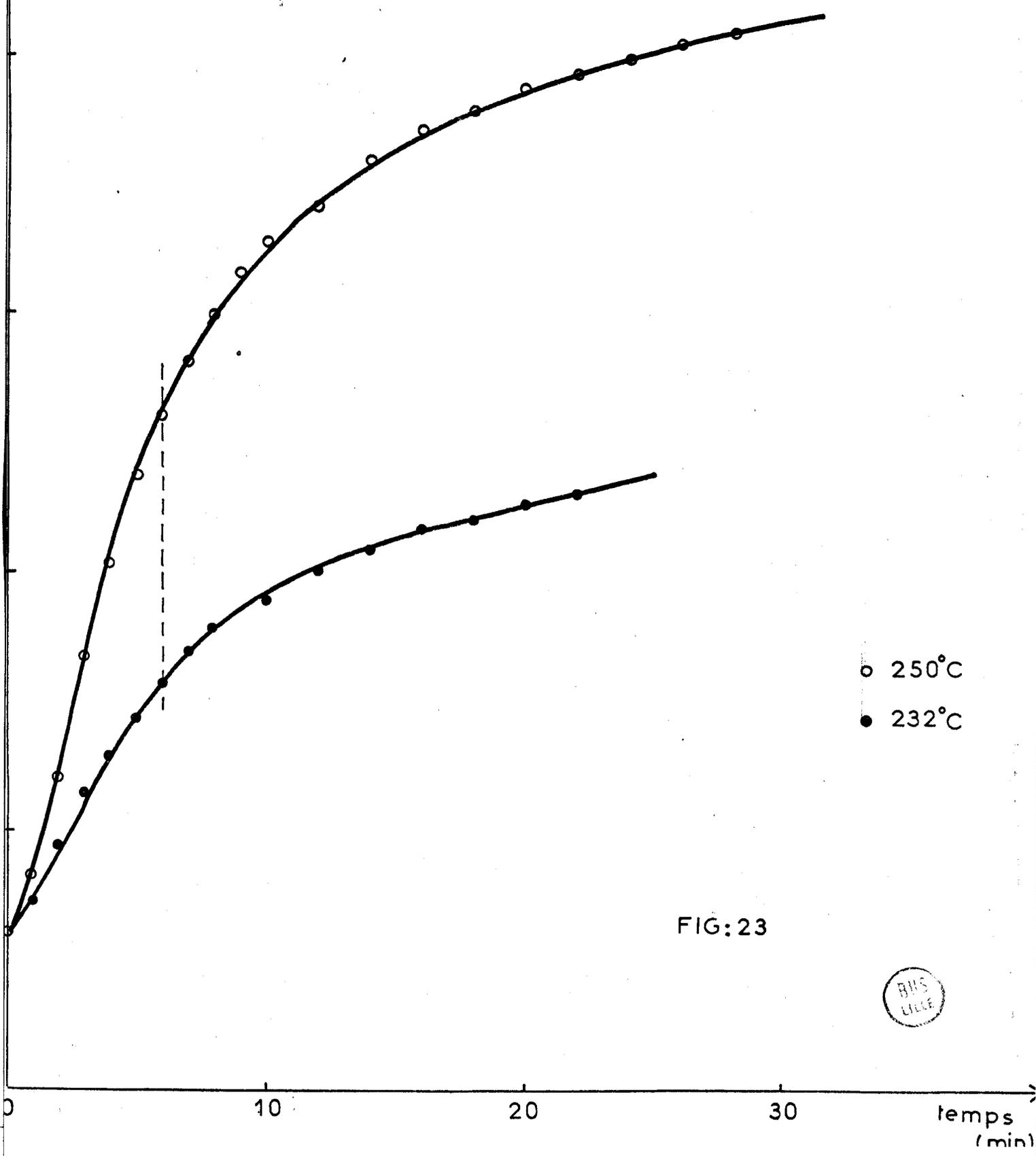


FIG : 22

BHS
LILLE

+V_g (Volt)

Montée en température de 200 à T°C



○ 250°C
● 232°C

FIG:23



On peut calculer la vitesse de la réaction (1) à partir des mesures de potentiel de surface :

$$\frac{dv}{dt} = k_1 (v_{\text{Sat}} - v) \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Cette équation cinétique ne peut pas être intégrée, il faut l'exploiter sous forme différentielle. Nous constatons que la courbe représentant les variations de $\text{Log}\left(\frac{1}{v_{\text{Sat}} - v} \cdot \frac{dv}{dt}\right)$ en fonction de V est une droite (figure 24), ce qui montre que la relation est vérifiée. La pente de cette droite est égale à $\frac{e}{kT}$ comme le montrent les résultats du tableau V obtenus pour les variations de température de 200 à T°C.

T A B L E A U V

T°C	P (mV) ⁻¹	$\frac{kT P}{e}$
232	2,46 x 10 ⁻²	1,07
238	2,24 x 10 ⁻²	0,99
250	2,30 x 10 ⁻²	1,04
260	2,18 x 10 ⁻²	1
270	2,20 x 10 ⁻²	1,04

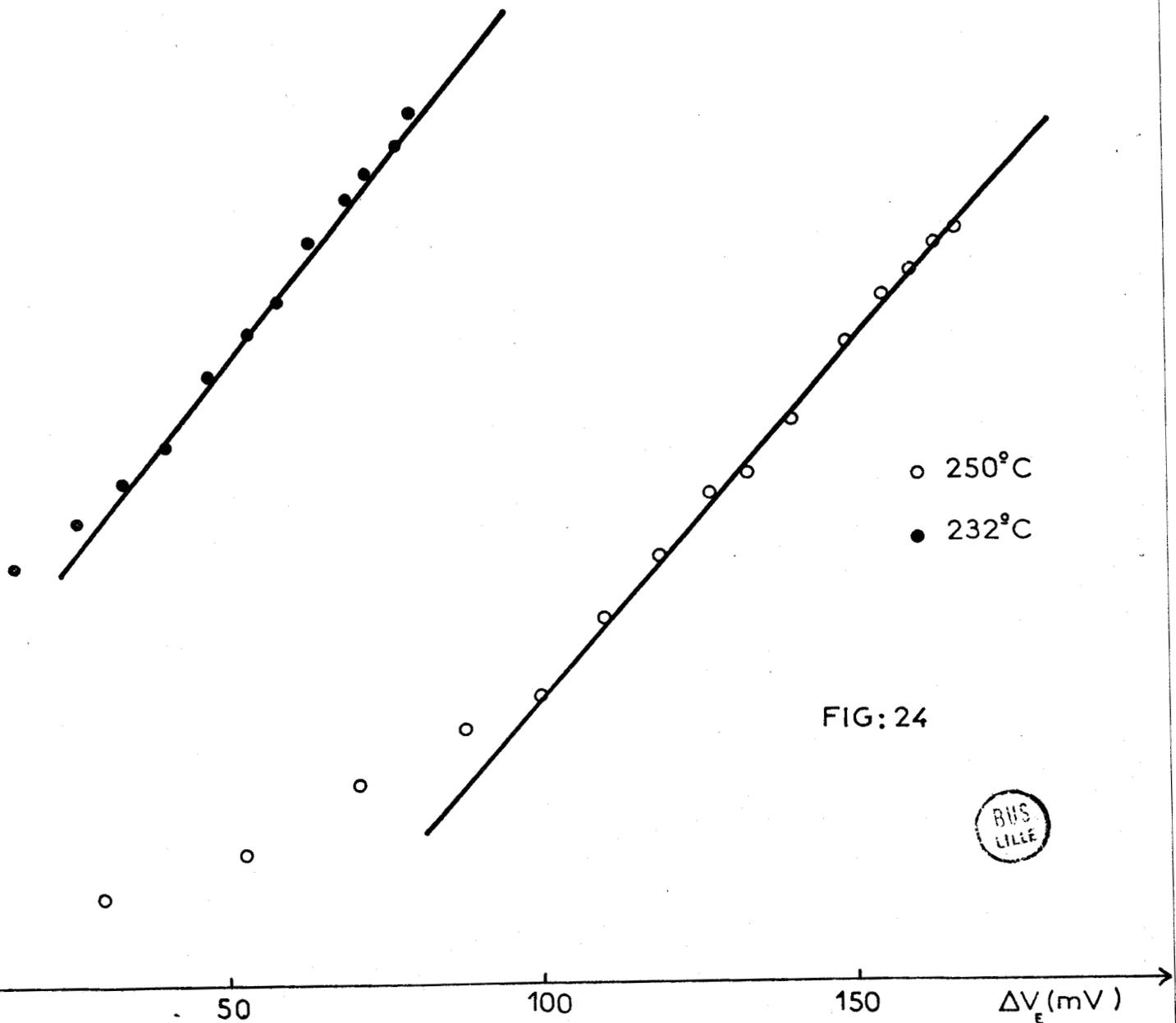
La constante de vitesse de la réaction peut être obtenue de deux manières : soit par l'ordonnée à l'origine de la droite précédente, soit par la pente de la droite représentant $\frac{dv}{dt} \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$ en fonction de V . Le calcul effectué des deux façons conduit à une énergie d'activation de $E_1 = 32$ kcal/mole pour un recouvrement nul de la surface (figure 25).

Inversement, en refroidissant rapidement la surface préalablement saturée par O^- , nous pouvons étudier la cinétique de la réaction (2) (figure 26)

$$-\frac{dv}{dt} = k_2 (2v - v_{\text{Sat}})^2$$

Montée en température de 200° à T°C

$$\text{Log} \left(\frac{1}{V_{\text{sat}} - V} \times \frac{dV}{dt} \right)$$



Log v_{200}

Energie d'activation
montée en température

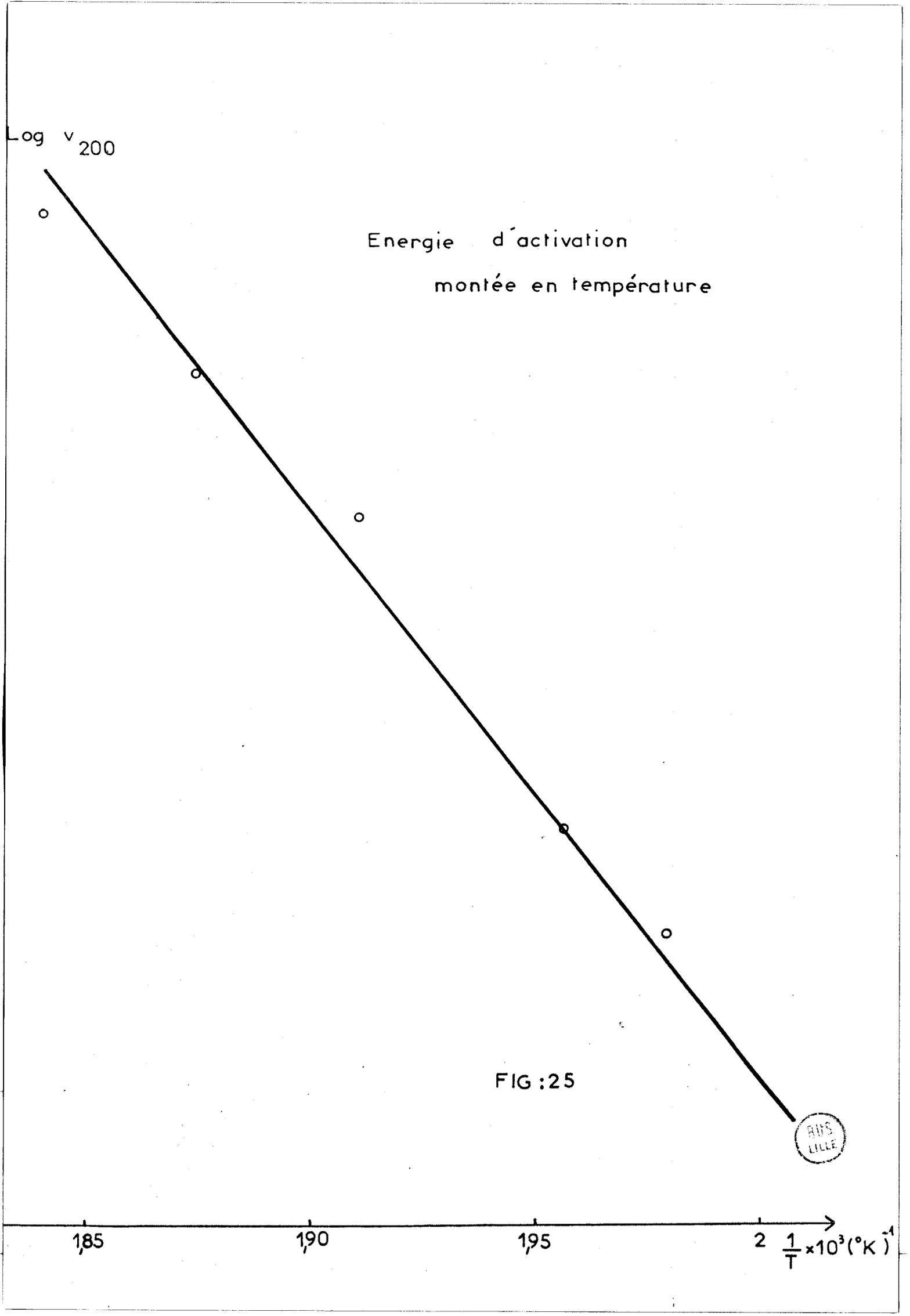
185

190

195

2 $\frac{1}{T} \times 10^3 (^{\circ}\text{K})^{-1}$

FIG :25



$+V_E$ (Volt)

Descente en température de 326 à $T^\circ\text{C}$

○ 197°C
● 176°C

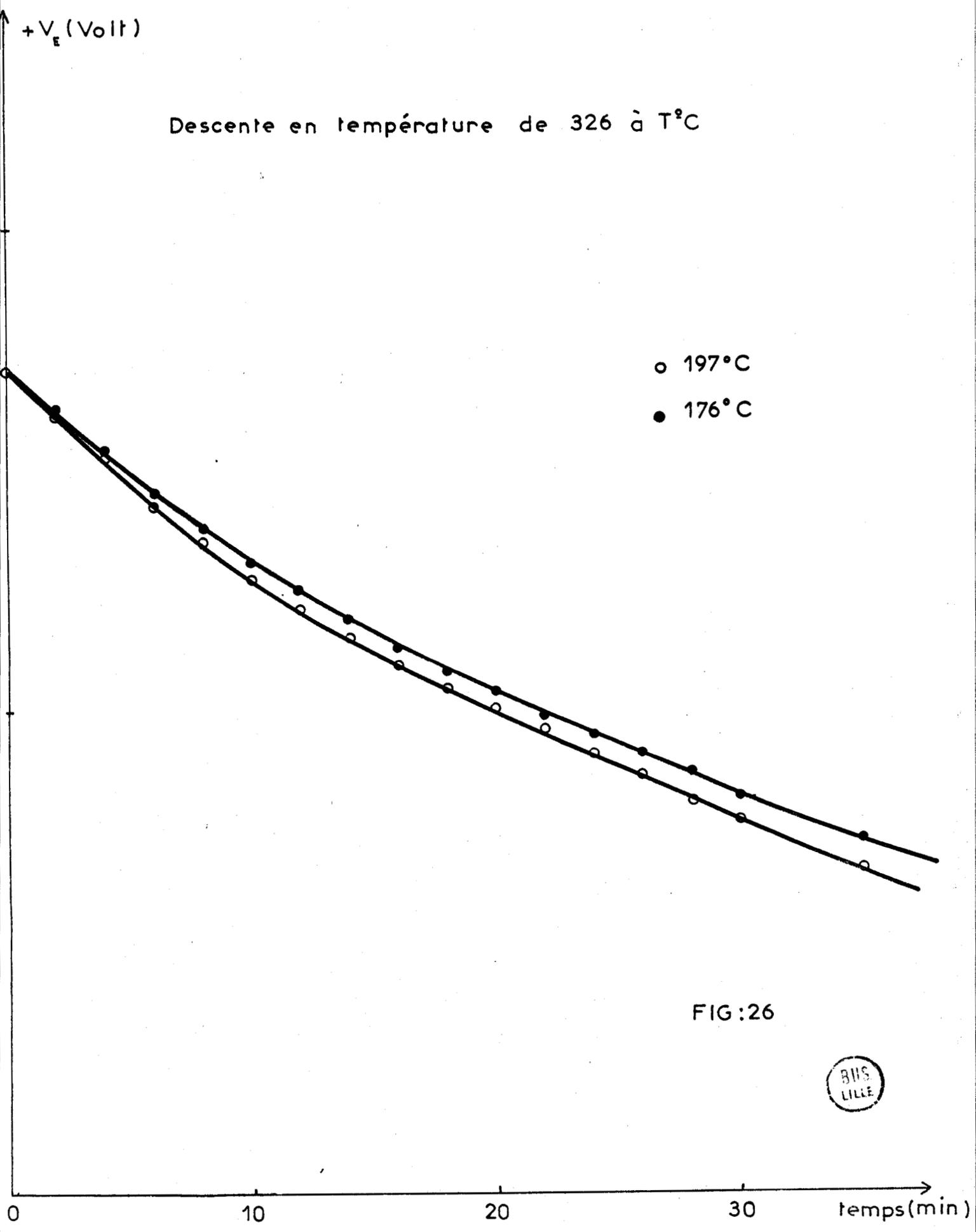


FIG:26



qui s'intègre en :

$$\frac{1}{2V - V_{\text{Sat}}} = k_2 t + \text{const.}$$

Cette loi ne peut être prouvée expérimentalement que par le critère d'alignement des points de la courbe représentative de $\frac{1}{2V - V_{\text{Sat}}} = f(t)$, ce qui est le cas après stabilisation de la température (figure 27).

Les constantes de vitesse déterminées par les pentes des droites précédentes dépendent peu de la température. L'énergie d'activation est $E_2 = 2 \text{ kcal/mole}$ (figure 28).

Nous pouvons constater que la relation attendue entre ΔH_1 , E_1 et E_2 est vérifiée ; ΔH_1 est pratiquement égal à $E_1 - E_2$.

V - CINETIQUE DE REDUCTION DE L'INTERIEUR DU SOLIDE -

Le mécanisme de la réduction peut s'interpréter par analogie avec le mécanisme d'oxydation des métaux proposé par Mott et Cabrera (9) de la façon suivante : dans un premier temps, une partie de l'oxygène chargé négativement se désorbe, ce qui provoque une variation positive du potentiel de surface, proportionnelle à la quantité désorbée. Cette variation de potentiel crée un champ électrique qui repousse les cations vers l'intérieur du solide et attire les ions oxygène du réseau vers la surface. La désorption se poursuit alors sans variation de potentiel.

La vitesse de désorption étant plus grande que la vitesse de diffusion, cette dernière vitesse est déterminante et nous pouvons écrire la vitesse de variation de la masse :

$$\frac{dm}{dt} = K E \exp\left(-\frac{\xi}{kT}\right)$$

K : constante tenant compte de la concentration des cations

E : champ électrique

ξ : Energie d'activation de la diffusion

Si le nombre de couches désorbées est faible, nous pouvons considérer K comme constant et E proportionnel à V, la loi devient donc :

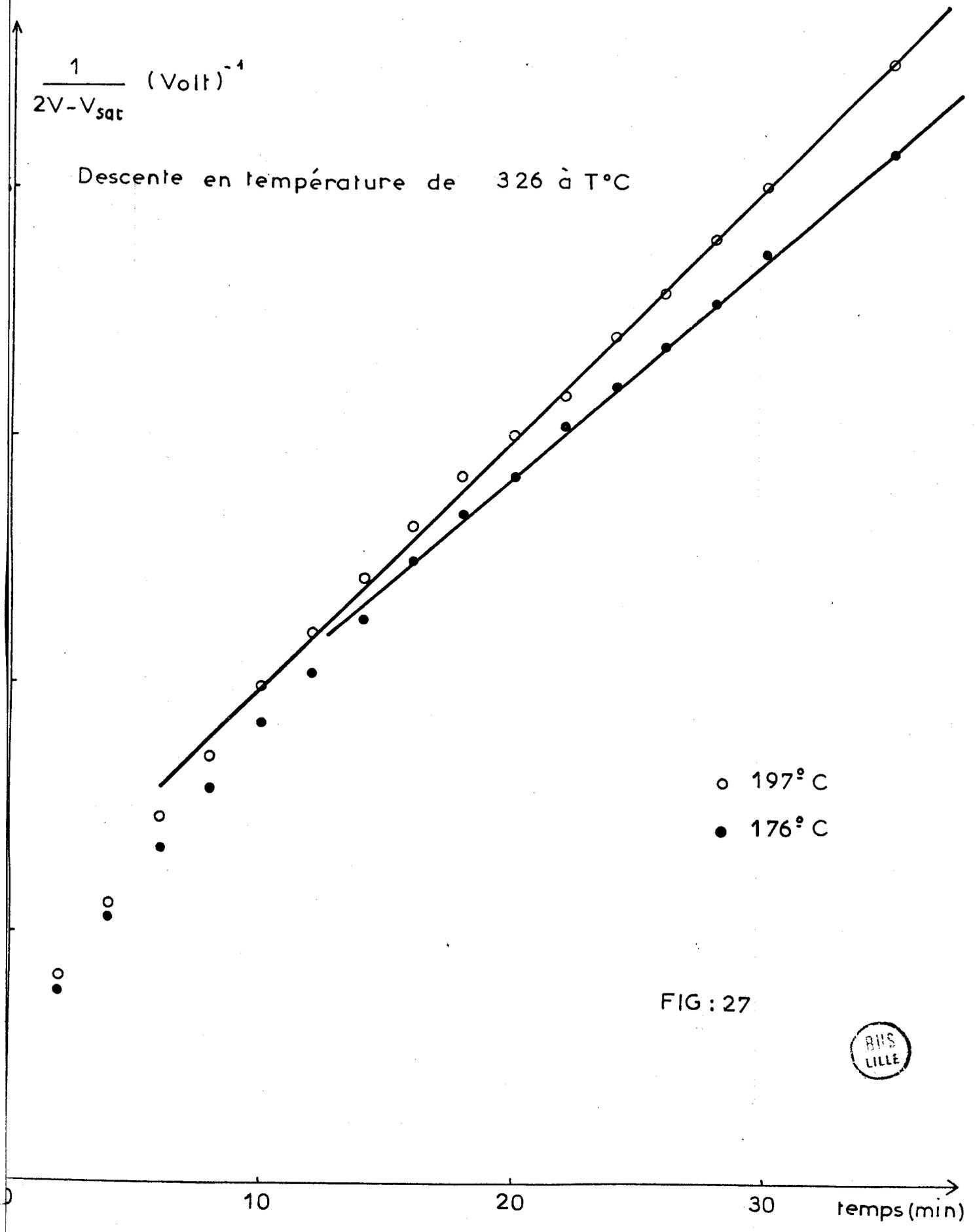
$$\frac{dm}{dt} = K' V \exp\left(-\frac{\xi}{kT}\right)$$

