

N° d'ordre : 1684

50376
1996
49

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Anouk GALTAYRIES
Ingénieur E.N.S.C.L.

31/10

ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA REACTIVITE DE H₂O, H₂S ET SO₂ SUR LE CUIVRE ET SES OXYDES.

Soutenance le 8 janvier 1996 devant le jury composé de :

- M. J.-P. BONNELLE
- M. A. STEINBRUNN
- M. P. STEINMETZ
- M. J. GRIMBLOT
- M. J. W. NIEMANTSVERDIET
- M. J.-M. WELTER

- PRESIDENT
- RAPPORTEUR
- RAPPORTEUR



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille. Je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Jean-Pierre Bonnelle pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir veillé au bon déroulement de ce travail en tant que directeur de thèse.

Messieurs A. Steinbrunn et P. Steinmetz m'ont fait l'honneur de juger ce travail, ainsi que Messieurs J. W. Niemantsverdriet et J.-M. Welter. Je les en remercie vivement.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Jean Grimblot pour son appui scientifique constant au long de ces trois années, ainsi qu'à M. Léon Gengembre et Melle Cécile Coutand pour les conseils scientifiques et techniques à propos des analyses de Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X, réalisées pour ce travail. Madame Geneviève Wrobel a aussi collaboré à ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier Madame Noella Brémard pour ses compétences multiples et l'équipe de M. Michel Clément du service d'ingénierie mécanique qui, aidée de M. Daniel Clayes et M. Pierre Vanderheyden, a joué un rôle essentiel dans la conception et réalisation de la cellule de mesure de Potentiel de Surface. M. Jean-Claude Marchal a aussi participé au bon fonctionnement de cette mesure, je l'en remercie vivement.

Tous mes remerciements s'adressent aussi aux autres membres du laboratoire, permanents et thésards, et plus particulièrement à Laurent Feigenbaum, Jean-Jérôme Lecomte et Sandra Wisniewski, pour l'ambiance amicale qu'ils ont fait régner dans le laboratoire.

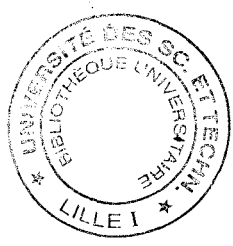


TABLE DES MATIERES

Introduction

CHAPITRE I : Corrosion et réactivité du cuivre : présentation du sujet	1
I-1- Généralités sur la corrosion et les mécanismes d'adsorption	1
I-2-Présentation du matériau cuivre	1
I-3- Le cuivre en catalyse	5
<i>la réaction de synthèse du méthanol</i>	6
<i>la réaction de conversion du gaz à l'eau</i>	7
<i>réduction des NOx par catalyse</i>	8
<i>catalyseur d'hydrogénations sélectives</i>	8
<i>réactions d'oxydations des oléfines en diènes et aldéhydes</i>	9
I-4- Le choix des molécules réactives	10
<i>O₂</i>	11
<i>H₂</i>	11
<i>H₂O</i>	12
<i>CH₃OH</i>	12
<i>H₂S et SO₂</i>	13
I-5- Bibliographie	14
CHAPITRE II : Techniques expérimentales et méthodologie, matériau et molécules	17
II-1- Caractérisations spectroscopiques	18
<i>Spectrométrie de Photoélectrons induits par RX</i>	18
<i>Spectroscopie d'Ions Rétrodiffusés</i>	21
<i>Spectroscopie d'Electrons Auger induits par RX</i>	22
<i>Spectrométrie de Masse</i>	23

II-2- Mesure de Variation de Potentiel de surface	24
II-3- Méthodologie expérimentale	30
<i>Méthodologie SPX</i>	30
<i>Méthodologie PdS</i>	31
<i>Le couplage spectromètre SPX-cellule de PdS</i>	33
II-4- Matériau et molécules	37
<i>Préparation de Cu⁰</i>	37
<i>Préparation de Cu₂O</i>	38
<i>Préparation de CuO</i>	39
II-5- Bibliographie	41
<hr/>	
CHAPITRE III : Adsorptions de O₂, H₂, H₂O, CH₃OH sur cuivre polycristallin	43
Application de la technique de mesures de variation de potentiel de surface	
III-1- Adsorption de H₂O sur cuivre polycristallin	44
<i>Introduction bibliographique</i>	44
<i>Cu⁰, résultats et discussion</i>	48
<i>Oxydes de cuivre, résultats et discussion</i>	60
III-2- Adsorption de CH₃OH sur cuivre polycristallin	66
<i>Introduction bibliographique</i>	66
<i>Cu⁰, résultats et discussion (PdS)</i>	69
<i>Oxydes de cuivre, résultats et discussion (PdS)</i>	70
III-3- Etude cinétique de l'adsorption O₂-H₂ en alternance sur cuivre métallique	74
<i>Chimisorption d'oxygène sur cuivre</i>	74
<i>Chimisorption d'hydrogène sur cuivre</i>	75
<i>Résultats et discussion (PdS)</i>	77
1- Adsorption de O ₂ ou de H ₂	77
2- Cycles d'adsorption-réaction O ₂ /H ₂	77
III-4- Conclusion	82

Chapitre IV : Introduction bibliographique sur les structures des espèces sulfurées adsorbées sur Cu métallique et ses oxydes	87
--	-----------

IV-1- Introduction	87
IV-2- Exemples de surfaces exposées	87
<i>H₂S sur monocristaux de cuivre</i>	87
<i>H₂S sur surfaces oxydées</i>	91
<i>SO₂ sur surfaces oxydées</i>	92
conclusion	96
IV-3-Bibliographie	97

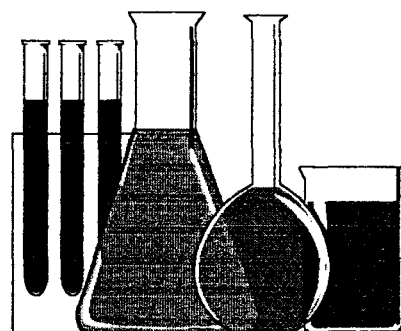
Chapitre V : Evolution en présence de H₂S	98
---	-----------

V- 1- Bibliographie	98
V-2- Résultats obtenus par SPX-SIR	100
<i>Cu⁰ et Cu₂O</i>	100
<i>analyse SPX à température ambiante</i>	100
<i>analyse SPX à 400°C</i>	102
<i>analyse SIR</i>	102
<i>CuO</i>	104
<i>contrôle de la diffusion du soufre dans les couches de surface</i>	107
<i>réactivité de la couche sulfurée</i>	109
V-3-Discussion	112
<i>comparaison entre Cu⁰ et Cu₂O</i>	112
<i>sulfuration de CuO</i>	114
<i>développement sur les aspects quantitatifs : épaisseurs touchées par l'adsorption</i>	115
<i>réactivité des couches sulfurées</i>	118
<i>sous atmosphères réductrices</i>	118

sous atmosphères oxydantes	119
V-4- Mesures de variations de potentiel de surface	122
<i>Cu⁰</i>	122
<i>Résultats</i>	122
<i>Discussion</i>	125
<i>Oxyde de cuivre</i>	127
<i>Discussion</i>	129
<i>Mesures $\Delta\Phi$ sous atmosphères réactives</i>	130
V- 5- Conclusions	133
étude par spectroscopies sous vide	133
étude par mesure de variation de potentiel de surface	133
V- 6- Bibliographie	134
Chapitre VI : Evolution en présence de SO₂	136
VI- 1- Bibliographie	136
VI-2- Résultats obtenus par SPX- SIR	139
<i>Adsorption sur Cu⁰</i>	139
<i>à température ambiante</i>	139
<i>à 400°C</i>	143
<i>à -130°C</i>	145
<i>Adsorption sur Cu₂O</i>	146
<i>à température ambiante</i>	146
<i>à 100°C</i>	149
<i>à 400°C</i>	149
<i>Adsorption sur CuO</i>	149
<i>à température ambiante</i>	149
<i>à 100°C</i>	150
<i>Adsorption sur Cu⁰, Cu₂O, CuO pré-traitées par H₂O</i>	151
VI-3- Discussion sur les résultats obtenus par spectroscopie sous vide	152