$$\frac{1}{2V - V_{sat}} \text{ (Volt)}^{-1}$$

Descente en température de 326 à T°C

- 197° C
- 176° C

FIG: 27



Log 10⁶ k

Energie d'activation
descente en temperature

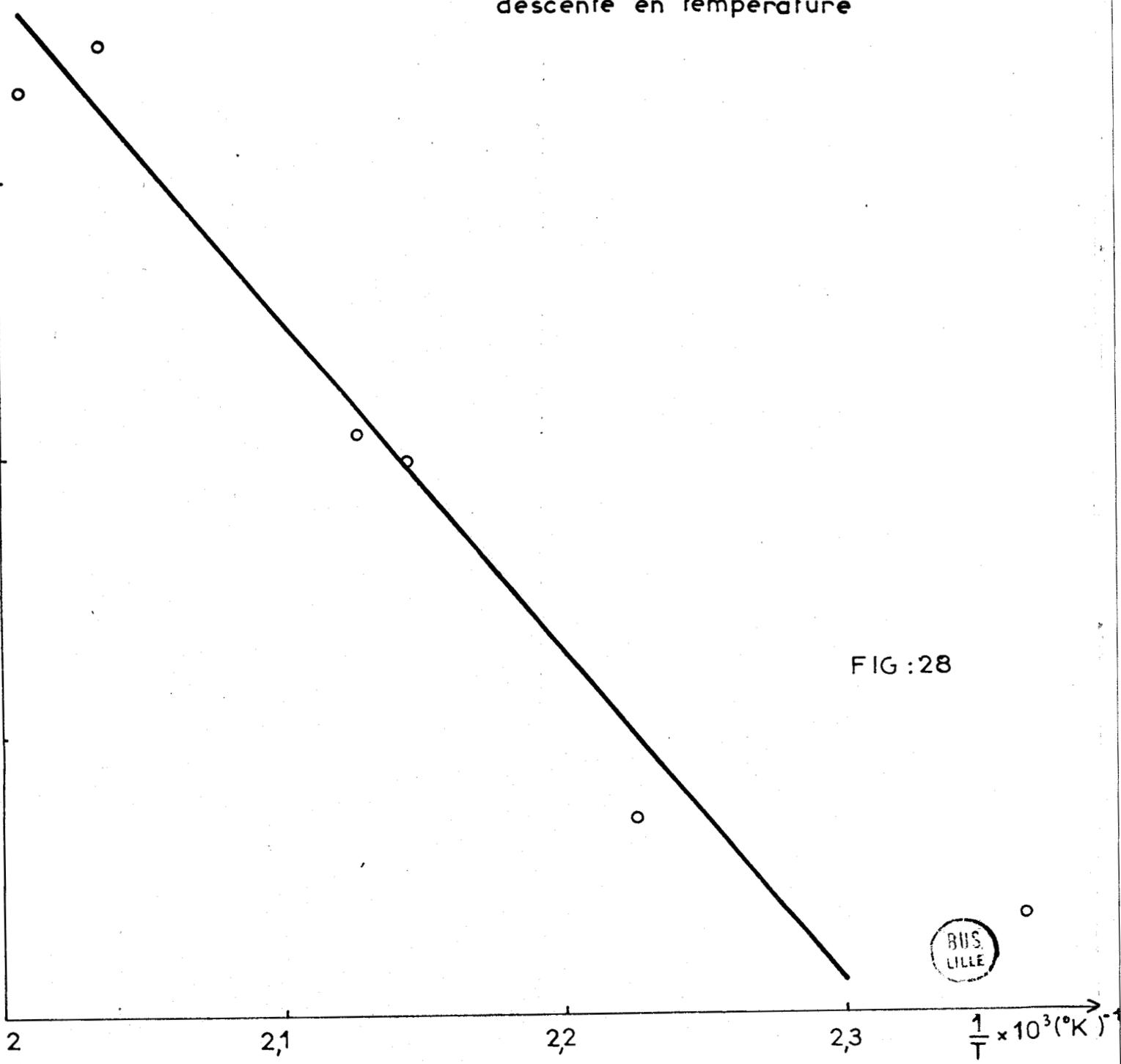


FIG :28



L'énergie d'activation de la migration des cations peut alors être obtenue par la pente de la droite $\text{Log} \left(\frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$, la valeur de $\frac{dm}{dt}$ étant mesurée sur l'enregistrement lorsque la perte de masse devient linéaire. Nous obtenons une énergie de 3,8 kcal/mole, compatible avec une énergie de diffusion.

VI - DISCUSSION :

Les conclusions proposées à partir de la description qualitative des phénomènes des phénomènes sont confirmées par l'étude quantitative : deux espèces chargées peuvent exister à la surface de l'oxyde de cobalt, O_2^- à basse température et O^- à haute température. L'existence de ces espèces a été postulée par de nombreux auteurs à partir de différentes mesures comme les dosages chimiques sur NiO (1), la calorimétrie sur Cr_2O_3 (2), la R.P.E. sur ZnO (3) et ThO_2 (4), la conductivité sur TiO_2 (5) etc...

Dans la plupart des cas, la superposition de la réduction de l'intérieur et de la désorption de surface rendent l'interprétation difficile. Dans notre cas, la difficulté a été surmontée pour deux raisons : le fait que le potentiel de surface ne dépend pas de la réduction de l'intérieur et le fait que la réduction ne se produit pas tant que le potentiel est supérieur à une valeur critique.

Le premier fait a été également observé par Cherkashin et Coll. (6) par mesure du travail d'extraction électronique de CoO_{1+x} dans la gamme CoO Co_3O_4 . Nous n'avons pas étudié toute la gamme de réduction, cependant la réduction a été poussée suffisamment pour affirmer que l'oxygène désorbé ne provient pas de la nonstoechiométrie. En effet, nous savons que nos échantillons contiennent un excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie Co_3O_4 (7), mais cette quantité est beaucoup plus faible que les pertes de masse mesurées dans nos expériences.

Le second fait peut être interprété sur la base du mécanisme proposé par Nowotny (8) pour rendre compte des variations du potentiel de surface au cours de la réoxydation d'un oxyde de cobalt profondément réduit. Nowotny trouve qu'en introduisant une petite quantité d'oxygène, le potentiel croît jusqu'à un maximum et décroît jusqu'à sa valeur initiale. En utilisant des faibles pressions partielles, l'auteur peut alors observer les détails de la réoxydation :

l'oxygène s'adsorbe sous forme négative, le champ électrique résultant du transfert de charge attire les ions cobalt vers l'extérieur et la charge de surface décroît. Nous n'observons pas ces effets car la pression que nous utilisons, plus grande et constante, conduit à une saturation rapide.

Ce mécanisme est analogue à celui proposé par Mott et Cabrera pour l'oxydation des métaux (9) : la diffusion des cations sous l'action d'un champ électrique dû au transfert électronique sur les oxygènes de surface. Ce mécanisme explique pourquoi, dans notre cas, il est possible de séparer les processus de la surface et de l'intérieur. Le second intervient seulement lorsque le champ électrique est suffisamment élevé, la valeur critique du champ électrique dépend de la valeur critique de la charge de surface et par conséquent du recouvrement.

Les travaux de Nowotny (8) diffèrent des nôtres sur deux points : l'auteur utilise une loi cinétique de type Langmuir et non d'Elovich pour la variation de potentiel et il trouve une énergie d'activation de la migration des cations vers la surface de 23 kcal/mole, alors que nous trouvons 4 kcal/mole. Il est évident que, lorsque de petites quantités sont adsorbées, une étude détaillée de la cinétique n'est pas possible. Les calculs de Nowotny ne sont pas entachés d'erreur cependant car le domaine de recouvrement utilisé est faible. L'énergie d'activation de la diffusion a été déterminée par Nowotny dans un domaine de température inférieur au nôtre : le champ peut être différent pour différentes vitesses et, à basse température et faibles recouvrements, la dissociation de la molécule oxygène ou de l'ion moléculaire O_2^- peut apporter une contribution à l'énergie d'activation.

Nous avons établi l'existence de deux espèces ioniques, mais notre méthode ne donne aucune information sur la présence éventuelle d'espèces non chargées. La thermodésorption peut détecter n'importe quelle espèce, mais sans pouvoir cependant distinguer espèces chargées et non chargées. Les deux méthodes sont à ce sujet complémentaires.

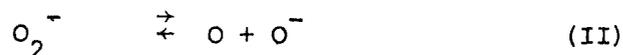
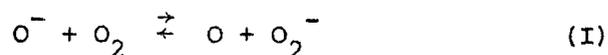
Halpern et Germain (10), par thermodésorption rapide, ont mis en évidence trois espèces oxygène à la surface de l'oxyde de cobalt, se désorbant respectivement à 120, 300 et 430°C. Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : quand la température croît, une fraction des O_2^- se désorbe, le reste se transforme en O^- . A plus haute température, les O^- se recombinent et se désorbent. Finalement, la réduction de l'intérieur se produit. Halpern et Germain ont également observé le fait que les aires des pics dépendent des condi-

tions expérimentales. Ceci peut être dû à deux raisons : la désorption des O^- et des O_2^- du réseau peut se produire en même temps et le pic de O_2^- peut dépendre des vitesses relatives de désorption et de conversion en O^- . La concordance entre mesures du potentiel et expériences de thermodésorption montre qu'il n'y a aucune raison de considérer l'existence d'autres espèces non chargées.

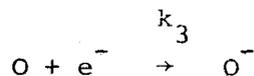
Notre description des réactions entre espèces oxygène de surface est en accord avec les expériences d'échange isotopique d'oxygène. Aucun hétéro-échange n'est observé à basse température (11), ceci est dû au fait que l'oxygène n'est pas dissocié. De plus, la vitesse d'échange déterminée par Kiyoura (12) à différentes températures n'est mesurable qu'à partir de 150°C, température à laquelle le recouvrement de la surface par O^- devient important.

L'interprétation de l'adsorption à basse température et des cinétiques d'interconversion des espèces de surface est assez simple. Il n'en est pas de même pour l'adsorption à haute température. L'interprétation habituelle d'un ordre 1/2 est que l'oxygène est en équilibre avec des espèces de surface dissociées. L'étape déterminante est dans notre cas le transfert électronique à travers la barrière de potentiel, l'équilibre ne peut donc pas faire intervenir ce transfert. Il serait cependant surprenant que l'oxygène puisse se dissocier en espèces neutres sur un oxyde.

Si l'hypothèse de l'équilibre entre oxygène gazeux et espèces dissociées neutres est écartée, nous pouvons considérer que les équilibres de surface suivants s'établissent :



De telles réactions ne modifient pas la charge de surface donc le potentiel. Les équilibres étant établis, l'adsorption se poursuit par transfert électronique de l'intérieur du solide vers la surface, ceci constituant la vitesse déterminante :



Si il existe des espèces O non chargées à la surface, leur concentration doit être très faible. La vitesse d'adsorption est alors donnée par l'expression :

$$v = k_3 \sqrt{k_1 k_{II}} \sqrt{P_{O_2}} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Pour étayer un tel mécanisme, il est nécessaire de connaître la structure de la couche superficielle. Nos mesures peuvent apporter quelques informations sur ce point. Dans l'équation (1) reliant la variation de potentiel au recouvrement, nous connaissons $\Delta V/N$. Prenant pour valeur de ϵ celle de l'intérieur du Co_3O_4 : $10 \epsilon_0$, nous pouvons calculer $\mu = e \times d$, si e est la charge de l'électron et d la distance entre les charges négatives présentes sur O^- et O_2^- et les charges positives portées par les ions cobalt sous-jacents. Nous obtenons alors un ordre de grandeur pour d : $3,6 \text{ \AA}$ dans les deux cas. Ces distances sont compatibles avec les distances $\text{Co}^{3+} \text{O}^{--}$ et $\text{Co}^{2+} \text{O}^{--}$ de l'intérieur du solide respectivement égales à $1,9$ et 2 \AA en tenant compte de l'erreur possible sur la valeur de ϵ .

Lorsque la surface est saturée par l'oxygène à 400°C (oxyde de cobalt stabilisé), le recouvrement est de $(1,8 - 1,9) \times 10^{18}$ ions O^- par m^2 , ce qui correspond à une surface de 52 à 55 \AA^2 par ion O^- . Ceci est nettement supérieur à l'aire occupée par les ions cobalt sur les plans de plus grande densité de Co_3O_4 Co^{2+} 23 à 32 \AA^2 , Co^{3+} 10 à 28 \AA^2 . Il semble qu'à saturation un certain nombre de sites cobalt ne sont pas occupés par l'oxygène. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre V.

Le fait que le moment dipolaire des espèces chimisorbées correspond à une paire de charges positive et négative séparées par une distance définie proche de la distance minimum d'approche des deux ions et le fait que la distance entre dipôles est relativement grande, expliquent pourquoi les variations de potentiel sont proportionnelles au recouvrement.

VII - CONCLUSION -

Cette étude nous a amenés à un certain nombre de résultats : la nature des espèces chimisorbées et le fait que l'étape déterminante de l'adsorption est le transfert électronique de l'intérieur du solide vers la surface ; ce transfert étant gouverné par la barrière de potentiel créée par la charge de surface.

Cette étude nous conduit également à un certain nombre de questions :

- Comment cette cinétique particulière régie par la barrière de potentiel interviendra-t-elle dans les cinétiques des réactions catalytiques ?

- Quelle est la structure exacte de la surface ?
- Quels sont les facteurs limitant le recouvrement ?

En particulier, pourquoi le recouvrement observé à saturation est-il nettement inférieur au maximum attendu et pourquoi ce recouvrement à saturation ne dépend-il pas de la charge et de la dissociation des espèces ?

2EME PARTIE - CHAPITRE II

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

-=0000000=-

- (1) A. BIELANSKI et M. NAJBAR
J. Catalysis 25, 398 (1972).
- (2) D.A. DOWDEN et W.E. GARNER
J. Chem. Soc. 893 (1939).
- (3) K.M. SANCIER
J. Catalysis 5, 314 (1966) ; 9, 331 (1967).
- (4) M. BREYSSE, B. CLAUDEL et J. VERON
Kinet. Katal. 14, 102 (1973).
- (5) J.M. HERRMANN, H. LATREILLE, P. VERGNON, J. VERON et
S.J. TEICHNER
J. Chim. Phys. 71, 943 (1974).
- (6) A.E. CHERKASHIN, F.I. VILESOV et G.L. SEMIN
Sov. Phys. Solid State 11, 511 (1969).
- (7) L.R. LE COUSTOMER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 72, 756 (1975).
- (8) J. NOWOTNY
Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 21, 821 (1973).
- (9) N. CABRERA et N.F. MOTT
Rept. Progr. Phys. 12, 163 (1948).
- (10) B. HALPERN et J.E. GERMAIN
J. Catalysis 37, 44 (1975).



(11) V.V. POPOVSKY, G.K. BORESKOV et V.S. MUZYKANTOV
Zh. Fiz. Khim. 35, 192 (1961).

(12) T. KIYOURA
Bull. Chem. Soc. Japan 39, 2135 (1966).

C H A P I T R E I I I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

ETUDE DU POTENTIEL DE L'OXYDE DE COBALT
DANS LES CONDITIONS DE LA REACTION CATALYTIQUE

--00000000--

Pour rendre compte des lois cinétiques régissant une réaction catalytique donnée, par exemple interpréter les variations de la vitesse avec les pressions partielles de réactifs, on recherche un mécanisme prenant en compte trois sortes d'éléments :

- Les vitesses d'adsorption et de désorption de chacun des réactifs et des produits.
- Le partage des sites superficiels dont le nombre est limité entre les diverses espèces adsorbées.
- Les valeurs relatives des constantes de vitesse.

On admet généralement que les vitesses d'adsorption et de désorption ne dépendent que du nombre de sites participant à l'étape et éventuellement des pressions de réactifs. L'exemple type admis pour de nombreuses réactions d'oxydation est le mécanisme de Mars et Van Krevelen (1), que nous rappellerons dans le premier paragraphe.

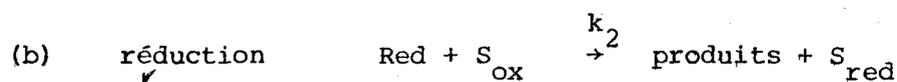
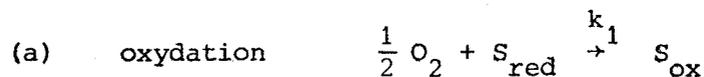
Nous avons montré que la vitesse d'adsorption de l'oxygène dépend du potentiel de surface, le potentiel contribuant à l'énergie d'activation. Cette particularité doit avoir une grande influence sur les lois cinétiques obtenues finalement, bien que les travaux déjà publiés (2-5) n'aient jamais signalé de tels effets qu'ils ne pouvaient pas voir.

Pour étudier ces effets, nous fixerons notre attention sur le problème du partage des sites superficiels en régime catalytique, en mesurant la charge de la surface grâce au potentiel.

Nous avons choisi d'étudier les réactions d'oxydation des hydrocarbures, le méthane et les oléfines en particulier, sur l'oxyde de cobalt.

I - MECANISME DE MARS ET VAN KREVELEN -

Le mécanisme s'écrit :



S_{red} et S_{ox} représentent le site respectivement réduit et oxydé. Ce mécanisme suppose que les vitesses d'oxydation du réducteur adsorbé et la désorption des produits sont très rapides par rapport aux vitesses d'oxydation et de réduction du site.

Si $\{S_{\text{red}}\}$ et $\{S_{\text{ox}}\}$ sont les concentrations superficielles de sites réduits et oxydés, les vitesses des réactions d'oxydation et de réduction sont :

$$(c) \quad v_{\text{ox}} = k_1 \sqrt{P_{O_2}} \{S_{\text{red}}\}$$

$$(d) \quad v_{\text{red}} = k_2 P_{\text{red}} \{S_{\text{ox}}\}$$

Lorsque le régime stationnaire est établi, les vitesses sont égales et :

$$(e) \quad v = v_{\text{ox}} = v_{\text{red}} = k_1 \sqrt{P_{O_2}} \{S_{\text{red}}\} = k_2 P_{\text{red}} \{S_{\text{ox}}\}$$

Le bilan d'occupation de la surface est donné par la relation :

$$(f) \quad \{S_{\text{red}}\} + \{S_{\text{ox}}\} = \{S_T\}$$

qui exprime que chaque site est soit oxydé, soit réduit.

Des expressions précédentes, nous obtenons :

$$\frac{\{S_{ox}\}}{k_1 \sqrt{P_{O_2}}} = \frac{\{S_{red}\}}{k_2 P_{red}} = \frac{\{S_T\}}{k_1 \sqrt{P_{O_2}} + k_2 P_{red}}$$

et

$$v = v_{ox} = v_{red} = \frac{k_1 \sqrt{P_{O_2}} k_2 P_{red} \{S_T\}}{k_1 \sqrt{P_{O_2}} + k_2 P_{red}}$$

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{S_T k_1 \sqrt{P_{O_2}}} + \frac{1}{S_T k_2 P_{red}}$$

Le mécanisme est vérifié si les courbes, représentant les variations de $1/v$ en fonction de $1/\sqrt{P_{O_2}}$ à P_{red} constante, et $1/v$ en fonction de $1/P_{red}$ à P_{O_2} constante, sont des droites. Les pentes de ces droites permettent de déterminer $S_T k_1$ et $S_T k_2$, et à partir d'une famille de droites à différentes températures il est possible de calculer les énergies d'activation des réactions d'oxydation et de réduction.

La validité du mécanisme est établie par le critère d'alignement des points des courbes $1/v = f(1/\sqrt{P_{O_2}})$ et $g(1/P_{red})$. Cependant, pratiquement, l'activité catalytique doit être mesurable dans de bonnes conditions, il est donc difficile de faire varier les pressions partielles d'oxygène et de réducteur dans une grande gamme. Dans l'intervalle de pression étudié, il est en général possible d'aligner les points.

II - ETUDE DU POTENTIEL DE SURFACE -

1° - Résultats expérimentaux :

Deux injecteurs placés sur l'un des circuits d'argon permettent d'introduire l'oxygène et le réducteur dans la cellule. Les pressions partielles des gaz sont calculées à partir des débits mesurés à l'aide de rotamètres et de débitmètres thermiques.

Les valeurs du potentiel de l'oxyde de cobalt sous mélange oléfine oxygène et méthane oxygène sont indiquées sur le tableau VI. La référence est le graphite. Le potentiel est indépendant du débit total de gaz, mais est fonction des pressions relatives d'oxygène et de réducteur. Les variations sont faibles, 100 mV au maximum (figures 29 à 32).

T A B L E A U VI

Gaz	T°C	P _{red} atm	P _{O₂} atm	V _E (Volt)
Méthane	360	0,04	0,96	1,32
Butène	330	0,03	0,20	0,4
Ethylène	330	0,03	0,20	0,54

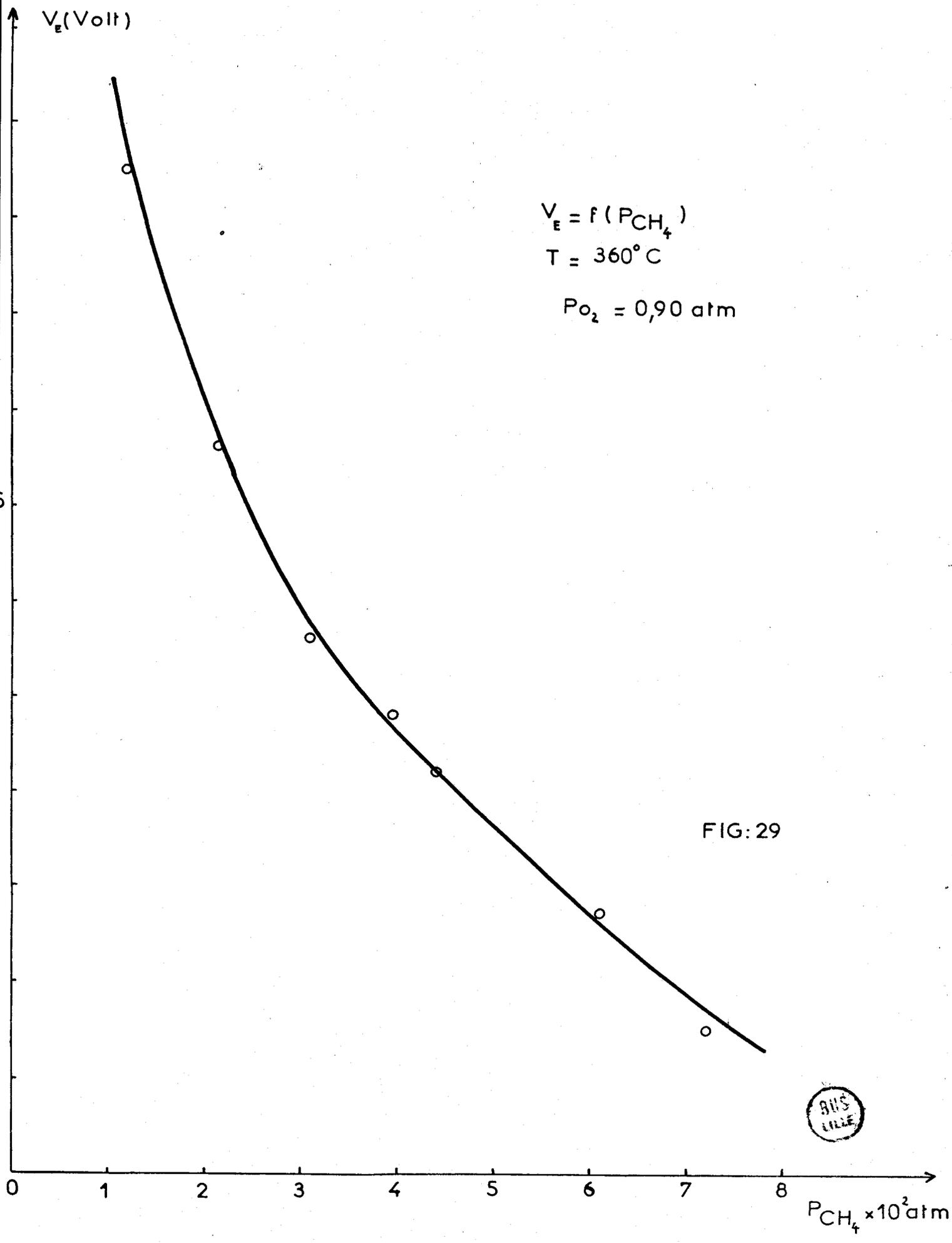
Lorsque la température croît, le potentiel devient plus négatif dans les trois cas, les variations sont cependant faibles.

En régime catalytique, le potentiel de la surface par rapport au graphite est intermédiaire entre sa valeur sous vide (0,3 V) et sa valeur sous oxygène (1,5 V). Ces résultats montrent que des espèces négatives se trouvent à la surface et que le recouvrement n'est pas total.

2° - Mécanisme :

L'étude de la surface sous oxygène effectuée au chapitre II a montré que, dans le domaine de température des réactions d'oxydation catalytiques ($T > 300^{\circ}\text{C}$), l'espèce chimisorbée à la surface est O^- . La vitesse d'adsorption de O^- est complexe, puisque l'énergie d'activation dépend de la charge de la surface.

En régime catalytique, le potentiel de surface varie, la charge de la surface varie donc également. Le mécanisme de Mars et Van Krevelen écrit précédemment ne prend pas en compte ces phénomènes expérimentaux. Nous pouvons le reprendre et modifier certaines étapes moyennant les hypothèses suivantes :



V_E (Volt)

$$V_E = f(P_{O_2})$$

$$T = 360^\circ\text{C}$$

$$P_{CH_4} = 0,024 \text{ atm}$$

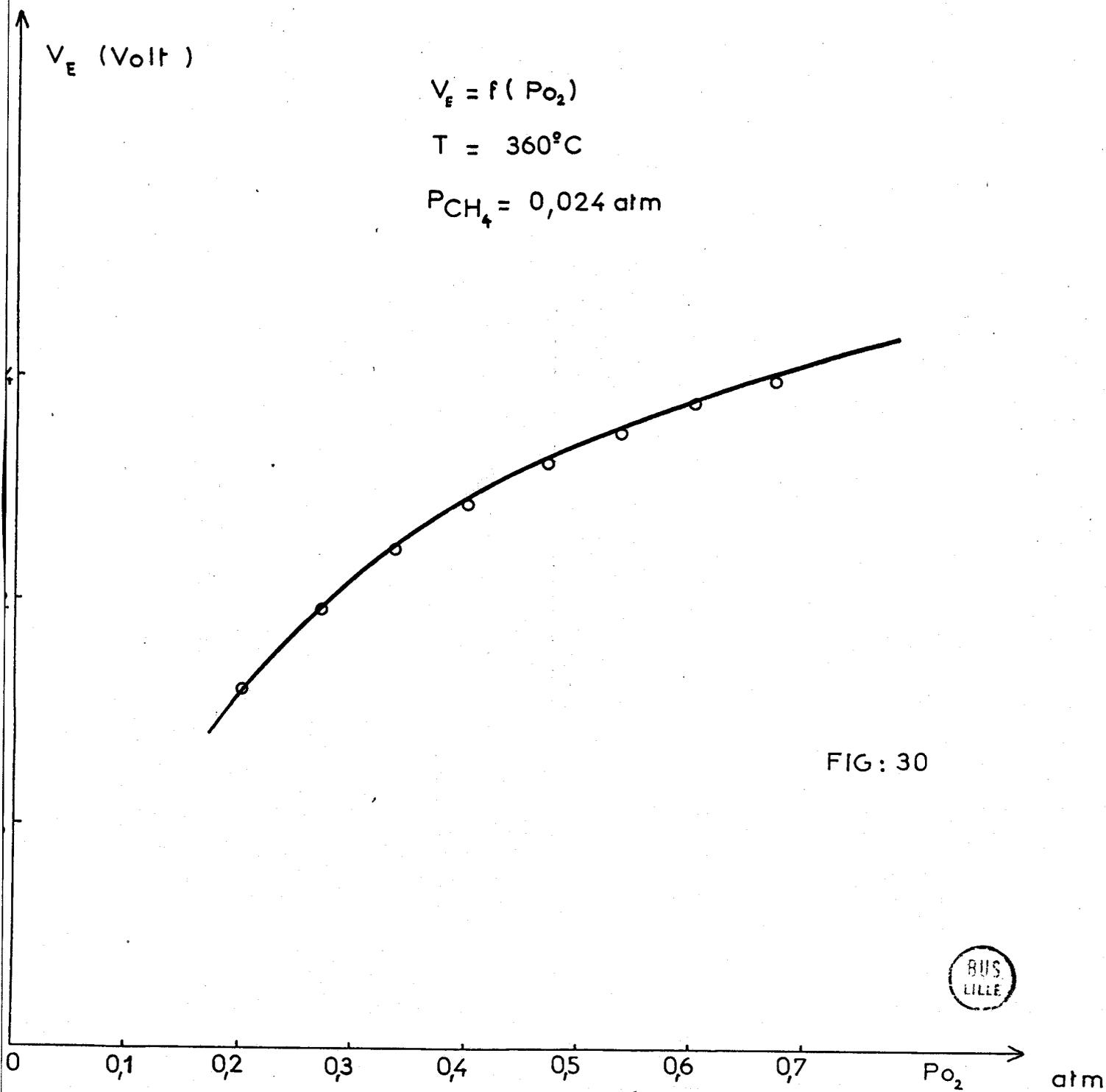
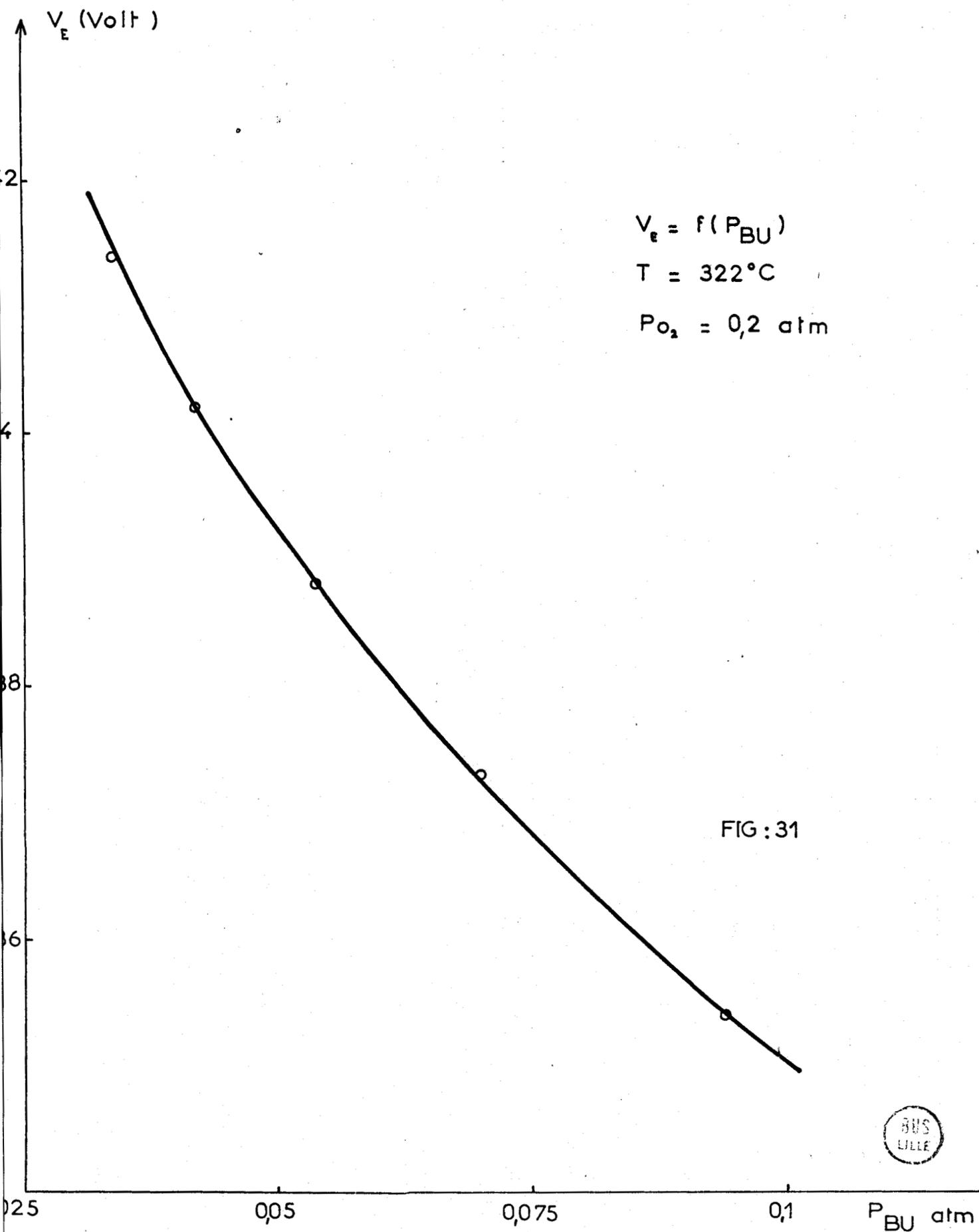


FIG: 30

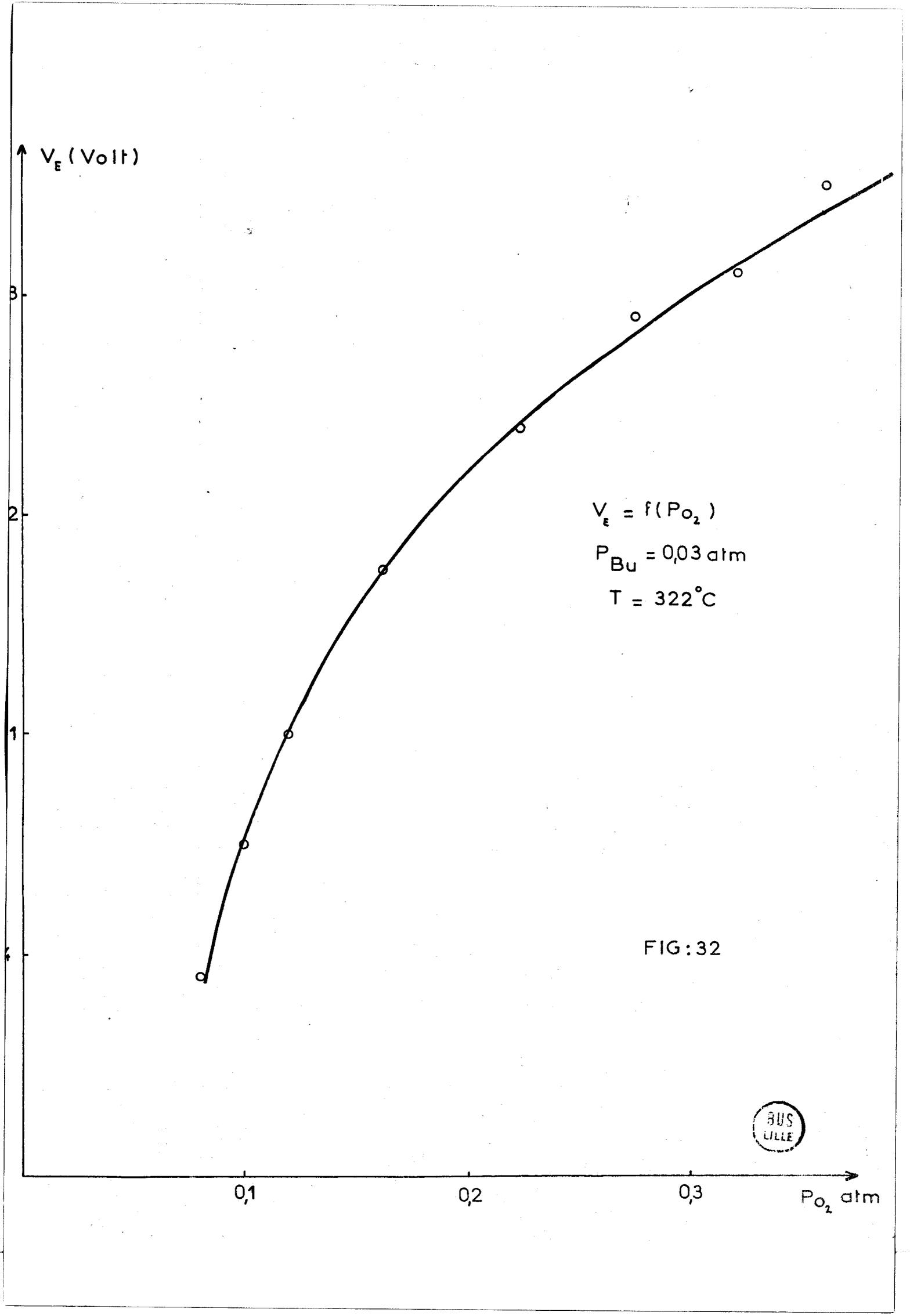




$V_e = f(P_{BU})$
 $T = 322^\circ\text{C}$
 $P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$

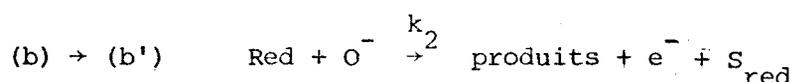
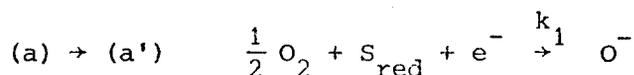
FIG : 31





- L'espèce oxygène active est O^- , sa vitesse d'adsorption est celle déterminée au chapitre II.
- La valeur du potentiel varie linéairement avec le recouvrement de la surface en O^- , ce qui suppose que les autres espèces de surface n'ont pas de moment dipolaire ou que la contribution dipolaire V_o de ces espèces est constante $V = a\{O^-\} + V_o$.

Le mécanisme s'écrit :



en considérant que les vitesses d'oxydation du réducteur adsorbé et de désorption des produits sont très rapides. La seule différence avec le mécanisme précédent est qu'on explicite un peu S_{ox} .

Les vitesses d'oxydation et de réduction s'expriment de la façon suivante :

$$(c) \rightarrow (c') \quad v_{ox} = k_1 \sqrt{P_{O_2}} \{S_{red}\} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$(d) \rightarrow (d') \quad v_{red} = k_2 P_{red} \{O^-\}$$

La vitesse de la réduction est la même que précédemment. La vitesse de l'oxydation par contre contient le facteur $\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$ où V dépend de $\{O^-\}$.

Au régime stationnaire, les deux vitesses sont égales :

$$(e) \rightarrow (e') \quad v = v_{ox} = v_{red} = k_1 \sqrt{P_{O_2}} \{S_{red}\} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = k_2 P_{red} \{O^-\}$$

La différence entre les équations (e) et (e') est que la forme de la dépendance en $\{O^-\}$ est changée. En fait, la différence n'est pas de forme mais de fond : en effet, l'équation (e') peut se mettre sous la forme :

$$\frac{eV}{kT} = \text{Log} \frac{k_1 \sqrt{P_{O_2}}}{k_2 P_{red}} + \text{Log} \frac{\{S_{red}\}}{\{O^-\}}$$

$\{S_{red}\}$ et $\{O^-\}$ sont des fonctions linéaires du potentiel, si on excepte les cas limites où $\{S_{red}\}$ et $\{O^-\}$ sont proches de 0, on voit que les variations de

$\text{Log} \frac{\{S_{\text{red}}\}}{\{O^-\}}$ sont négligeables devant celles de V. L'équation (e') peut s'écrire :

$$\frac{eV}{kT} = \text{Log} \frac{k_1 \sqrt{P_{O_2}}}{k_2 P_{\text{red}}} + \text{constante}$$

V et par conséquent $\{O^-\}$ sont donc déterminés en fonction de P_{O_2} et P_{red} par la seule équation (e'), sans recourir à l'équation (f). En d'autres termes, l'occupation de la surface en régime stationnaire n'est pas déterminée par la compétition entre sites réduits et oxydés sur une surface à nombre de sites limités, mais par le fait que le recouvrement en O^- agit directement sur la cinétique de formation des O^- donc par les équations (c') et (e').

3° - Discussion :

Lorsque les pressions d'oxygène et de réducteur varient à température constante, le potentiel varie peu, les concentrations $\{S_{\text{red}}\}$ et $\{O^-\}$ varient donc peu également, l'équation (e') peut être utilisée sous la forme :

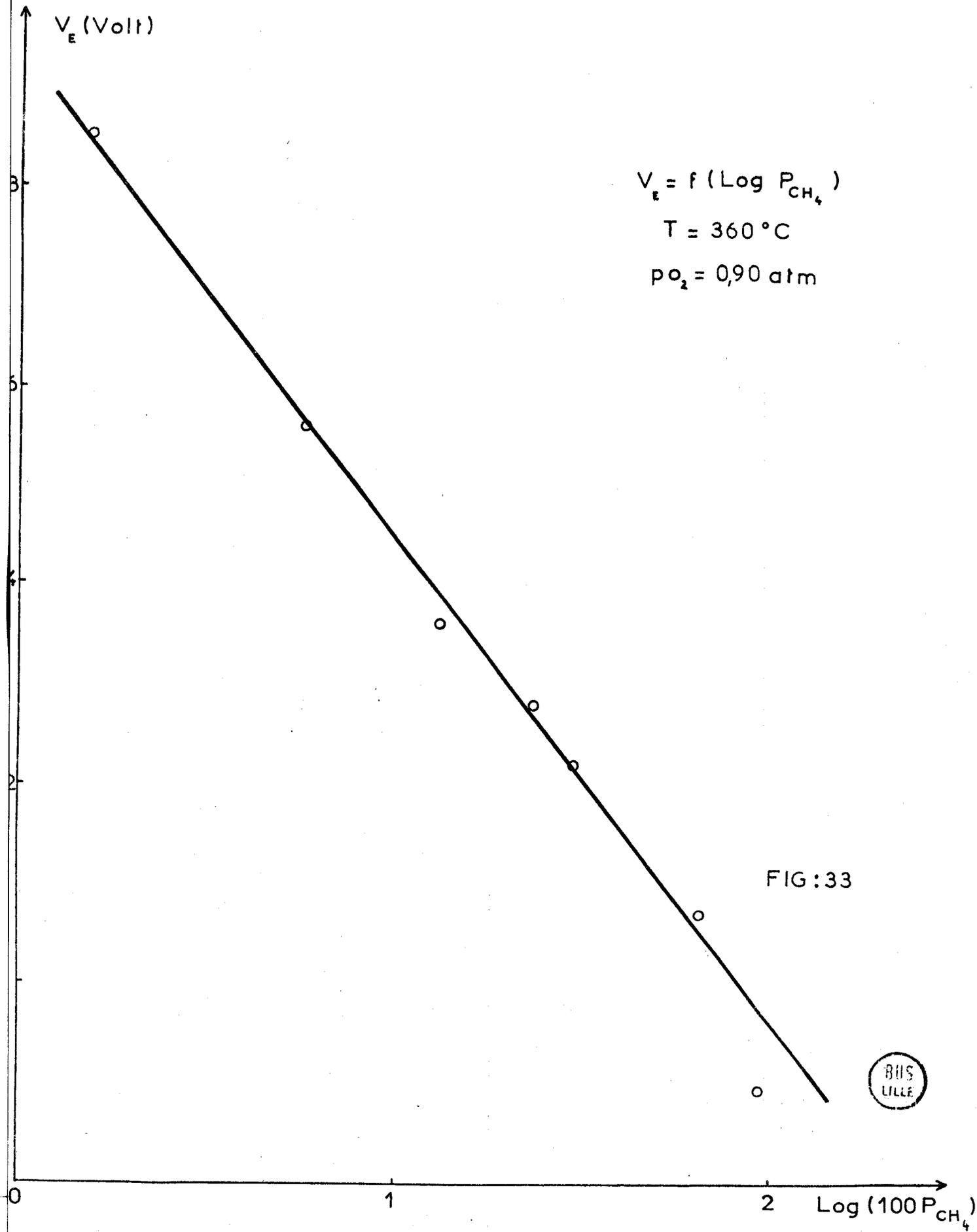
$$V = \frac{kT}{e} \text{Log} \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{P_{\text{red}}} + K \quad (2)$$

K = constante

Cette équation est vérifiée expérimentalement. En effet, les courbes représentatives des variations de V en fonction de $\text{Log} P_{O_2}$ et $\text{Log} P_{\text{red}}$ sont des droites de pentes respectivement égales à $\frac{kT}{2e}$ et $-\frac{kT}{e}$ (figures 33 à 36, tableau VII).