<i>Etat chimique du soufre et mécanisme d'adsorption</i>	152
<i>Cu⁰</i>	153
<i>Cu₂O</i>	155
<i>CuO</i>	156
<i>Cas des surfaces hydroxylées</i>	158
<i>Comparaison avec l'adsorption de H₂S sur les substrats cuivre</i>	160
<i>Transformation dynamique de la molécule SO₂ condensée</i>	161
VI- 4- Résultats obtenus par mesure de variation de potentiel de surface, cellule non couplée	163
<i>Cu⁰</i>	163
<i>Résultats</i>	163
<i>Discussion</i>	165
<i>Oxyde de cuivre</i>	166
<i>mesures sous atmosphères réactives</i>	167
VI-5- Discussion des résultats obtenus « in situ » par mesure $\Delta\Phi$	168
VI-6- Résultats obtenus par mesure de variation de potentiel de surface, cellule couplée à la spectroscopie SPX	169
<i>Préparation de la surface</i>	170
<i>Mesures $\Delta\Phi$: séquences N₂/SO₂/N₂</i>	171
<i>Résultats des mesures SPX intercalées</i>	174
VI-7- Conclusions	177
étude par spectroscopie sous vide	177
étude par mesure de potentiel de surface	178
VI-8- Bibliographie	178
Conclusion générale	181

INTRODUCTION



INTRODUCTION

Le travail de thèse qui est exposé a été réalisé au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille, à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Il fait suite aux nombreux travaux qui ont été menés dans le cadre du « Club Cuivre », créé en 1989 entre trois universités : l'Université de Rouen, l'Université de Nancy, l'Université de Lille, et un certain nombre d'industriels, producteurs ou utilisateurs du cuivre et de ses alliages (Tréfinmétaux, Alcatel, Câbleries de Lens, ...). En 1992, le Club Cuivre ne poursuit pas ses réunions de recherche mais, initiés sur le matériau cuivre polycristallin, nous avons décidé de poursuivre dans l'étude de la corrosion du cuivre avec l'étude de l'interaction de certaines molécules corrosives avec la surface. Ces interactions sont aussi utiles dans le domaine de l'étude des surfaces de catalyseurs, qui est une des spécialités du laboratoire de Lille.

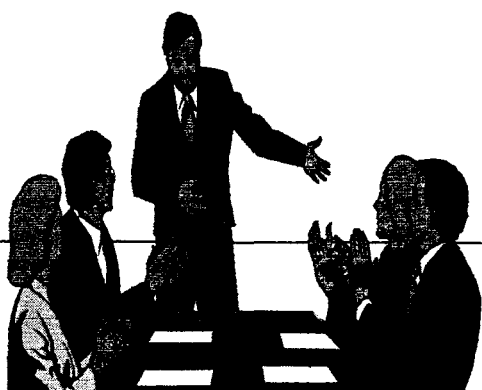
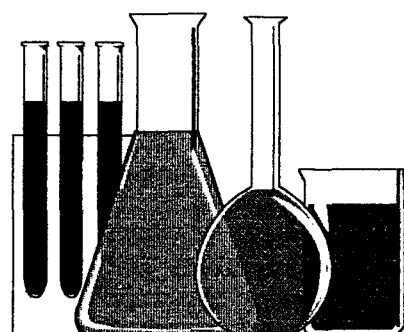
Pour l'étude des surfaces de cuivre en atmosphères corrosives, nous avons retenu deux principales techniques d'analyses de surface : la spectroscopie de photoélectrons induits par RX (notée SPX), technique sous ultra-haut vide, et la mesure de variation de potentiel de surface (notée PdS), qui est une technique sous flux, à pression atmosphérique. Pour chaque type de mesure, les échantillons sont préparés « in situ » et les molécules corrosives comme, H_2O , H_2S et SO_2 sont introduites, dans différentes gammes de températures et de pression.

Le compte-rendu des travaux commence par une présentation du matériau cuivre polycristallin ainsi que des catalyseurs au cuivre utilisés dans quelques grandes réactions chimiques. Une fois les techniques d'analyses présentées, nous proposons un chapitre mettant en valeur la mesure de variation de potentiel de surface à l'application de l'étude de H_2O , CH_3OH , O_2 et H_2 avec le cuivre. Puis nous présentons le suivi par SPX ou PdS de l'interaction de H_2S puis SO_2 avec le cuivre.

Nous concluons sur le rôle important du sulfure adsorbé ainsi que sur nos modèles de corrosion du cuivre dans leurs étapes initiales.