Les pentes des droites obtenues lorsqu'on fait varier les pressions de réducteur sont plus proches de la valeur théorique que celles obtenues pour des pressions d'oxygène variables. Cela tient à deux raisons :

- Les variations de potentiel dans le second cas sont deux fois moins grandes que dans le premier, l'erreur sur la mesure est donc doublée.
- La seconde raison est d'ordre technologique : le débit de réducteur est faible par rapport au débit total de gaz, une variation de ce débit ne modifie pas la conductibilité thermique du mélange. Le débit d'oxygène par contre varie dans une grande



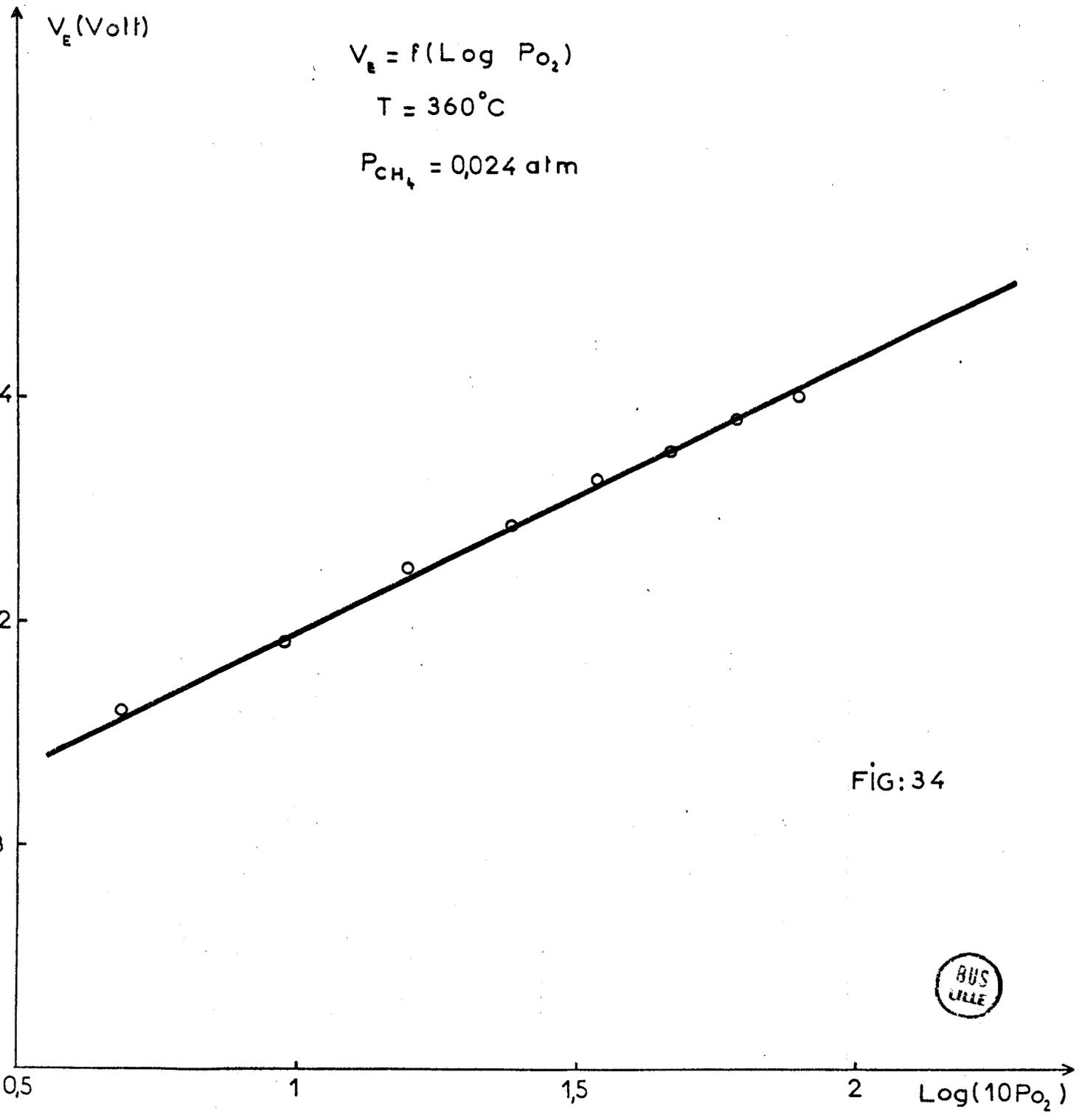


FIG: 34



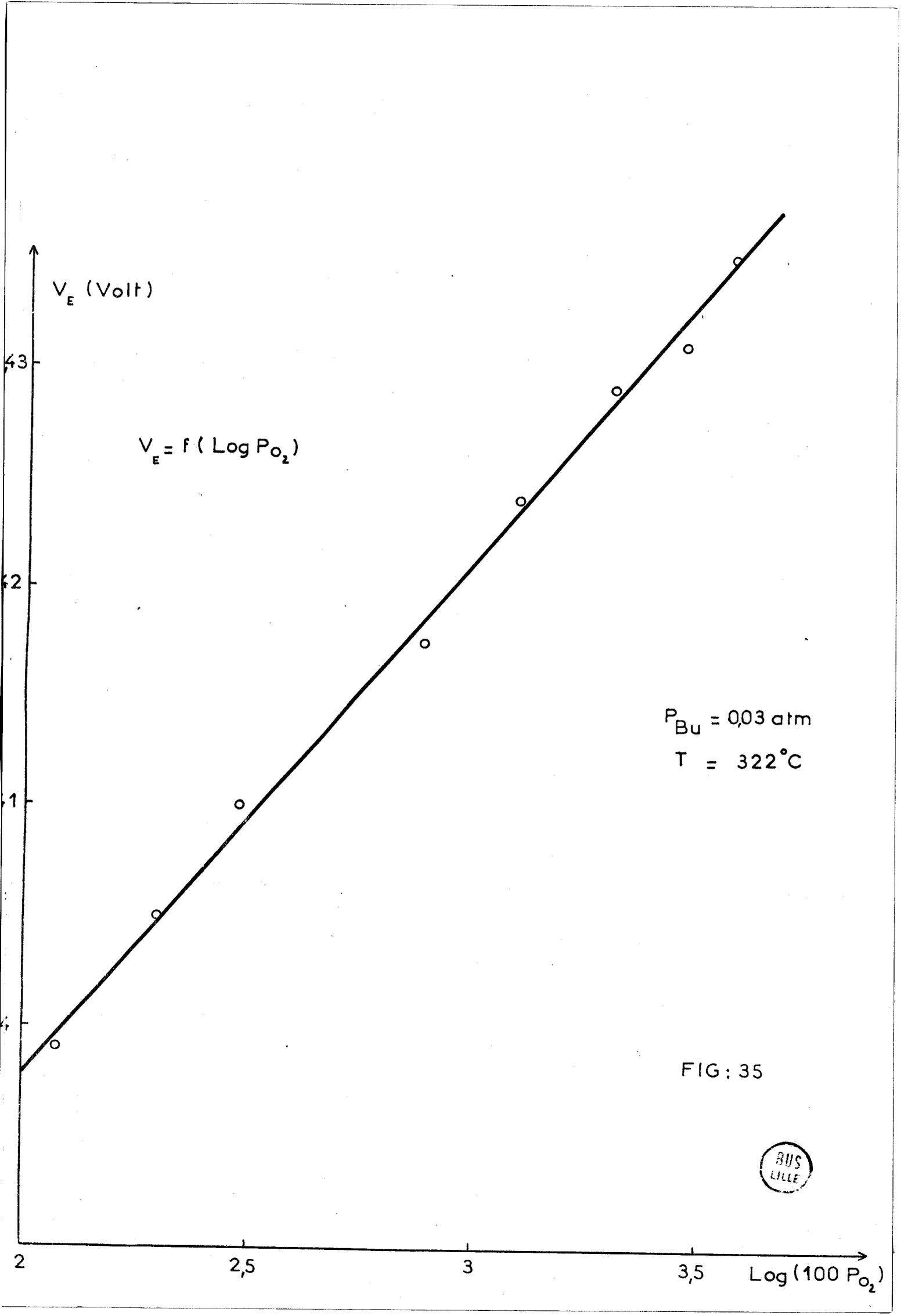
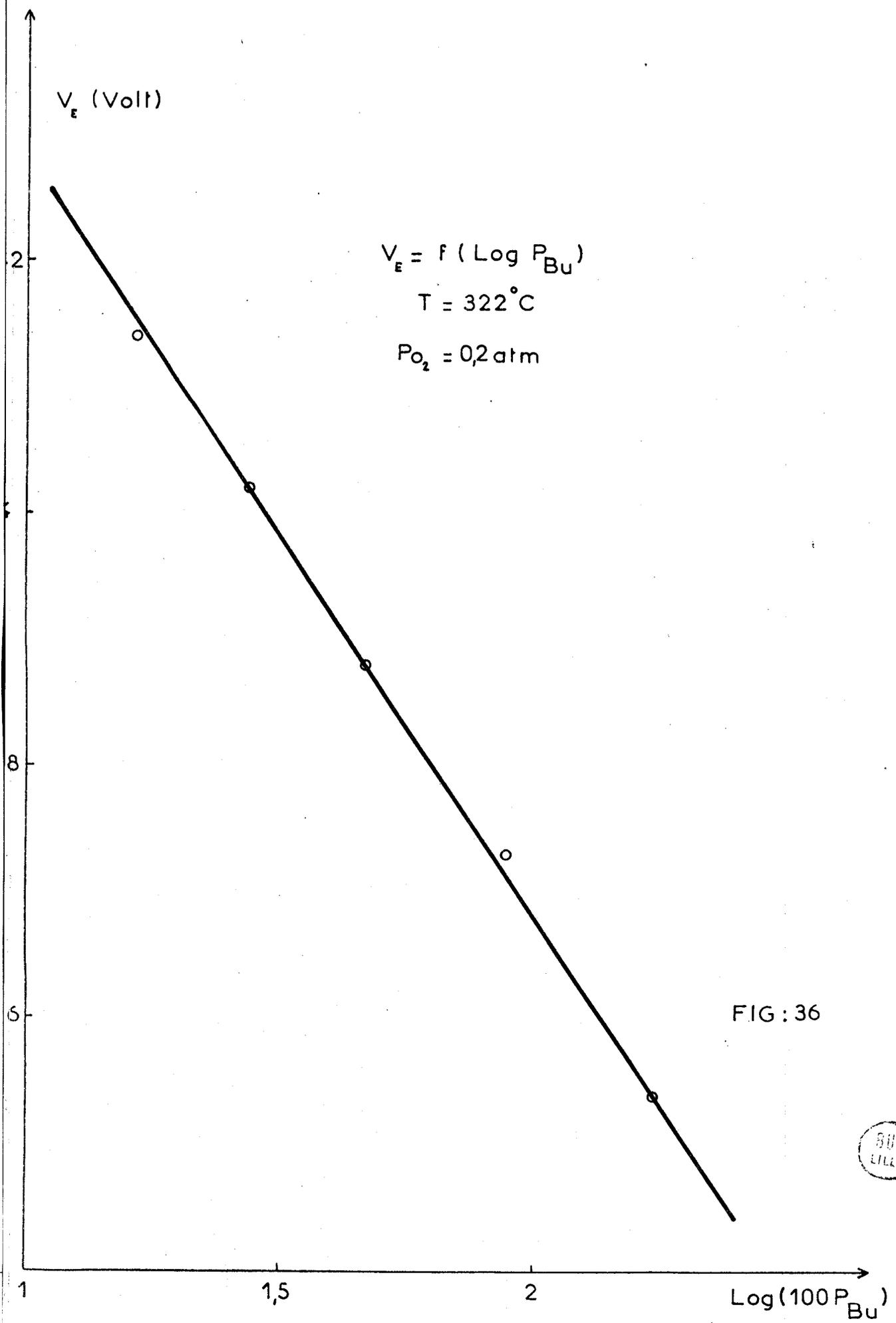


FIG: 35





T A B L E A U VII

Mélange	T°C	P _{red} atm	P _{O₂} atm	Pente mV	$\frac{kT}{eP}$
CH ₄ + O ₂	375	0,012 à 0,06	0,96	51	1,1
	360	0,012 à 0,06	0,96	55	1
	350	0,012 à 0,06	0,96	52	1,04
CH ₄ + O ₂	340	0,024	0,2 à 0,65	25	2,12
	350	0,024	0,2 à 0,65	25	2,1
Butène + O ₂	360	0,035 à 0,089	0,2	59	0,93
	320	0,035 à 0,089	0,2	46	1,13
Butène + O ₂	322	7 x 10 ⁻³	0,08 à 0,36	24	2,2
Ethylène + O ₂	380	7x10 ⁻³ à 6x10 ⁻²	0,20	55	1,03



gamme, la différence des conductibilités thermiques de l'oxygène et de l'argon et la faible inertie thermique de notre système de chauffage des électrodes font qu'il est difficile de réguler la température des électrodes très précisément. Le potentiel sous mélange dépendant de la température, ceci amène une erreur supplémentaire.

Lorsque nous maintenons les pressions partielles P_{O_2} et P_{red} constantes, d'après l'équation (e'), V doit varier linéairement avec la température, c'est ce que nous vérifions expérimentalement (figure 37). La concordance entre les valeurs $\frac{kT}{2e}$ et $-\frac{kT}{e}$ théoriques et expérimentales montre que les hypothèses posées précédemment sont justifiées : l'espèce oxygène active pour les réactions d'oxydation du méthane et des oléfines est l'espèce O^- , l'énergie d'activation de la chimisorption de O^- dépend linéairement du potentiel. L'ordre par rapport au réducteur est égal à 1, l'énergie d'activation de la réduction ne dépend pas du potentiel.

Il faut noter cependant que le fait que l'équation (2) soit vérifiée lorsqu'on fait varier les pressions d'oxygène et de réducteur et la température, ne prouve pas que la troisième hypothèse sur la contribution dipolaire V_o des autres espèces de surface au potentiel soit justifiée.

Nous avons admis $V = a\{O^-\} + V_o$ avec V_o constant. Nous travaillons dans une gamme étroite de températures et de pressions, ce qui est indispensable si nous ne voulons pas être gênés par les variations des pressions des réactifs dues à leur consommation. Si des espèces chimisorbées autres que O^- contribuent au potentiel par V_o , des variations de V_o seront faibles.

Si nous exceptons le cas V_o proche de V , soit $\{O^-\}$ voisin de zéro, les variations de $\text{Log } \{O^-\} = \text{Log } \frac{(V - V_o)}{a}$ seront toujours négligeables devant celles de V , même si V_o varie, et pour l'étude du potentiel à température variable, les variations de V_o n'apporteront qu'une faible variation de la pente de la droite.

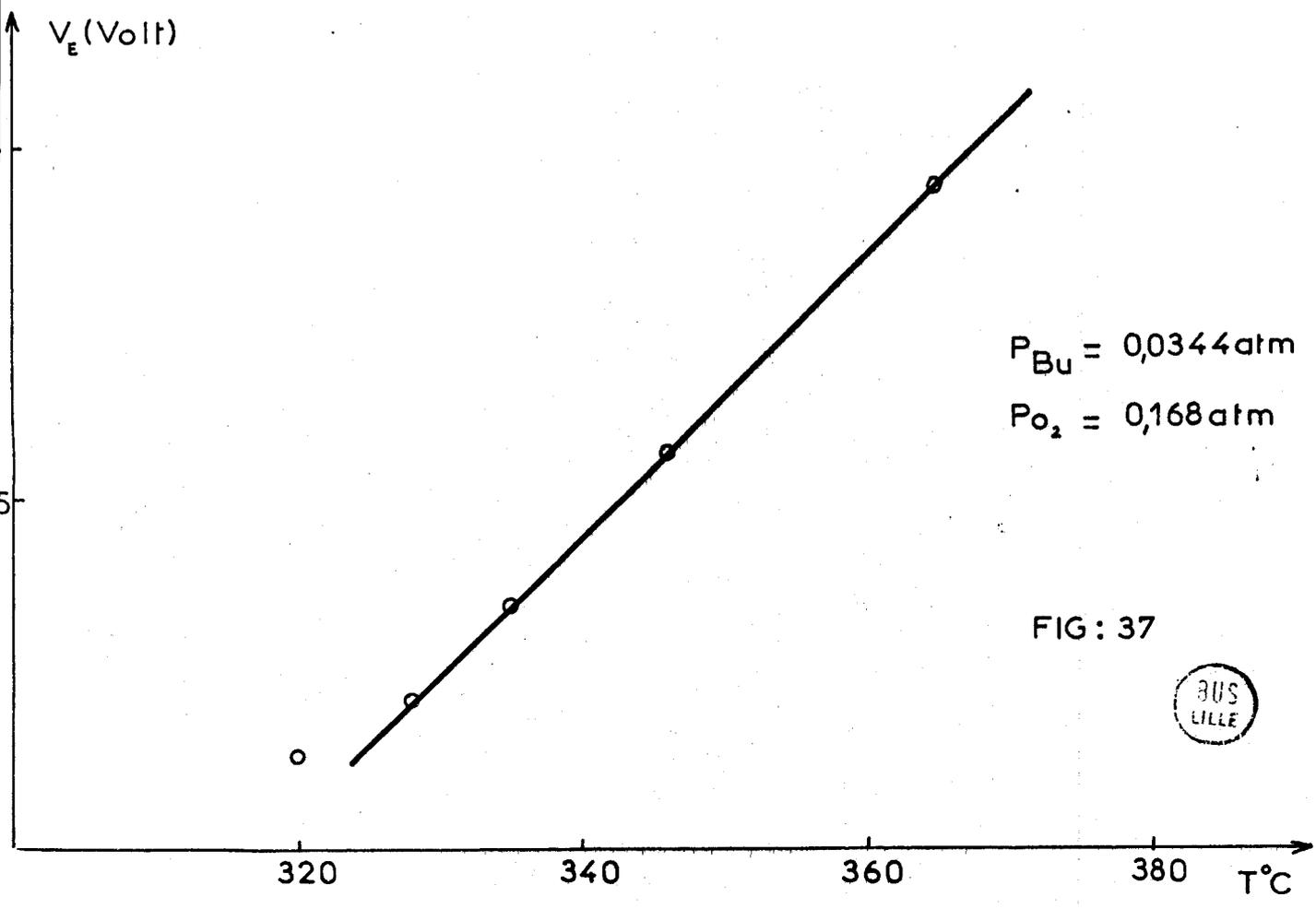
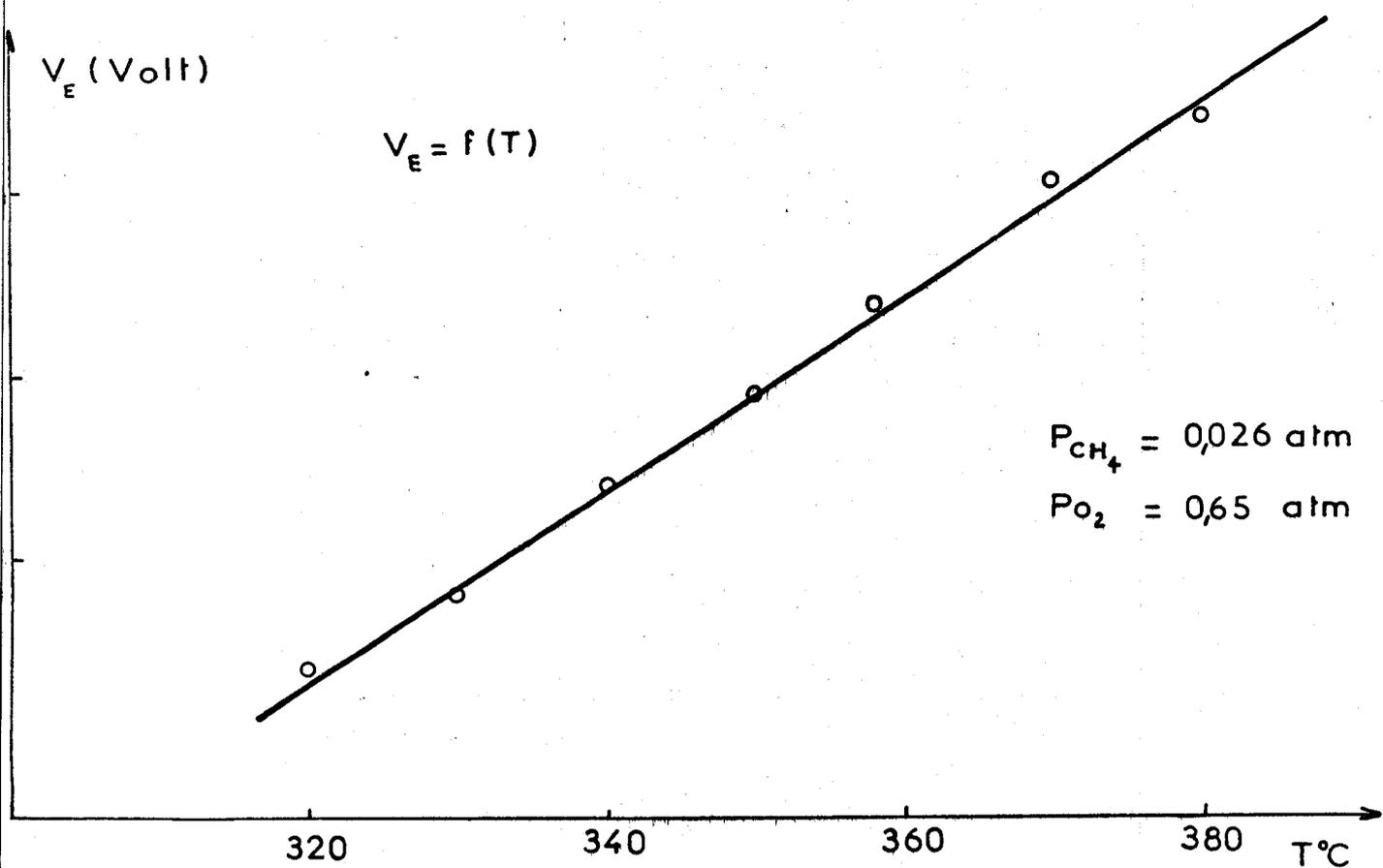


FIG: 37



III - CONCLUSION -

Dans ce chapitre, nous montrons que l'espèce de surface O^- est un intermédiaire pour les réactions d'oxydation catalytiques des hydrocarbures sur l'oxyde de cobalt. La cinétique de ces réactions doit donc être complexe, puisque l'énergie d'activation de l'adsorption des O^- dépend de la hauteur de barrière de potentiel, donc du recouvrement de la surface.

Le mécanisme du type adsorption et réduction de l'espèce O^- que nous proposons rend compte des variations de potentiel observées expérimentalement lorsque la température et les pressions partielles de réactifs varient.

A ce stade, une question se pose : ce mécanisme rend-il compte des mesures d'activité ? En effet, les mesure de potentiel en présence du mélange réactionnel ne fournissent que des informations limitées aux espèces chargées et ne permettent pas d'atteindre les espèces neutres, dont la contribution dipolaire au potentiel reste faible comparée à celle des ions.

L'étude doit donc se poursuivre par une comparaison des variations du potentiel avec les mesures d'activité catalytique et par les mesures de chimisorption des espèces afin de déterminer leurs contributions dipolaires.

2EME PARTIE - CHAPITRE III

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

--000Ω000--

- (1) P. MARS et D.W. VAN KREVELEN
Chem. Eng. Sc. (Suppl. 1954), 41 (1954).
- (2) J.E. GERMAIN, P. SPENDER et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 3168 (1965).
- (3) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ
et J.P. BEAUFILS
Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1073 (1969).
- (4) L.R. LE COUSTUMER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 72, 756 (1975).
- (5) A. CARETTE et J.P. BONNELLE
C.R. Acad. Sci. Paris 285 C, 337 (1977).

CHAPITRE IV

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

COMPARAISON AVEC LES MESURES D'ACTIVITE

--00000000--

L'influence du potentiel de surface sur la vitesse de réaction, que nous avons établie, n'est pas décelable a priori dans les mesures d'activité déjà faites au laboratoire. En effet, dans les domaines de pressions peu étendus qui ont pu être explorés, le mécanisme de Mars et Van Krevelen semble suffire à expliquer la cinétique ; de plus, les variations d'énergie d'activation qui pourraient résulter des variations du potentiel de surface sont de l'ordre de grandeur de la dispersion des mesures. C'est donc en s'appuyant sur les informations nouvelles tirées de l'étude du potentiel qu'on peut espérer approfondir la compréhension de la cinétique complète. Une telle recherche sort du cadre de ce travail, car elle nécessitera de nouvelles mesures d'activité catalytique.

Le but de ce chapitre est seulement de rappeler les résultats cinétiques déjà obtenus, de les confronter à nos données et de repérer les voies nouvelles ouvertes par notre étude.

I - RESULTATS DES MESURES D'ACTIVITE -

Les réactions d'oxydation catalytique des hydrocarbures sur l'oxyde de cobalt pur ou substitué par l'aluminium et le zinc, sont étudiées au laboratoire depuis plusieurs années (1-8). Nous rappellerons brièvement la technique de mesure et les principaux résultats obtenus pour l'oxydation du méthane, du butène et de l'éthylène sur Co_3O_4 .

1° - Méthode de mesure :

Le principe est d'envoyer sur le catalyseur chauffé à la température désirée le mélange de réactifs et de doser les produits dans le mélange sortant du réacteur.

a) Microréacteur différentiel :

Deux types de réacteurs sont utilisés, le premier fonctionne par simple passage des gaz sur le catalyseur, le second est un réacteur à recyclage.

Dans les deux cas le solide est déposé en quantité très faible, 2 à 5 mg, ce qui facilite l'accessibilité du catalyseur aux réactifs et diminue la diffusion. Le taux de conversion est toujours faible, le débit de réactifs est élevé, de sorte que les produits de la réaction sont évacués rapidement.

La mesure de l'activité est significative lorsqu'elle est indépendante du débit total de réactifs.

b) Analyse des produits :

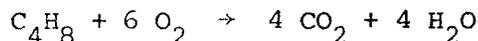
Les réactions étudiées sont l'oxydation du méthane :



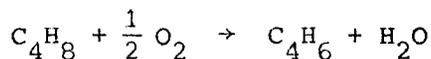
l'oxydation de l'éthylène :



l'oxydation du butène, qui conduit à deux types de produits l'oxydation totale :



l'oxydation ménagée en butadiène :



Le mélange sortant du réacteur passe dans un doseur infra-rouge qui permet l'enregistrement en continu de la teneur en gaz carbonique.

Le dosage du butadiène et du butène restant est effectué à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.).

Les activités sont exprimées en nombre de moles de produits (CO_2 ou butadiène) par heure et par m^2 de surface du catalyseur.

2° - Résultats :

Les résultats sont consignés dans le tableau VIII.

a) Oxydation du méthane :

Les courbes $\log v = f(\log P_{O_2})$ et $f(\log P_{CH_4})$, v étant la vitesse de production de CO_2 , sont des droites, il est donc possible de définir des ordres partiels apparents (figure 38).

L'ordre par rapport au méthane est élevé (0,9) tandis que pour l'oxygène il est faible (0,1 - 0,2).

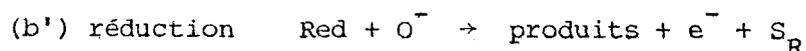
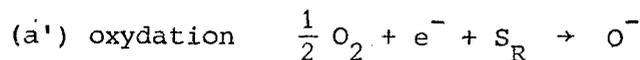
b) Oxydation des oléfines :

Il n'est pas possible dans ce cas de parler d'ordres apparents, les graphes représentant $\log v$ en fonction de $\log P_{red}$ et $\log P_{O_2}$ n'étant pas des droites (figures 39 et 40).

Nous constatons que la vitesse de l'oxydation totale tend vers une limite lorsque la pression d'oléfine croît. Lorsque cette limite est atteinte, la vitesse de l'oxydation ménagée du butène en butadiène présente, pour le butène, un ordre tendant vers 1 tandis que l'ordre par rapport à l'oxygène devient nul ou négatif.

II - APPLICATION DU MECANISME AVEC BARRIERE DE POTENTIEL AUX MESURES D'ACTIVITE -

Le mécanisme s'écrit :



Les vitesses s'expriment par :

$$(c') \quad v_{ox} = k_1 \sqrt{P_{O_2}} \{S_{red}\} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$(d') \quad v_{red} = k_2 P_{red} \{O^-\}$$

T A B L E A U VIII

Gaz	T°C	P _{red} atm	P _{O₂} atm	A _i mole/h.m ²	Ordre red	Ordre O ₂	E _{act} kcal/mole
CH ₄	441,5	0,04	0,96	1,03 x 10 ⁻²	0,9	0,1 - 0,2	21
C ₂ H ₄	367	0,008	0,20	3,6 x 10 ⁻²	tend vers 0	-	30
C ₄ H ₈ + CO ₂	364	0,008	0,20	8,8 x 10 ⁻²	tend vers 0	-	29
C ₄ H ₈ + C ₄ H ₆	364	0,008	0,20	5,2 x 10 ⁻³	tend vers 1	tend vers 0	-



$\log(10^3 V_{CO_2})$

Ordres oxydation du méthane (Ref 2)

$T = 450^\circ C$

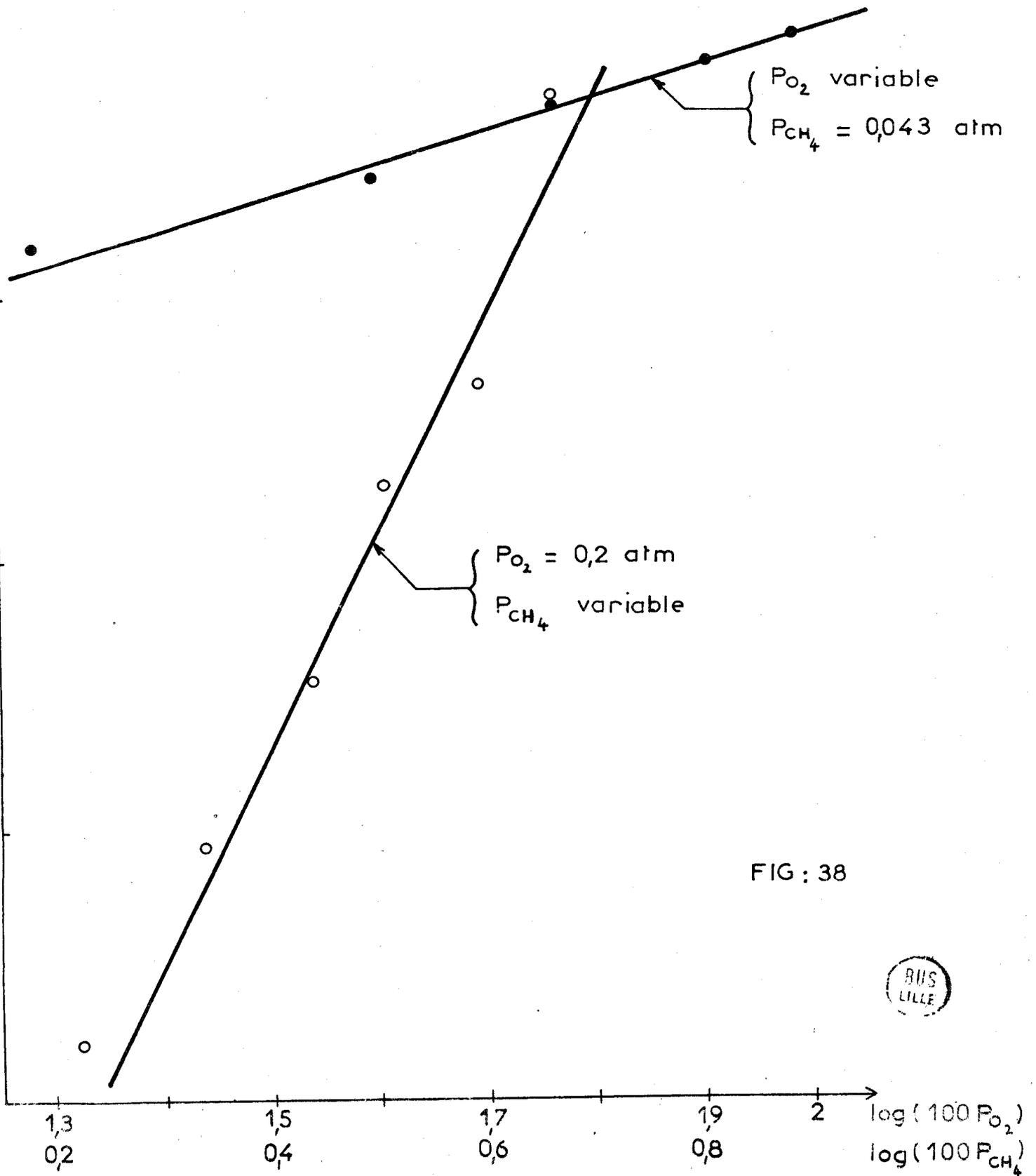


FIG : 38



v (u.a)

Oxydation totale des oléfines (Ref 6)

T = 367°C

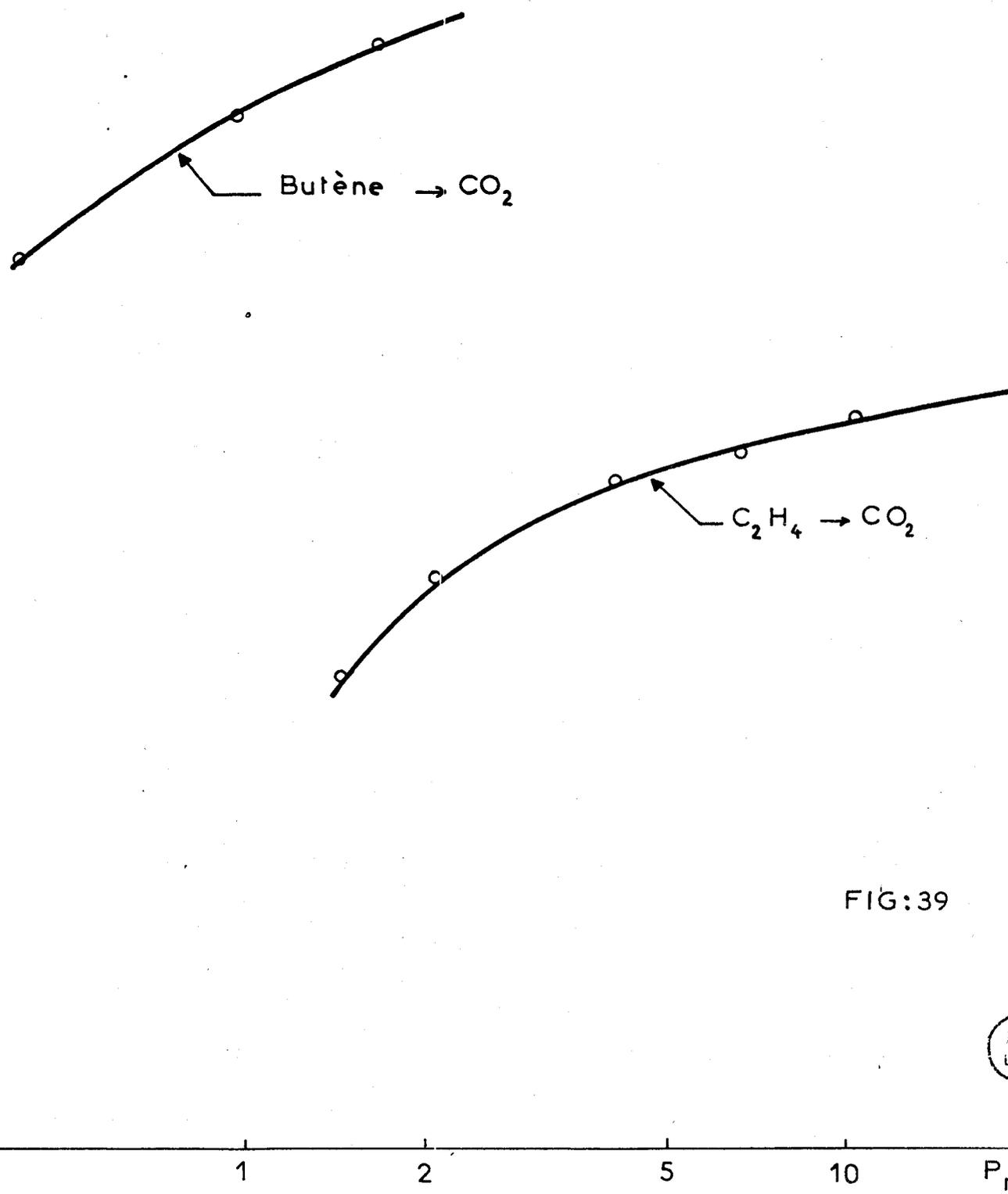


FIG:39



Oxydation du butène (Ref 6)

T = 403°C

V(u.a)

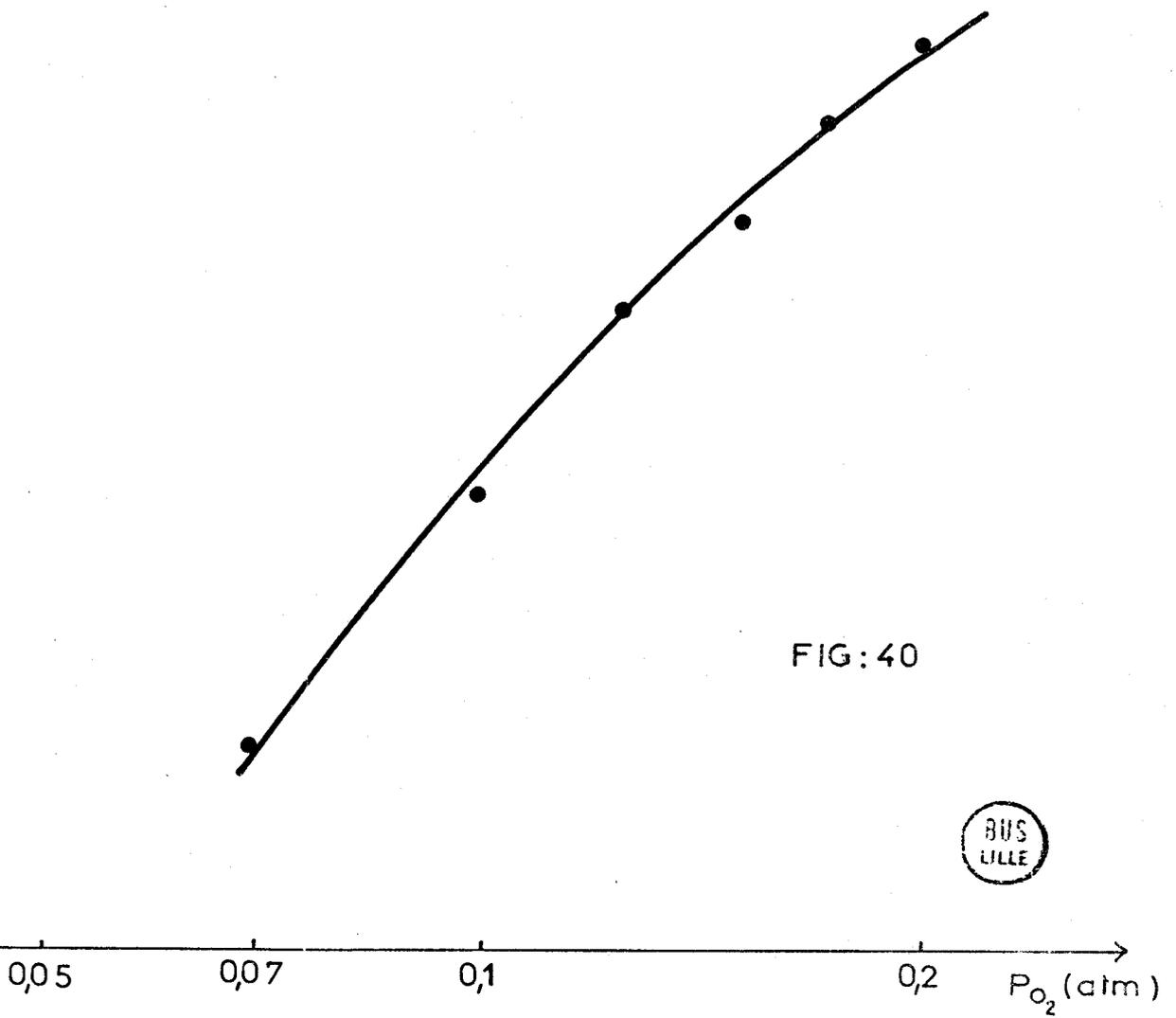


FIG: 40



En régime stationnaire, la hauteur de barrière à la surface s'ajuste de façon à ce que les vitesses soient égales. On a :

$$(e') \quad v = \frac{kT}{e} \text{Log} \left(\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{P_{\text{red}}} \frac{k_1 \{S_{\text{red}}\}}{k_2 \{O^-\}} \right)$$

La mesure du potentiel renseigne sur la valeur du rapport $\frac{k_1 \{S_{\text{red}}\}}{k_2 \{O^-\}}$. En effet, si le potentiel est élevé, le rapport est élevé, dans ce cas la vitesse déterminante est la vitesse de réduction des O^- ; on peut s'attendre à un ordre apparent par rapport au réducteur proche de 1, tandis que l'ordre pour l'oxygène sera faible. Inversement, un potentiel faible correspond à un rapport faible dans ce cas, la vitesse déterminante est celle de l'adsorption de O^- .

Il faut envisager le cas limite où O^- tend vers 0, la vitesse de la réaction est alors déterminée par l'adsorption de O^- sur une surface entièrement réduite. L'activité catalytique doit donc tendre vers une limite lorsque la pression de réducteur croît, dans ce cas l'équation (e') n'a plus de sens.

Si le recouvrement en O^- n'est pas nul, la vitesse de la réaction est donnée par l'équation (d') avec $v = a\{O^-\} + V_0$, V_0 représentant la contribution des espèces autres que O^- au potentiel ; V_0 peut être positif, négatif ou nul, constant ou variable.

La vitesse de la réaction est donc :

$$v = \frac{k_2}{a} P_{\text{red}} (V - V_0)$$

V ayant la valeur donnée par l'équation (e').

$$\text{Soit : } v = \frac{k_2}{a} P_{\text{red}} \left[\frac{kT}{e} \text{Log} \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{P_{\text{red}}} \frac{k_1 \{S_{\text{red}}\}}{k_2 \{O^-\}} - V_0 \right] \quad (g')$$

La cinétique est compliquée par le fait que V_0 n'est pas connu. Les mesures d'activité à pressions de réducteur et d'oxygène variables et à température constante pourront renseigner sur la valeur de V_0 . En effet, si V_0 varie peu, en traçant $\frac{v}{P_{\text{red}}}$ en fonction de $\text{Log } P_{O_2}$ d'une part et $\text{Log } P_{\text{red}}$ d'autre part, nous devons trouver des droites dont les pentes sont dans le rapport $-\frac{1}{2}$.

Nous pouvons également, connaissant pour des conditions identiques l'activité et la valeur du potentiel, tracer $\frac{v}{P}$ en fonction de V. Si nous constatons que tous les points correspondant à P_{red} et P_{O_2} variables sont sur une même droite, cela signifie que V_0 a une valeur pratiquement constante dans l'intervalle considéré. Si les points ne sont pas alignés, dans ce cas V_0 n'est pas constant. V_0 peut d'ailleurs être influencé de façon différente lorsque les pressions de l'un ou l'autre des réactifs varient.

III - DISCUSSION -

1° - Résultats oxydation du méthane :

Le potentiel sous mélange méthane oxygène est voisin de 1,3 Volt, il est proche de sa valeur sous oxygène seul : 1,5 Volt. Cette valeur élevée montre que le rapport $\frac{k_1\{S_{red}\}}{k_2\{O^-\}}$ est élevé. La vitesse déterminante doit donc être celle de la réduction des O^- par le méthane. On peut s'attendre à obtenir un ordre apparent proche de 1 pour le méthane et proche de 0 pour l'oxygène, ce qui se vérifie expérimentalement.

Les cinétiques obtenues par Bailly-Lacresse (2), reproduites sur la figure 38, peuvent être exploitées à l'aide de l'équation (g'). La courbe $\frac{v}{P_{CH_4}}$ en fonction de $\log P_{O_2}$ est une droite de pente 1,2 (figure 41). Pour la seconde courbe, représentant $\frac{v}{P_{CH_4}} = f(\log P_{CH_4})$, la dispersion des mesures de Bailly-Lacresse et le fait qu'on effectue un rapport de valeurs peu précises conduisent à une incertitude importante sur la détermination des points. On peut cependant tracer une droite moyenne dont la pente est égale à $-2,5 \pm 0,5$ (figure 41). Nous constatons que la valeur expérimentale du rapport des pentes ($-0,4-0,6$) est compatible avec la valeur théorique ($-0,5$). Il semble donc que V_0 a une valeur constante dans l'intervalle considéré.

La vitesse de la réaction d'oxydation du méthane n'est mesurable qu'à température supérieure à 400°C. Les mesures de potentiel n'ont pu être effectuées dans les mêmes conditions, le système de chauffage des électrodes étant insuffisant. On observe expérimentalement que le potentiel sous mélange $CH_4 + O_2$ augmente lorsque la température augmente. Le potentiel a donc une valeur plus grande à 450°C qu'à 360°C où cette valeur est égale à 1,3 Volt par rapport au graphite.

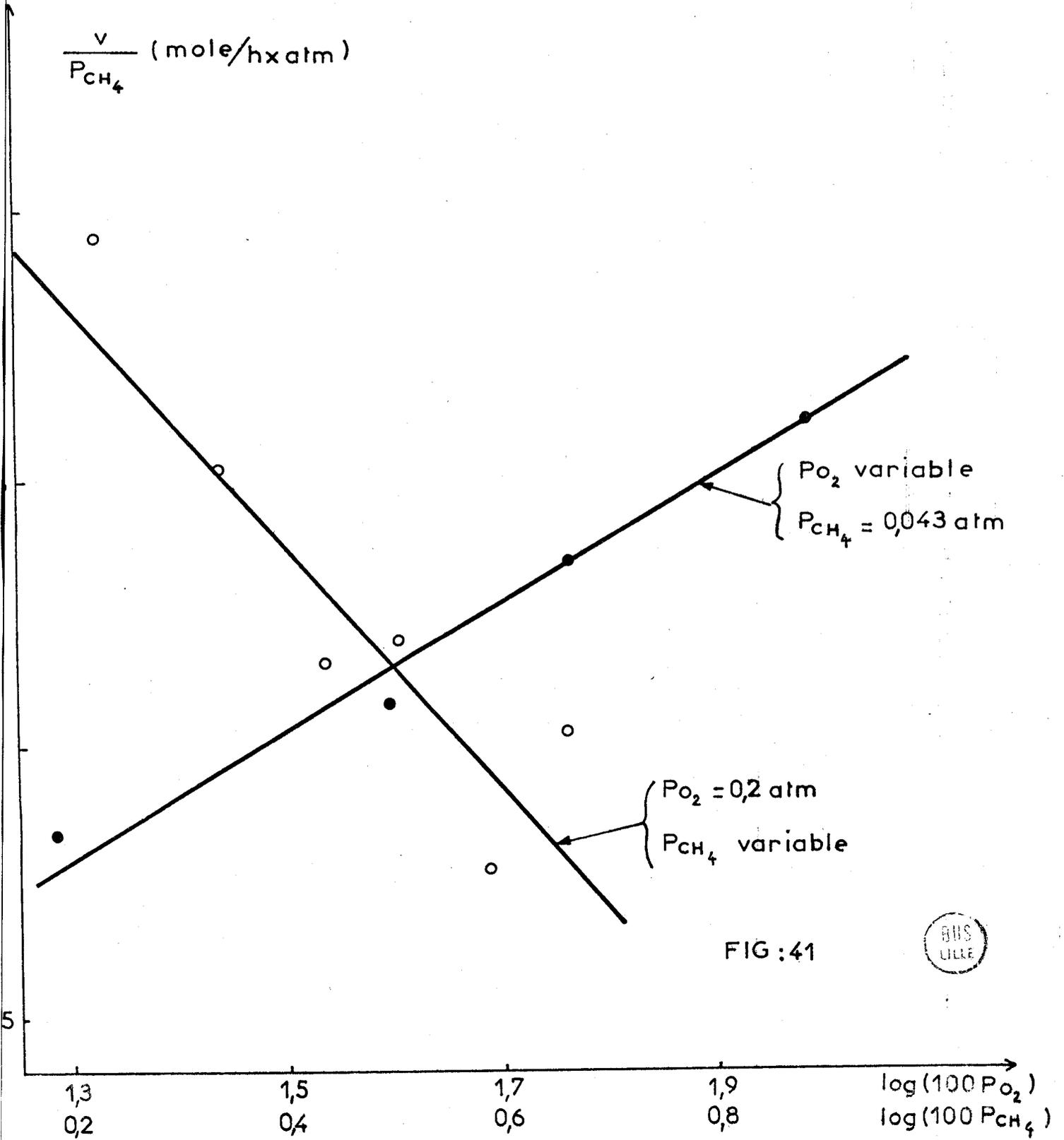


FIG : 41



La vitesse de réaction est donnée par l'équation :

$$v = k_2 P_{\text{CH}_4} (V - V_0)$$

Si nous admettons $V_0 = 0$, la vitesse devient :

$$v = k_2 P_{\text{CH}_4} V$$

V représentant la différence de hauteur de barrière entre l'état considéré et le vide, V étant uniquement dû à O^- .

En traçant $\log(P_{\text{CH}_4} V)$ en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$ d'une part et $\log P_{\text{CH}_4}$ d'autre part, pour les mesures de potentiel effectuées à température inférieure à 400°C , nous pouvons, dans cette hypothèse $V_0 = 0$, calculer les ordres apparents de la réaction. Les courbes sont des droites (figures 42-43), les ordres sont respectivement 0,95 pour le méthane et 0,02 pour l'oxygène. Pour retrouver les ordres 0,9 et 0,1 - 0,2, calculés à partir des mesures d'activité, il faut admettre V inférieur à $a\{\text{O}^- \}$, donc V_0 positif.

Un V_0 positif correspond à une contribution au potentiel des espèces autres que O^- , négative. Ces autres espèces peuvent être des ions négatifs tels que OH^- et CO_3^{--} , ou des espèces non chargées mais possédant un moment dipolaire dirigé de la surface vers l'intérieur.

2° - Résultats oxydation de l'éthylène et du butène :

Le potentiel sous mélange butène-oxygène et éthylène-oxygène est proche de sa valeur sous vide, ce qui montre que le rapport $k_1\{S_{\text{red}}\}/k_2\{\text{O}^- \}$ est faible. La vitesse déterminante est donc la vitesse de production des O^- . On peut s'attendre à un ordre apparent par rapport à l'oléfine faible et un ordre élevé pour l'oxygène. Ceci est vérifié par l'expérience car, bien que la notion d'ordre apparent ne soit pas utilisable dans ce cas, nous constatons que lorsque la pression d'oléfine croît, les vitesses d'oxydation de l'éthylène et d'oxydation totale du butène tendent vers une limite, c'est-à-dire un ordre apparent nul et l'ordre par rapport à l'oxygène est compris entre 0,2 et 0,4.

Pour l'oxydation ménagée, au contraire, l'ordre par rapport au butène tend vers 1, tandis que pour l'oxygène il est nul. Ceci montre que l'espèce O^- n'est pas responsable de l'oxydation du butène en butadiène, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature sur d'autres oxydes (9-10).

$\log(P_{\text{CH}_4} \times V)$

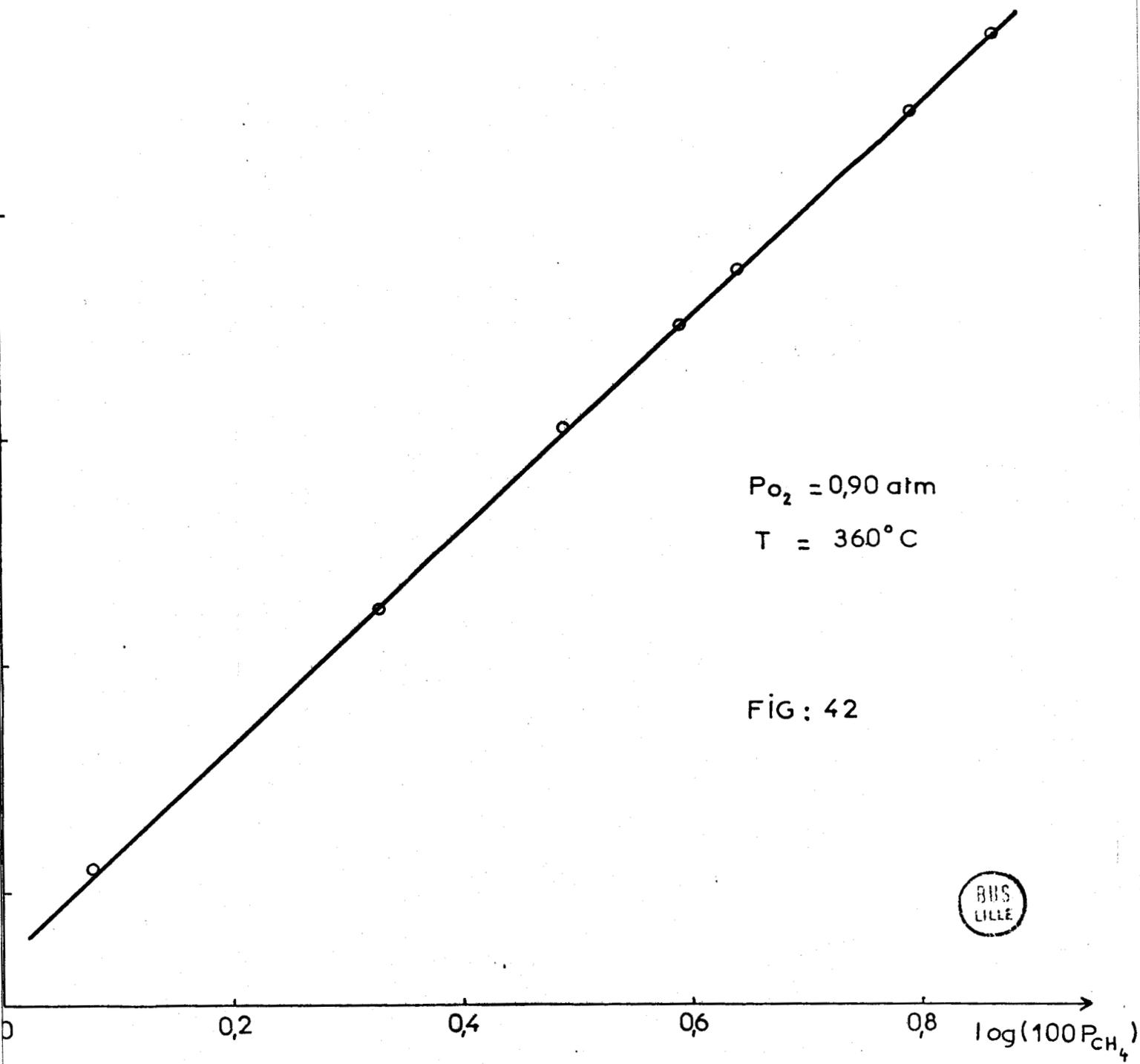


FIG: 42



log V

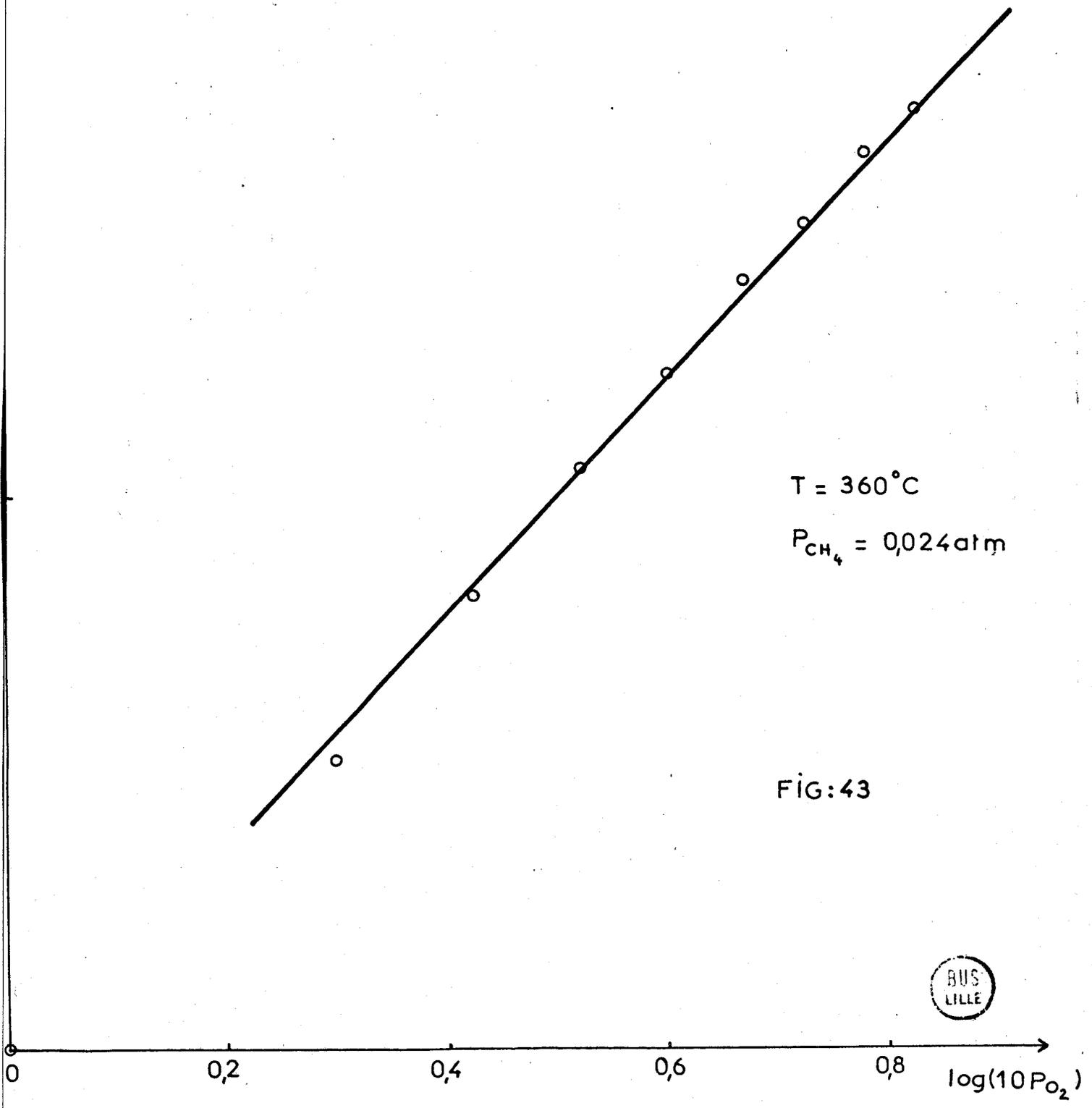


FIG:43



Pour une comparaison plus approfondie des mesures d'activité catalytique et de potentiel, il faut tenir compte de cette production de butadiène. En effet, la réaction ne se produit pas par action de O^- , mais les intermédiaires de la réaction peuvent contribuer au potentiel, de plus, le butadiène formé entre en compétition avec le butène pour donner CO_2 et H_2O sur les O^- (6).

L'étude complète nécessitera la détermination simultanée des vitesses de production de CO_2 et de butadiène, ainsi que la mesure du potentiel. En faisant varier la température, on peut espérer pouvoir, dans un certain domaine, négliger l'une des vitesses par rapport à l'autre et simplifier ainsi le problème.

Pour l'oxydation de l'éthylène, par contre, la réaction d'oxydation est plus simple car elle conduit uniquement à l'oxydation totale. Nous pouvons appliquer la loi cinétique donnée par l'équation (g') à l'étude des variations de la vitesse en fonction de la pression d'éthylène (figure 39) effectuée par Lancrenon (6). Les points représentant $\frac{v}{P_{C_2H_4}} = f(\log P_{C_2H_4})$ sont alignés (figure 44). Les points correspondants aux pressions d'éthylène élevées s'écartent de la droite, ceci était prévisible car ils correspondent au cas limite où la vitesse est pratiquement indépendante de la pression d'éthylène, c'est-à-dire $\{O^-$ voisin de 0. La vitesse est alors celle de l'adsorption de O^- sur une surface entièrement réduite, la loi cinétique donnée par l'équation (g') n'est dans ce cas plus valable.

Très peu d'expériences ont été faites sur l'oxydation de l'éthylène au laboratoire, en particulier nous ne disposons pas de mesures des variations de la vitesse avec la pression d'oxygène. Ces mesures seraient nécessaires pour poursuivre l'étude.

IV - CONCLUSION -

De cette étude plus qualitative que rigoureuse nous pouvons dégager plusieurs points importants :

1° - L'oxydation du méthane et l'oxydation totale des oléfines se produisent par l'intermédiaire de la même espèce : O^- . Ce résultat est en accord avec les résultats des mesures d'activité effectuées sur les spinelles $Co_{3-x}Zn_xO_4$ et $Co_{3-y}Al_yO_4$ où le zinc et l'aluminium sont substitués progressivement en cobalt. En effet, les spectres d'activité pour l'oxydation du méthane et l'oxydation totale du butène ont la même allure (figures 45 et 46), les deux réactions procèdent donc de façon analogue.

$\frac{v}{P_{C_2H_4}}$ (u.a)

Courbe $\frac{v}{P_{C_2H_4}} = f(\log P_{C_2H_4})$

oxydation totale de l'éthylène (Ref6)

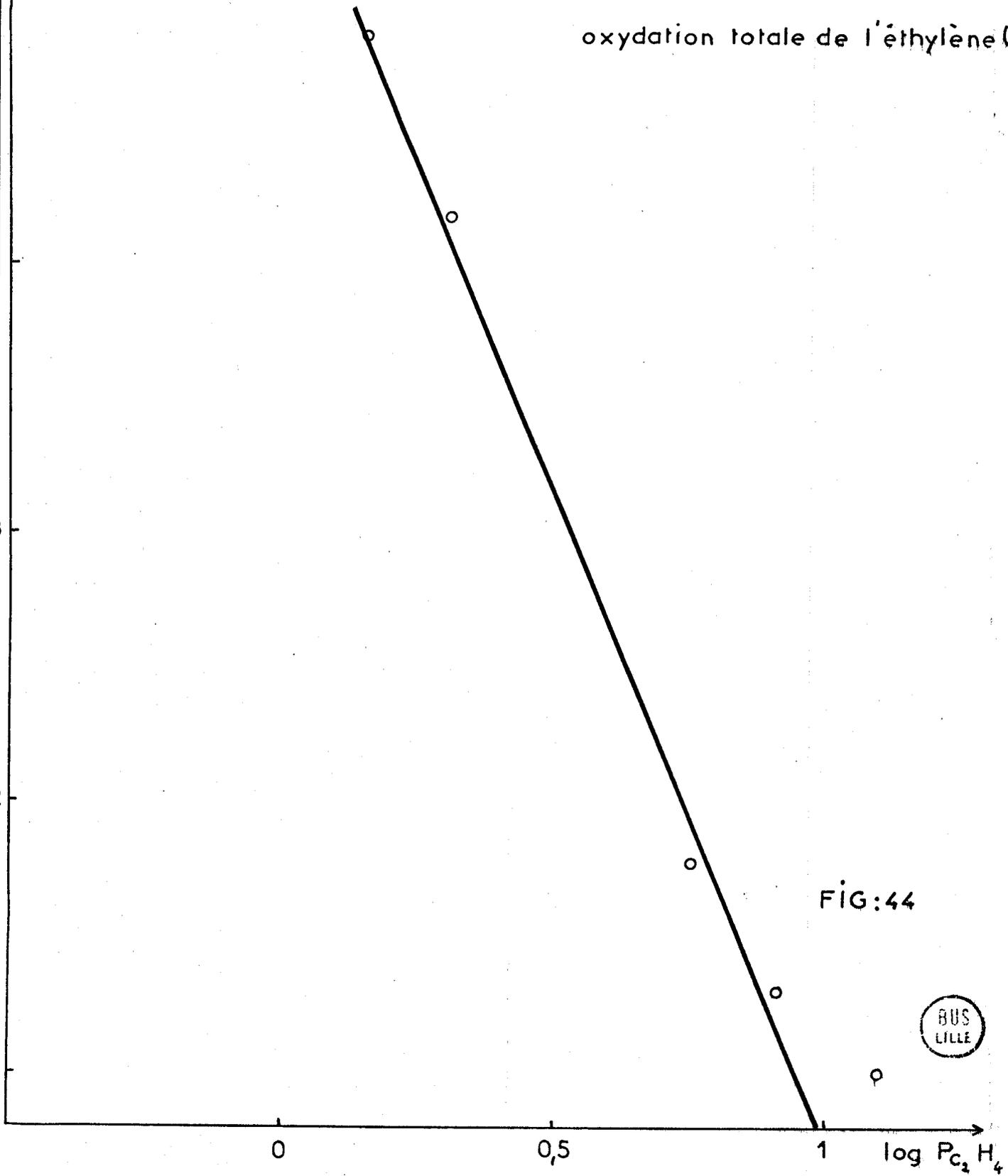
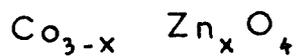


FIG:44



Activités intrinsèques en moles $\text{Co}_2 \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ des oxydes



○ oxydation méthane (Ref 11)

● oxydation butène (Ref 8)

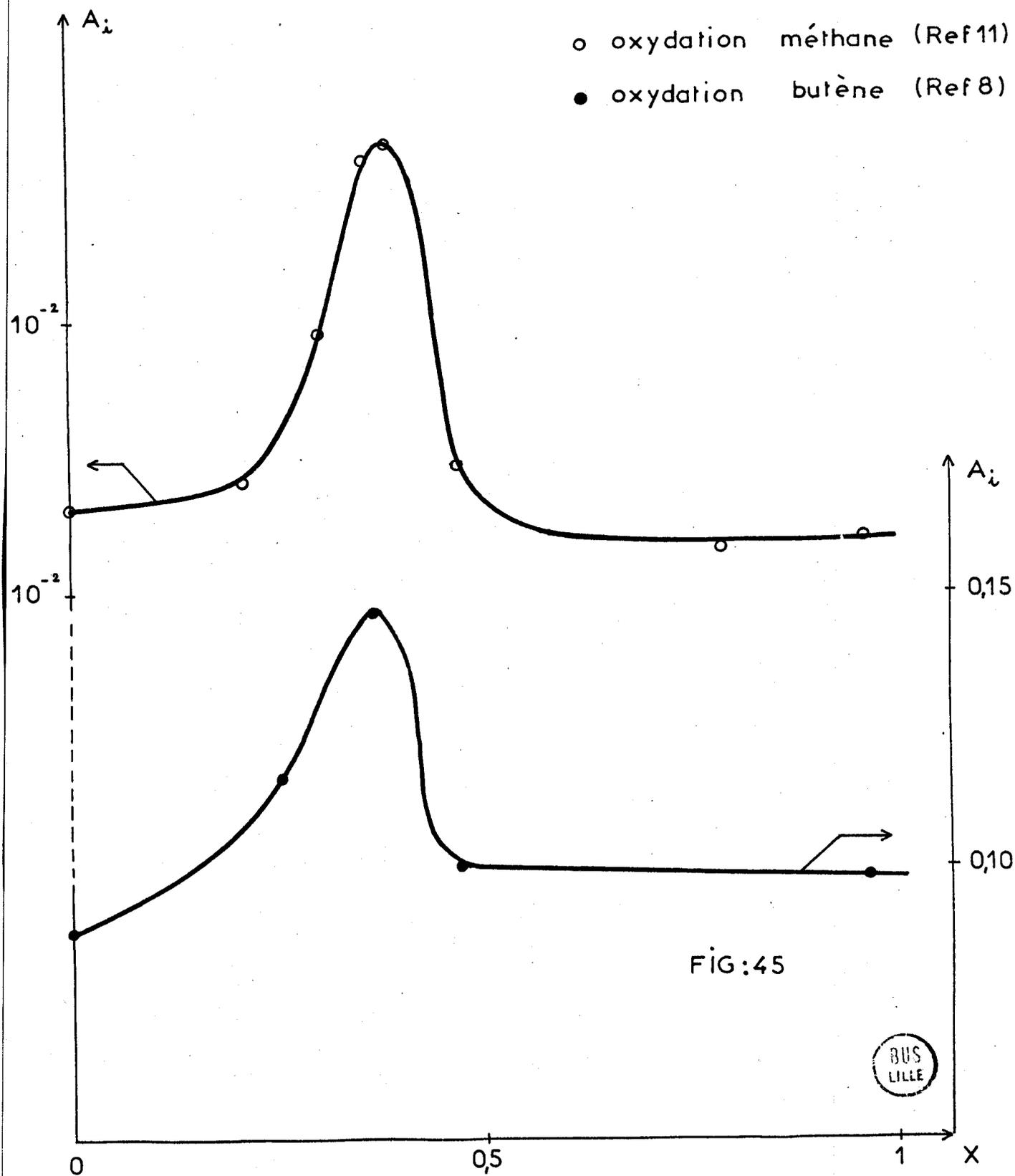


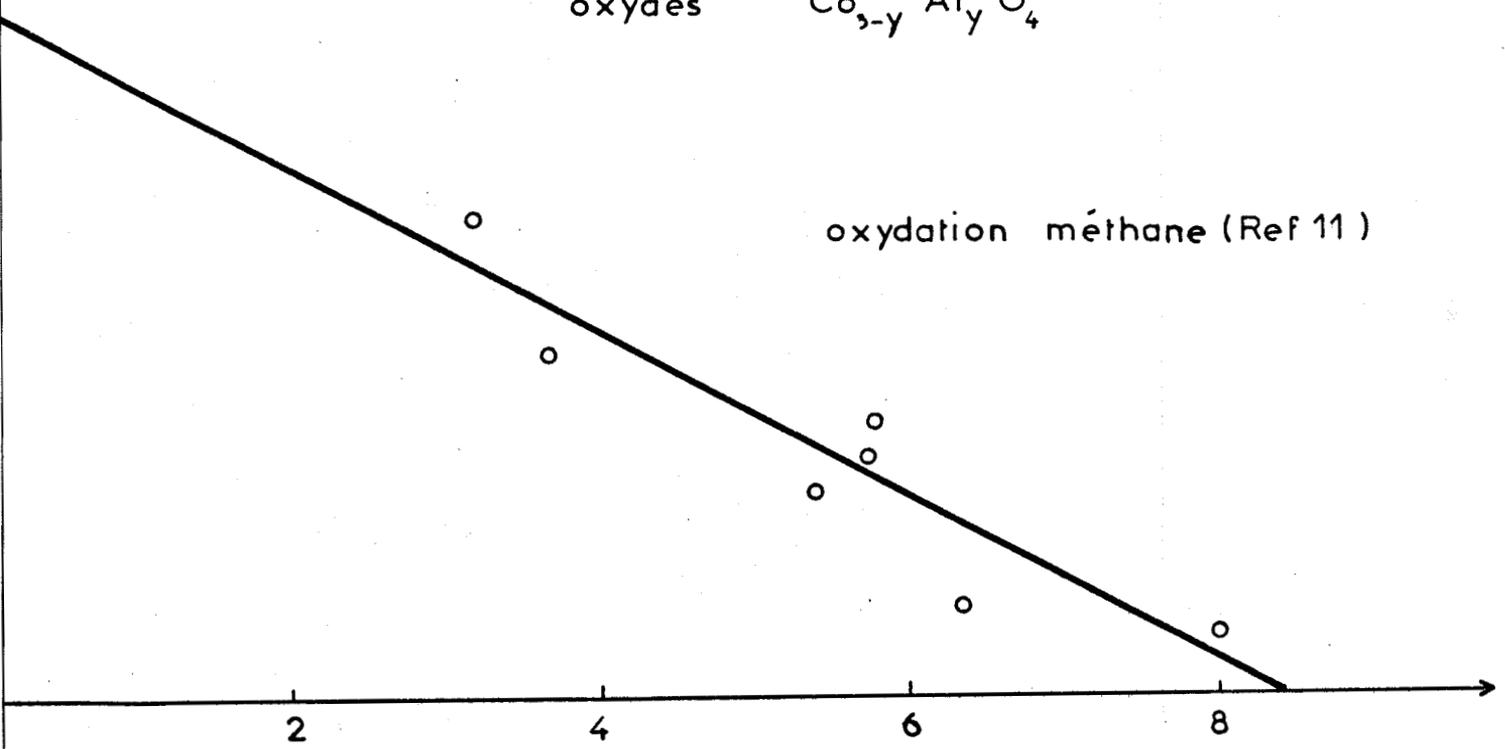
FIG:45



$A_i \times 10^2$

Activités intrinsèques en moles $\text{CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ des
oxydes $\text{Co}_{3-y} \text{Al}_y \text{O}_4$

oxydation méthane (Ref 11)



A_i

oxydation butène (Ref 8)

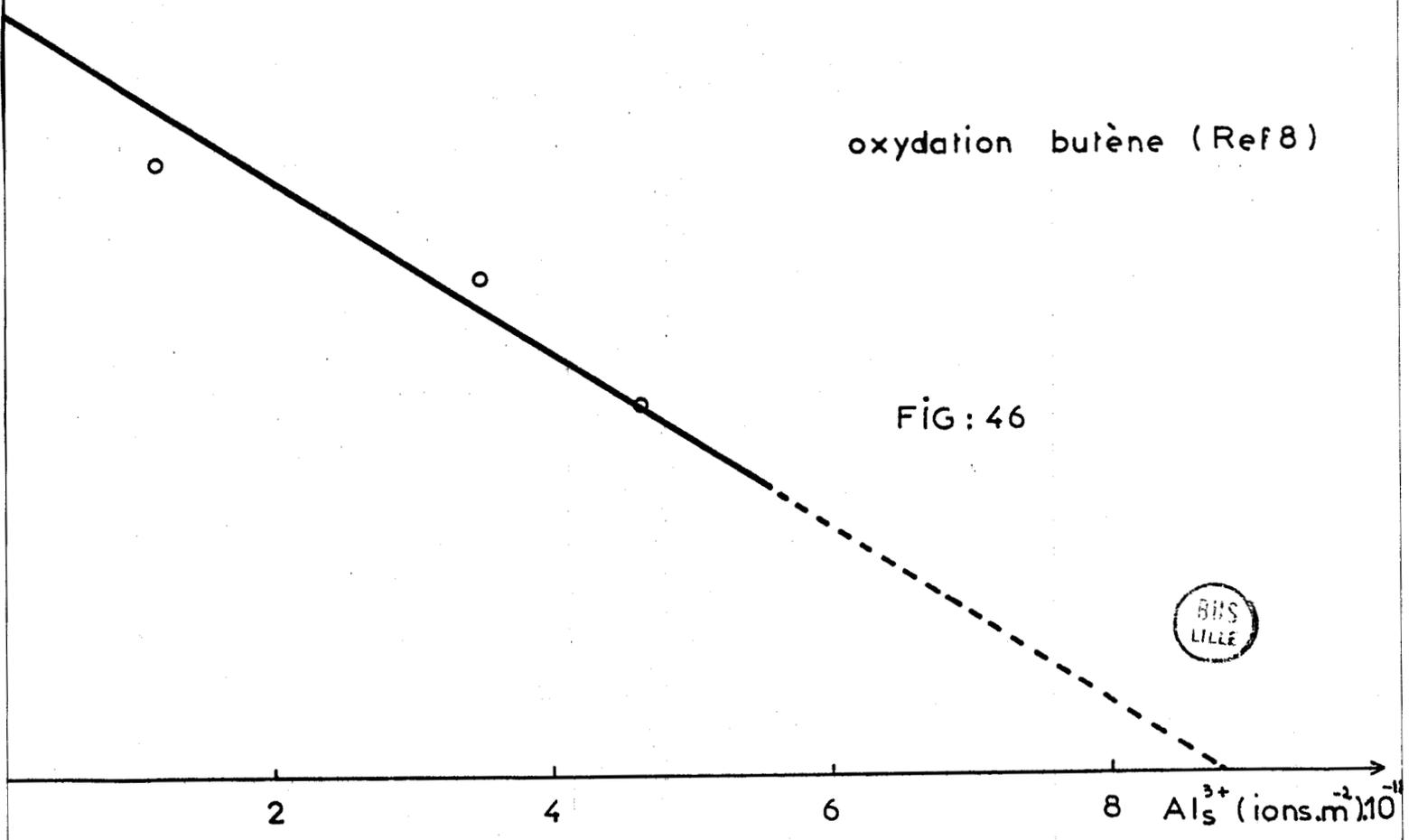


FIG: 46



2° - L'oxydation ménagée du butène en butadiène ne se produit pas par l'intermédiaire de O^- , espèce qui conduit directement à l'oxydation totale.

3° - Le mécanisme avec barrière de potentiel établi au chapitre III peut rendre compte des résultats des mesures d'activité pour la réaction d'oxydation du méthane. Des mesures complémentaires de vitesse de réaction et de potentiel effectuées dans les mêmes conditions de température et de pressions donneront des informations sur l'état de recouvrement de la surface en espèces autres que O^- .

4° - La cinétique de la réaction d'oxydation totale du butène est compliquée par la présence de la réaction de production du butadiène. Pour interpréter les résultats des mesures cinétiques, il sera nécessaire d'effectuer une étude complète des vitesses et du potentiel dans diverses conditions, de température en particulier.

5° - L'étude de l'oxydation de l'éthylène, par contre, est plus intéressante car, dans ce cas, il n'y a pas d'oxydation ménagée. L'oxydation de l'éthylène et du méthane sont deux réactions procédant par le même mécanisme mais dans des conditions très différentes de recouvrement de la surface. En régime stationnaire, les vitesses sont égales à la vitesse de production des O^- , vitesse fonction du potentiel. Une comparaison des deux vitesses donnera des informations sur le nombre de sites réduits disponibles pour l'adsorption de O^- .

2EME PARTIE - CHAPITRE IV

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

--0000Ω000--

- (1) P. SPENDER
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1964).
- (2) J.F. BAILLY-LACRESSE
Thèse de Docteur-Ingénieur, LILLE (1967).
- (3) A. D'HUYSSER
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1968).
- (4) F. MORIAMEZ
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1969).
- (5) G. HONORE
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1969).
- (6) B. LANCRENON
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1972).
- (7) S. VAN ASSCHE
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1972).
- (8) A. CARETTE
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1978).
- (9) Z. DZIEWIECKI, J. HABER et E. MIELCZARSKA
React. Kin. Catal. Lett. 3, 55 (1975).
- (10) G.K. BORESKOV, S.A. VENYAMINOV, N.N. SAZONOV, Yu. D. PANKRATIEV
et A.N. PITAEVA
Kin. Katal. 16, 1442 (1975).

(11) J.F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ
et J.P. BEAUFILS

Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 1073 (1969).

(12) L.R. LE COUSTOMER, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS

J. Chim. Phys. 72, 756 (1975).

CHAPITRE V

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

ETUDE DE L'ADSORPTION D'OLEFINES
ET DE METHANE SUR L'OXYDE DE COBALT

--00000000--

Dans les chapitres précédents, nous avons déterminé la nature des espèces oxygène de surface et montré l'intervention de l'espèce O^- dans les réactions d'oxydation totale du méthane et des oléfines.

Plusieurs problèmes ne sont pas résolus. En particulier:

- le nombre de O^- chimisorbés à haute température par unité de surface est relativement faible ($1,8 - 1,9 \cdot 10^{18} / m^2$) par rapport à ce qu'on pourrait espérer. Si la limitation du recouvrement est due à la hauteur de barrière, pourquoi à basse température le recouvrement en O_2^- n'est-il pas plus grand?
- les espèces O^- et O_2^- sont-elles liées à des ions cobalt particuliers, ou sont-elles très mobiles à la surface?

Ces deux problèmes peuvent être résumés en un seul: l'adsorption des O^- est limitée par la hauteur de barrière de potentiel, n'y a-t-il pas en plus limitation par le nombre de sites? Et dans ce cas, quels sont les sites privilégiés de surface responsables de l'oxydation des hydrocarbures?

L'objet de ce chapitre est d'étudier dans quelle mesure l'étude de la chimisorption, suivie parallèlement par potentiel de surface et par gravimétrie, peut apporter des réponses aux questions précédentes.

L'étude portera sur les adsorptions alternées d'hydrocarbures (méthane, oléfines) et d'oxygène et les adsorptions sous mélange, mais à température suffisamment basse pour qu'il y ait peu de réaction.

L'étude de l'interaction de l'oxygène avec Co_3O_4 effectuée au chapitre II a permis de définir trois états de référence de la surface:

- Sous vide, aucune espèce chimisorbée à la surface.
- Sous oxygène à température inférieure à 120°C , présence de O_2^- .
- Sous oxygène à température supérieure à 300°C , présence de O^- .

Les états correspondants de l'oxyde de cobalt seront respectivement appelés S, SO_2^- et SO^- dans la suite du travail.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

1° - Adsorption de butène :

Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau IX.

T A B L E A U IX

Etat Initial	V_E initial (volts)	Ads. Butène ₂ (molécules/m ²)	Ads. O ₂ (molécules/m ²)	V_E Butène (volts)
Co_3O_4 S vide 20°C	0,3	$2,1 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{18}$	0,1-0,2
Co_3O_4 SO_2^- oxygène 20°C	0,9	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$	0,1-0,2
Co_3O_4 SO^- oxygène 300°C	1,5	réduction	réoxydation	0,2-0,3

a) Adsorption sur Co_3O_4 S :

L'adsorption du butène sur Co_3O_4 S à 20°C s'accompagne d'une faible variation positive du potentiel. Une part de cette adsorption est réversible, dépendant de la pression de butène et de la température, elle disparaît à température supérieure à 170°C . Sa contribution au potentiel est de 0,1 volt au maximum.

La part irréversible de l'adsorption est indépendante de la température entre 20 et 220°C ($2,1 \cdot 10^{18}$ molécules par m^2). A température supérieure à 220°C, on observe une réduction en profondeur du solide, le potentiel varie alors très peu.

L'oxygène s'adsorbe irréversiblement sur le solide recouvert par le butène, en quantité nettement supérieure à celle des O_2^- qui s'adsorbent sur le Co_3O_4 S sans butène. Cette adsorption s'accompagne d'une faible variation négative du potentiel (-0,05 V).

L'adsorption du mélange butène oxygène conduit à une adsorption réversible identique à celle obtenue avec le butène seul, l'adsorption irréversible est la somme des adsorptions de butène et d'oxygène. La variation de potentiel est également la somme des variations.

b) Adsorption sur $Co_3O_4 SO_2^-$

$Co_3O_4 SO_2^-$ peut être obtenu soit en adsorbant l'oxygène à température inférieure à 120°C sur Co_3O_4 S, soit en refroidissant $Co_3O_4 SO_2^-$ sous oxygène. Le butène s'adsorbe sur le solide obtenu dans ces conditions de la même façon que sur Co_3O_4 S : mêmes quantités d'adsorption irréversible et réversible (fig. 47).

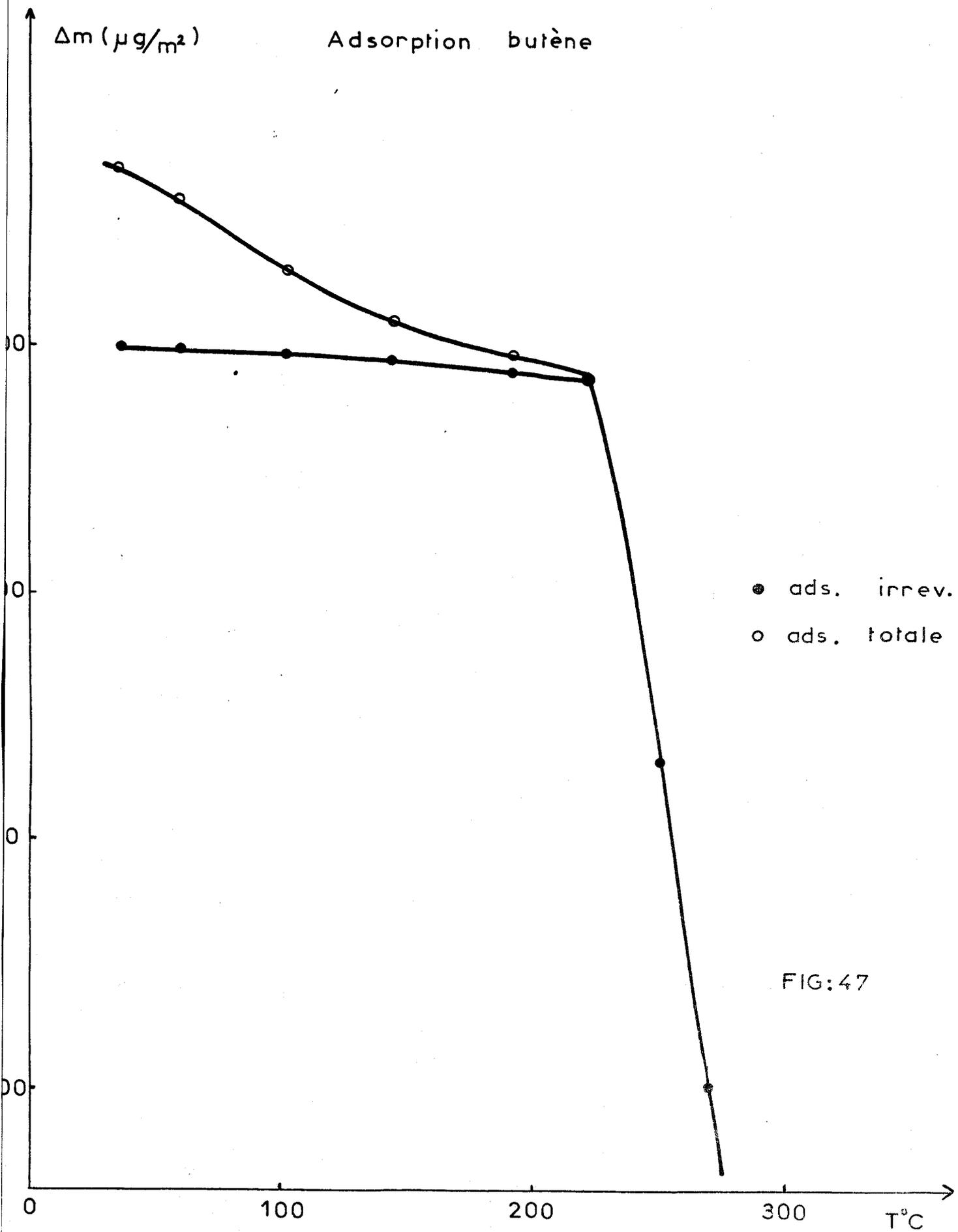
La variation de potentiel est par contre beaucoup plus grande, le potentiel à la fin de l'adsorption est le même que celui obtenu à partir de Co_3O_4 S, mais le potentiel de départ est plus négatif.

L'adsorption d'oxygène sur le solide recouvert de butène est de une molécule oxygène par molécule de butène. A température supérieure à 150°C, cette adsorption est suivie d'une perte de masse due à la désorption de produits. Le potentiel est égal à celui obtenu dans les mêmes conditions à partir de Co_3O_4 S.

Après adsorption de butène et purge prolongée, l'introduction d'oxygène provoque une variation de potentiel de -0,15 à -0,3 V selon la température. Le but de la purge est d'éliminer toute trace de butène de la phase gazeuse.

c) Adsorption sur $Co_3O_4 SO^-$

Le butène réduit l'oxyde de cobalt à température supérieure à 200°C, c'est-à-dire dans le domaine d'existence de l'espèce O^- . Il n'est donc



pas possible d'étudier l'adsorption. Cependant, lorsque $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{SO}^-$ est refroidi brutalement de 400 à 100°C, la transformation des O^- en O_2^- n'est pas terminée, les deux espèces sont présentes à la surface. Les adsorptions de butène et d'oxygène, ainsi que les valeurs du potentiel sont identiques à celles obtenues pour $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{SO}_2^-$.

2° - Adsorption d'autres oléfines

En présence d'autres oléfines, les phénomènes sont semblables ; sur le tableau X sont indiquées les valeurs du potentiel à 20°C (référence graphite) ainsi que les quantités d'oléfine et d'oxygène adsorbées, l'état initial est $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{SO}_2^-$.

On s'aperçoit que le nombre de molécules adsorbées par unité de surface est pratiquement constant, et que le potentiel dépend peu de la nature de l'oléfine. Sa valeur est proche de celle observée sous vide.

T A B L E A U X

Oléfine	V_E (Volt)	Ads. Oléfine molécules/m ²	Ads. O ₂ molécules/m ²
Butène 1	0,165	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$
Butène 2 cis	0,160	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$
Butène 2 trans	0,155	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$
Isobutène	0,11	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{18}$
Butadiène	0,16	$2,6 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{18}$
Ethylène	0,37	$2,4 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{18}$
Propylène	0,165	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$

3° - Adsorption de méthane

L'adsorption de méthane ne se produit pas à basse température sur Co_3O_4 S ou SO_2^- . Par contre, sur Co_3O_4 SO^- à 240°C, l'adsorption est de $1,8 \cdot 10^{18}$ molécules par m^2 . A plus haute température, l'adsorption est immédiatement suivie de la réduction du solide. Lorsque Co_3O_4 SO^- est refroidi brusquement à 20°C, la transformation des O^- en O_2^- n'est pas terminée, on observe alors une adsorption de méthane à basse température.

II - STOECHIMETRIE DES REACTIONS SUPERFICIELLES

A température inférieure à 200°C, les oléfines s'adsorbent de manière irréversible sur l'oxyde de cobalt. La quantité adsorbée est la même, que le solide soit oxydé ou réduit sous vide. L'adsorption ne dépend pas de la préparation de l'oxyde : en effet, sur le tableau XI sont reportées les mesures d'adsorption effectuées sur des échantillons recuits à haute température, donc d'aires spécifiques très différentes, ainsi que des mesures trouvées dans la littérature, le nombre de molécules adsorbées par unité de surface est constant.

T A B L E A U X I

T°C recuit	Traitement préalable	Aire Spec. m^2/g	Oléfine	Ads. Oléf. molec/ m^2	Ads. O_2 molec/ m^2	Référence
500	Vide 400	21	Butène 1	$2,1 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{18}$	Nos résult
500	O_2 20°C	21	Butène 1	$2,1 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$	"
700	"	2,75	"	$1,9 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	"
570	"	7,1	"	$2 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{18}$	"
620	"	9,1	"	$2 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{18}$	"
400	"	35	"	$2,3 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$	"
450	Vide 450	-	Propène	$2,7 \cdot 10^{18}$	-	(1)
450	"	10	Propène Ethylène	$2,3 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	(2) (3)

L'adsorption d'oxygène sur un échantillon recouvert de butène est différente selon que l'état initial est $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ S}$ ou SO_2^- , mais la quantité totale d'oxygène : somme de quantité de O_2^- présents à la surface avant adsorption de butène et quantité d'oxygène après butène dans le cas de $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ SO}_2^-$ ou quantité d'oxygène après oléfine pour $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ S}$ est la même.

Ces résultats conduisent à distinguer deux adsorptions d'oxygène : la première $(\text{O})_1$ correspond aux O_2^- capables de s'adsorber sur le solide réduit sous vide, la seconde $(\text{O})_2$ n'intervient qu'après adsorption préalable d'oléfine. L'adsorption d'oxygène après oléfine est égale à $(\text{O})_2$ lorsque l'état initial est $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ SO}_2^-$ et à $(\text{O})_1 + (\text{O})_2$ dans le cas de $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ S}$.

Nous remarquons que $(\text{O})_2$ est égale à la quantité d'oléfine adsorbée soit $2,1 \cdot 10^{18}$ molécules par m^2 . Ceci est en accord avec les résultats de Ozaki et coll. (2). La quantité $(\text{O})_1$ est égale à $0,9 \cdot 10^{18}$ molécules par m^2 .

Le méthane ne s'adsorbe pas sur l'oxyde de cobalt S ou SO_2^- . Par contre il s'adsorbe sur $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ SO}_2^-$: l'adsorption à 240°C est de $1,8 \cdot 10^{18}$ molécules par m^2 , elle est égale à la quantité de O^- présents à la surface à cette température. Ceci est en accord avec les résultats obtenus aux chapitres III et IV.

III - INTERPRETATION DES PHENOMENES ELECTRONIQUES

L'adsorption irréversible des oléfines sur $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ S}$ s'accompagne d'une variation de potentiel positive (butènes, propène) ou nulle (éthylène). Dans l'hypothèse d'une chimisorption avec transfert d'un électron de l'oléfine vers le solide, le potentiel créé par les dipôles formés est donné par la relation définie précédemment :

$$\Delta V = \frac{Ned}{\epsilon} \quad (1)$$

Le calcul conduit à $d \leq 0,5 \text{ \AA}$. Cette distance calculée est trop faible, la chimisorption des oléfines n'est pas ionique. Nous remarquons cependant que l'espèce adsorbée à un moment dipolaire d'autant plus grand que le nombre de carbones est plus élevé.

Ce résultat justifie l'hypothèse du V_0 introduit dans la valeur du potentiel au chapitre IV. Pour le butène et le propylène, V_0 est positif, ce qui signifie que la hauteur de barrière est $V = (\text{O}^-) - V_0$.

Le potentiel sous oléfine ne dépend pas de l'état initial du solide S, SO_2^- ou SO^- . L'oléfine réagit donc avec les O_2^- et O^- présents à la surface avant adsorption, ceci même à température ambiante.

La chimisorption d'oxygène après oléfine s'accompagne d'une très faible variation négative du potentiel de Co_3O_4 : 0,05 Volt au maximum. Ce résultat montre que les espèces $(O)_1$ et $(O)_2$ adsorbées après oléfine et définies précédemment ne sont pas chargées. La variation de potentiel observée peut s'interpréter par une modification du moment dipolaire du complexe adsorbé. Nous pouvons noter en outre que l'espèce $(O)_1$ adsorbée avant oléfine est sous forme O_2^- , tandis que la même quantité adsorbée après oléfine n'est pas chargée. L'oléfine réagit donc avec les deux espèces oxygène $(O)_1$ et $(O)_2$, la stoechiométrie étant de 3 atomes oxygène par molécule oléfine.

A température supérieure à $150^\circ C$, l'adsorption d'oxygène après oléfine est immédiatement suivie de désorption de produits. A température plus basse, aucune désorption n'est décelée gravimétriquement, Kubokawa et Coll. (2) montrent cependant que à température supérieure à $30^\circ C$, de petites quantités d'eau et de gaz carbonique apparaissent dans la face gazeuse. La réaction d'oxydation totale de l'oléfine adsorbée se produit donc à basse température.

Après adsorption du mélange oléfine oxygène à $30-100^\circ C$, et élimination de l'oléfine par une purge prolongée ou un dégazage sous vide à la même température, on observe une variation négative du potentiel par introduction d'oxygène (0,15 à 0,30 V selon la température). Ce résultat nous permet de mettre en évidence une troisième espèce oxygène chargée négativement. L'étude cinétique de la variation de potentiel montre qu'elle correspond à la chimisorption de O_2^- (cf. Chapitre II).

L'oxydation totale des oléfines sur l'oxyde de Cobalt à basse température procède donc de la manière suivante :

- l'oléfine s'adsorbe et réagit avec les O_2^- et O^- présents à la surface.
- le complexe formé chimisorbe une molécule oxygène.
- la réaction se produit, du gaz carbonique et de l'eau se désorbent libérant des sites.
- l'oxygène s'adsorbe sur les sites libérés sous forme O_2^- .

IV - DISCUSSION :

1° - Nature du site d'adsorption des oléfines

Le site d'adsorption des oléfines est constitué d'ions Cobalt en environnement octaédrique. En effet, les mesures d'adsorption de butène effectuées sur les spinelles $Co_{3-y}Al_yO_4$ où l'aluminium substitue progressivement les ions Cobalt octaédriques montrent que la quantité adsorbée décroît lorsque y croît.

Le nombre de sites d'adsorption d'oléfines est de $2,1 \cdot 10^{18}$ par m^2 sur Co_3O_4 pur. Les nombres de Cobalts octaédriques présents dans les différents plans cristallographiques de la maille spinelle sont indiqués sur le tableau XII. Nous ne disposons d'aucune information sur la nature des plans cristallographiques préférentiellement exposés à la surface, il n'est donc pas possible de déterminer le nombre d'ions Cobalt constituant le site d'adsorption des oléfines, ce nombre pouvant être égal à 1 ou à 2.

Il est probable que, à la surface, l'environnement des ions Cobalt exposés n'est pas octaédrique comme à l'intérieur du solide mais présente une toute autre structure. Nous continuerons néanmoins à appeler ces sites : Cobalts "octaédriques" dans la suite du travail.

T A B L E A U X I I

Plans	nb Co octa/ m^2	nb Co tétra/ m^2
100	- $6,1 \cdot 10^{18}$	$3,1 \cdot 10^{18}$ -
110	$4,3 \cdot 10^{18}$ $4,3 \cdot 10^{18}$	$4,3 \cdot 10^{18}$ -
111	$10,5 \cdot 10^{18}$ - $3,5 \cdot 10^{18}$ -	- $3,5 \cdot 10^{18}$ - $3,5 \cdot 10^{18}$

2° - Site d'adsorption de O^-

Les résultats des mesures d'activité sur l'oxyde de Cobalt pur ou substitué par l'aluminium et le zinc ainsi que l'étude effectuée aux chapitres III et IV montrent que l'oxydation du méthane et l'oxydation totale des oléfines se produisent sur le même site.

Le site d'adsorption des oléfines est constitué d'ions Cobalt en environnement "octaédrique", l'espèce responsable de l'oxydation du méthane et des oléfines est O^- . De plus, le nombre de sites d'adsorption d'oléfines ($2,1 \cdot 10^{18}$) et le nombre de O^- ($1,8-1,9 \cdot 10^{18}$) sont peu différents.

De ces constatations expérimentales, nous pouvons déduire que le site d'adsorption de O^- est constitué par les ions Cobalt "octaédriques".

Le problème qui se pose est : d'où vient l'électron ? Il peut provenir d'un ion Co^{2+} "octaédrique" passant à l'état de Co^{3+} ou de Co^{3+} à Co^{4+} , ou d'un Co^{2+} tétraédrique sous-jacent passant à l'état de Co^{3+} . Nous ne pouvons pas répondre à cette question, seule une étude de magnétisme pourra peut être nous renseigner.

3° - Types de liaison oléfine - site

L'oxyde de Cobalt est un bon catalyseur d'hydrogénation, d'isomérisation et d'oxydation des oléfines. Ozaki et Coll. (4 - 6) ont montré que l'interaction oléfine surface est différente dans les trois types de réaction. Par des expériences d'hydrogénations ou d'oxydations compétitives, ces auteurs ont défini deux types de complexes II : le type A dont la stabilité décroît de l'éthylène au propène et au butène et avec le nombre de substituants de la double liaison, et le type B dont la stabilité au contraire croît avec le nombre de carbones et le degré de substitution de la double liaison. Les types A et B interviennent dans les réactions d'hydrogénation et d'oxydation catalytiques des oléfines sur Co_3O_4 (7).

Siegel (8) a tenté d'expliquer la différence d'état des sites octaédriques dans les deux types de réaction par analogie avec la catalyse homogène. Il a postulé trois états insaturés du site, 1, 2 ou 3 oxygènes manquant au Cobalt. Les conclusions de Siegel (8) et Ozaki (7) sont que le type A (hydrogénation, isomérisation) est créé sur le Cobalt "octaédrique" possédant deux valences libres, et le type B (oxydation) sur le Cobalt possédant une seule valence libre.

L'hydrogénation et l'isomérisation des oléfines sur Co_3O_4 se produisent à température ambiante sur un échantillon dégazé à 500°C sous vide ; le solide est dans l'état que nous avons appelé Co_3O_4 S. L'oxydation a lieu à plus haute température sur $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{SO}^-$, nous avons vu cependant que bien que sa vitesse soit extrêmement faible, il est possible de l'observer à basse température sur $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{SO}_2^-$.

Nos mesures montrent que le site d'adsorption des oléfines est le même sur les trois états de la surface, la seule différence est que dans le cas de l'adsorption sur le solide oxydé l'oléfine réagit avec les O_2^- ou O^- , ces espèces perdant leur charge. La différence entre les types A et B est due à la présence de O^- . En reprenant les conclusions de Siegel et de Ozaki, nous pouvons envisager que l'adsorption du type A se produit sur un Cobalt "octaédrique" possédant deux valences libres, celle du type B sur un Cobalt possédant une valence libre et un O^- .

Dans le cas de l'adsorption par formation du complexe de type A, l'oléfine n'est pas cassée, puisque par addition d'hydrogène, l'hydrocarbure saturé correspondant se désorbe (9). La présence d'ions O^- ou O_2^- empêche l'hydrogénation et l'isomérisation des oléfines, de plus, par addition d'une molécule oxygène, les produits de la réaction d'oxydation totale se désorbent. Il semble donc que lors de l'adsorption par formation du complexe de type B, la molécule soit cassée. Une preuve plus évidente est donnée par la spectroscopie infra-rouge des espèces de surface.

L'adsorption d'éthylène sur un Co_3O_4 dégazé à haute température ne modifie pas le spectre de l'oxyde (10). Par contre, l'adsorption de propène sur un Co_3O_4 dégazé à 300°C , conditions dans lesquelles des ions O^- subsistent à la surface, produit des bandes de carbonates (11). Dans les deux cas, l'adsorption du mélange oléfine oxygène conduit à la formation de carbonates.

Nous avons vu que l'adsorption des oléfines sur la surface réduite se produisait sans cassure de la molécule. Il est donc normal de n'observer aucune bande de carbonate lors de l'adsorption de l'éthylène. Le spectre du propène adsorbé sur $\text{Co}_3\text{O}_4 \text{SO}_2^-$ présente des bandes de carbonates, ce résultat est très intéressant, car il montre que lorsqu'il y a des espèces O_2^- à la surface, la molécule oléfine est cassée sans qu'il y ait besoin d'oxygène dans la phase gazeuse.

V - CONCLUSION :

Les oléfines s'adsorbent à température inférieure à 200°C sur l'oxyde de Cobalt pur ou substitué par l'aluminium. Le site d'adsorption est constitué de 1 ou 2 ions Cobalt en "environnement octaédrique". Ce site est également le site d'adsorption de O^- . Nous pouvons donc répondre à la question posée dans l'introduction de ce chapitre : les espèces O^- et O_2^- sont liées à des Cobalts "octaédriques", l'adsorption est limitée à la fois par la hauteur de barrière de potentiel à la surface et par le nombre de sites.

Le site peut exister dans deux états : l'état A sans O^- , l'état B avec O^- . L'oléfine adsorbée sur le site A n'est pas cassée, par contre, l'oléfine adsorbée sur le site dans l'état B se casse par réaction avec O^- , l'adsorption sur ce site conduit à l'oxydation totale en CO_2 et H_2O .

Pour mieux définir le site, des questions restent posées :

- quel est le nombre de Cobalts "octaédriques" par site ?

Il faudrait pour répondre à cette question des renseignements sur les plans cristallographiques préférentiellement exposés à la surface.

- d'où viennent les électrons permettant de former O_2^- et O^- ?

Les mesures du potentiel de surface et de chimisorption ne peuvent pas apporter de réponse à ces questions.

2EME PARTIE - CHAPITRE V

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

--=000Ω000=-

- (1) Y. KUBOKAWA, T. ADACHI, T. TOMINO et T. OZAWA
*Preprint 39, 4ème Congrès International sur la Catalyse
Moscou (1968).*
- (2) T. ONO, T. TOMINO et Y. KUBOKAWA
J. Catalysis 31, 167 (1973).
- (3) Y. KUBOKAWA, T. ONO, T. TOMINO et N. YANO
Bull. Chem. Soc. Japan 43, 291 (1970).
- (4) Y. MORO-OKA, Y. MORIKAWA et A. OZAKI
J. Catalysis 7, 23 (1967).
- (5) H. NIHIRA, T. FUKUSHIMA, K.I. TANAKA et A. OZAKI
J. Catalysis 23, 281 (1971).
- (6) Y. MORO-OKA, M. OTSUKA et A. OZAKI
Trans. Faraday Soc. 67, 877 (1971).
- (7) T. FUKUSHIMA et A. OZAKI
J. Catalysis 41, 82 (1976).
- (8) S. SIEGEL
J. Catalysis 30, 139 (1973).

(9) K.I. TANAKA, H. NIHIRA et A. OZAKI
J. Phys. Chem. 74, 4510 (1970).

(10) A.J. GOODSEL
J. Catalysis 30, 175 (1973).

(11) W. HERTL
J. Catalysis 31, 231 (1973).

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

Les mesures de potentiel et d'adsorptions gravimétriques effectuées dans ce travail sur l'oxyde de cobalt ont montré que :

- Le potentiel est proportionnel à la charge de la surface
- L'oxygène peut s'adsorber sous deux formes : O_2^- à température inférieure à $120^\circ C$, et O^- à température supérieure à $300^\circ C$.
- Le site d'adsorption des espèces O_2^- et O^- est constitué d'ions cobalt dont l'environnement serait octaédrique s'ils étaient dans la masse. En surface, ces ions possèdent au moins une valence libre.
- L'oxydation du méthane et des oléfines en gaz carbonique et eau procède par l'intermédiaire de l'espèce O^- .
- L'espèce O^- n'est pas responsable de l'oxydation deshydrogénante du butène en butadiène.
- L'énergie d'activation des réactions d'adsorption des espèces O_2^- et O^- et de conversion de O_2^- en O^- dépend linéairement du potentiel de surface.

Les cinétiques classiques, dans lesquelles l'énergie d'activation est indépendante du recouvrement, ne peuvent pas expliquer les variations des vitesses d'oxydation des hydrocarbures avec les pressions partielles de réactifs. Le mécanisme que nous proposons, par contre, rend compte des résultats expérimentaux : il montre que le facteur important n'est pas la compétition entre sites oxydés et réduits sur une surface à nombre de sites limité, mais la charge de la surface, cette charge agissant directement sur la cinétique de formation des O^- .

Ce type de mécanisme est très rarement mentionné dans la littérature traitant de l'oxydation catalytique sur oxydes. La raison principale est que les méthodes utilisées généralement en catalyse ne peuvent pas mettre en évidence de tels effets électroniques. Nous pouvons néanmoins citer quelques travaux, notamment sur ZnO (1), CuO et Cu_2O (2), NiO (3) et TiO_2 (4). Des mécanismes similaires étant valables pour des oxydes aussi différents que ZnO, semi-conducteur de type n et Co_3O_4 , cristal ionique présentant une conductivité importante, nous pensons que ce type de mécanisme, régi par la hauteur de barrière de potentiel, est certainement très général.

Il ressort de cette étude que les corrélations entre les spectres d'activité de différents oxydes, effectuées dans le but de dégager des lois générales sur la catalyse d'oxydation, doivent tenir compte du paramètre potentiel de surface. Pour étayer ceci, nous donnerons pour exemple un résultat de ce travail : la différence entre les valeurs du potentiel de Co_3O_4 engagé dans deux réactions, l'oxydation du méthane d'une part et du butène d'autre part, est de 0,9 Volt; cette différence conduit à un facteur 10^7 sur la vitesse d'adsorption de O^- à 400°C . Bien que le potentiel ne soit pas le seul paramètre, puisque la différence entre les vitesses mesurées n'est pas aussi importante, nous ne pouvons pas ignorer cet effet qui est considérable.

Le fait que le graphite soit une électrode de référence stable dans un grand nombre de domaines et, en particulier, dans les conditions des réactions d'oxydation catalytiques, et le fait que le potentiel soit proportionnel à la charge de la surface, ont été particulièrement favorables pour l'étude que nous avons entreprise, puisqu'ils nous ont permis d'atteindre une grandeur physique : la charge de la surface, en régime catalytique.

La méthode de mesure du potentiel de surface a cependant des limites, en particulier elle ne fournit aucune information sur la structure exacte de la surface, ni sur le taux d'occupation de la surface en espèces peu chargées ou neutres. La seule mesure du potentiel ne permet donc pas d'élucider entièrement les mécanismes des réactions catalytiques, mais peut mettre en évidence des phénomènes électroniques de surface dont l'existence ne peut pas être décelée directement par les méthodes utilisées généralement en catalyse. Pour une bonne compréhension des phénomènes catalytiques sur les oxydes, il sera donc nécessaire de disposer de mesures d'activité catalytique et de potentiel menées parallèlement dans les mêmes conditions.

CONCLUSION GENERALE

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

--000Ω000--

(1) J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 69, 1041 (1972).

J.P. BONNELLE, J.M. BALOIS et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys. 69, 1045 (1972).

M. GUELTON, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
C. R. Acad. Sci. Paris C, 270, 1766 (1970).

M. GUELTON
Thèse de Doctorat ès Sciences, 1976, Lille.

K.I. TANAKA et G. BLYHOLDER
J. Phys. Chem. 75, 1037 (1971)

(2) B.J. WOOD, H. WISE et R.S. YOLLES
J. Catalysis 15, 355 (1969).

L.L. HOLBROOK et H. WISE
J. Catalysis 20, 367 (1971).

(3) J. DEREN et R. MANIA
J. Catalysis 35, 369 (1974).

(4) J.M. HERRMANN, H. LATREILLE, P. VERGNON, J. VERON et S.J. TEICHNER
J. Chim. Phys. 71, 943 (1974).

T A B L E D E S M A T I E R E S

--000Ω000--

PAGE :

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PREMIERE PARTIE : APPAREILLAGES - ELECTRODE DE REFERENCE

- CHAPITRE I : APPAREILLAGES..... 3

I - APPAREIL DE MESURE DES DIFFERENCES DE POTEN-
TIEL DE SURFACE 3

1° - Définitions:..... 3

-Travail d'extraction électronique: 3

-Potentiel de Volta:..... 3

-Potentiel de surface:..... 4

2° - Causes de variation du potentiel:..... 4

3° - Principe de la mesure du potentiel:..... 5

a) Méthode de Kelvin:..... 5

b) Montage à trois électrodes:..... 5

4° - Description de l'appareil:..... 6

a) Cellule:..... 6

b) Electrodes fixes:..... 7

c) Electrode vibrante:..... 7

5° - Réglage de symétrie:..... 8

6° - Asservissement:..... 9

7° - Avantages du montage:..... 9

.../...

II - MESURES GRAVIMETRIQUES D'ADSORPTION:.....	10
III - CIRCUITS DE VIDE:.....	11
IV - CIRCUITS GAZEUX:.....	11
V - CONCLUSION:.....	13
BIBLIOGRAPHIE 1ERE PARTIE - CHAPITRE I.....	14
- <u>CHAPITRE II</u> : ELECTRODE DE REFERENCE:.....	15
I - CARACTERISATION D'UNE REFERENCE:.....	15
II - CHOIX DE L'ELECTRODE DE REFERENCE:.....	15
1° - Les métaux:.....	16
2° - Les oxydes excepté le verre:.....	16
3° - Les métaux enrobés:.....	16
4° - Le graphite:.....	17
III - SYSTEMES D'ELECTRODES:.....	17
IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX:.....	17
1° - Signe des électrodes:.....	17
2° - Traitement de standardisation:.....	17
3° - Etude du système or-or:.....	18
a) Résultats expérimentaux:.....	18
b) Interprétation des résultats et discussion:.....	19
4° - Etude du système or-graphite:.....	21
a) Résultats expérimentaux:	21
b) Interprétation des résultats :.....	23
5° - Electrode mobile:.....	25
V - CONCLUSION:.....	25
BIBLIOGRAPHIE - 1ERE PARTIE - CHAPITRE II.....	27

.../...

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE L'OXYDE DE COBALT

- INTRODUCTION :	30
BIBLIOGRAPHIE - INTRODUCTION:	31
- <u>CHAPITRE I</u> : PREPARATION DES ECHANTILLONS:	32
I - PREPARATION DE L'OXYDE Co_3O_4 :	32
II - PREPARATION DES OXYDES MIXTES $Co_{(3-y)}Al_yO_4$:	32
III - DEPOT DU CATALYSEUR SUR L'ELECTRODE:	33
BIBLIOGRAPHIE - 2EME PARTIE - CHAPITRE I:	34
- <u>CHAPITRE II</u> : DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES	
OXYGENE ADSORBEES SUR L'OXYDE DE COBALT:	35
I - DESCRIPTION QUALITATIVE DES PHENOMENES:	35
II - PROPORTIONNALITE ENTRE POTENTIEL ET RECOUVRE- MENT DE SURFACE :	37
III - CINETIQUES D'ADSORPTION :	38
IV - INTERCONVERSION DE O^- ET DE O_2^- :	41
V - CINETIQUE DE REDUCTION DE L'INTERIEUR:	43
VI - DISCUSSION :	44
VII - CONCLUSION :	47
BIBLIOGRAPHIE - 2EME PARTIE - CHAPITRE II:	49
- <u>CHAPITRE III</u> : ETUDE DU POTENTIEL DE L'OXYDE DE COBALT	
DANS LES CONDITIONS CATALYTIQUES :	51
I - MECANISME DE MARS ET VAN KREVELEN:	52

.../...

II - ETUDE DU POTENTIEL DE SURFACE :.....	53
1° - Résultats expérimentaux :.....	53
2° - Mécanisme :.....	54
3° - Discussion :.....	56
III - CONCLUSION :.....	59
BIBLIOGRAPHIE - 2EME PARTIE - CHAPITRE III :.....	60
- CHAPITRE IV : COMPARAISON AVEC LES MESURES D'ACTIVITE:...	61
I - RESULTATS DES MESURES D'ACTIVITE:.....	61
1° - Méthode de mesure :.....	62
a) <i>Microréacteur différentiel</i> :.....	62
b) <i>Analyse des produits</i> :.....	62
2° - Résultats :.....	63
a) <i>Oxydation du méthane</i> :.....	63
b) <i>Oxydation des oléfines</i> :.....	63
II - APPLICATION DU MECANISME AVEC BARRIERE AUX MESURES D'ACTIVITE:.....	63
III - DISCUSSION :.....	66
1° - Résultats oxydation du méthane:.....	66
2° - Résultats oxydation de l'éthylène et du butène :.....	67
IV - CONCLUSION :.....	68
BIBLIOGRAPHIE - 2EME PARTIE - CHAPITRE IV :.....	70
- <u>CHAPITRE V</u> : ETUDE DE L'ADSORPTION D'OLEFINES ET DE METHANE SUR L'OXYDE DE COBALT :.....	72

.../...

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX	73
1° - Adsorption de butène	73
a) Adsorption sur $Co_3O_4 S$	73
b) Adsorption sur $Co_3O_4 SO_2^-$	74
c) Adsorption sur $Co_3O_4 SO^-$	74
2° - Adsorption d'autres oléfines	75
3° - Adsorption de méthane	76
II - STOECHIMETRIE DES REACTIONS SUPERFICIELLES ..	76
III - INTERPRETATION DES PHENOMENES ELECTRONIQUES ..	77
IV - DISCUSSION	79
1° - Nature du site d'adsorption des oléfines:	79
2° - Site d'adsorption de O^-	80
3° - Types de liaison oléfine - site	80
V - CONCLUSION	82
BIBLIOGRAPHIE - 2EME PARTIE - CHAPITRE V	83
CONCLUSION GENERALE	85
BIBLIOGRAPHIE - CONCLUSION GENERALE	87
TABLE DES MATIERES	88