Corrosion et réactivité du cuivre : Présentation du sujet

chapitre I



I- Corrosion et réactivité du cuivre : présentation du sujet

I-1- Généralités sur la corrosion et les mécanismes d'adsorption¹

La dégradation des matériaux métalliques sous l'effet des divers phénomènes de corrosion, sèche ou humide, voire saline, est un problème onéreux avec lequel chaque industrie ou presque est confrontée. Si l'on veut résoudre les problèmes existants, relatifs à la détérioration des solides et prévenir les problèmes futurs, il faut avoir à sa disposition une compréhension détaillée des mécanismes chimiques impliqués. Les phénomènes macroscopiques de la corrosion trouvent une origine dans les réactions submicroniques, qui résultent de l'interaction entre atomes d'une surface métallique (pure ou partiellement oxydée) présentant des liaisons terminales avec des espèces réactives, atomes ou molécules présents dans la phase gaz ou liquide avoisinant la surface. Une telle réaction, quand elle est limitée à quelques monocouches ou à une fraction de monocouche est appelée adsorption chimique ou chimisorption. De même, les atomes présents dans le matériau, introduits volontairement comme par exemple les inhibiteurs de corrosion ou dissous naturellement comme l'oxygène, peuvent diffuser vers la surface et modifier son comportement. Quelque soit le mécanisme d'enrichissement de surface, il y a de fortes évidences, d'après l'expérience, que les mêmes états chimiques puissent être atteints par l'adsorption ou la ségrégation atomique. Les connaissances en matière d'adsorption sont acquises en étudiant les interactions gaz-métal à faibles pressions et par les moyens apportés par les techniques d'analyse sous ultra-haut vide.

I-2-Présentation du matériau cuivre^{1, 2, 3}

Le cuivre est un métal de choix car il a joué un des rôles les plus importants dans le développement des civilisations, une de ses origines est l'île de Chypre qui lui a donné son nom « Aes Cyprium ». Le symbole du cuivre ♀ donné par les anciens est la forme modifiée d'un hiéroglyphe égyptien signifiant « pour la vie » marquant la pérennité du cuivre.

Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre, il est probable que des outils et des armes de chasse en cuivre sont apparus dès l'époque néolithique, vers 500 ans avant J.C. A cette époque, le métal existait dans la nature à l'état natif, c'est à dire pur de toute combinaison. Depuis, le cuivre est devenu un matériau de choix et il a connu un essor extraordinaire avec le développement de l'électricité dès le début du XX^{ème} siècle.

Fiche signalétique :

- ◇ symbole : Cu ◇ numéro atomique : 29
- ◇ masse atomique : 63,547 g mole d'atome⁻¹
- ◇ masse volumique : 8,89 kg/dm³
- ◇ température de fusion : 1083°C
- ◇ température d'ébullition : 2578°C
- ◇ coefficient de dilatation : 1,7 mm/m pour 100°C
- ◇ conductivité électrique à 20°C : 80% U.A.
- ◇ avec l'or, le seul métal naturellement coloré
- ◇ présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre : 5 g à la tonne ou 13 g au mètre cube.
- ◇ présence dans les organismes vivants : 1 à 10 mg/kg.

Aujourd'hui, le cuivre a non seulement un passé avec les matériels les plus traditionnels (outils, premiers instruments scientifiques de précision, pièces métalliques employées à bord des navires...) mais aussi un avenir car, matériau d'avant garde, il est parmi les plus utilisés dans l'électronique (support de composants, alliage à mémoire de forme, composant des supraconducteurs...).

Aux bonnes performances naturelles du cuivre, il faut opposer certaines faiblesses du matériau comme les propriétés de résistance mécanique, d'aptitude à la mise en oeuvre ou à l'usinage que le cuivre ne possède pas ou insuffisamment. On fait alors appel aux alliages de cuivre. Leur gamme est très grande et le choix se fait pour le meilleur compromis possible entre toutes les exigences imposées au matériau. Un récapitulatif rapide présente² les grands groupes d'alliages de cuivre :

- *les cuivres faiblement alliés*. Les éléments d'addition ont une teneur maximale de 2% en masse dans la formulation. On peut citer des alliages à l'argent, au chrome, au béryllium dont les propriétés sont améliorées (respectivement meilleure tenue à chaud, résistance aux déformations à chaud, limite d'élasticité comparable à celle de certains aciers...) mais aussi une liste fournie de cuivre à l'étain, au zirconium, au fer, au soufre, au plomb, au cadmium, au manganèse... Des alliages de ce type sont découverts presque tous les jours pour les besoins des technologies de pointe.

- *les laitons*. Ce sont des alliages à base de cuivre et de 5 à 45 % de zinc. Ce sont les alliages les plus fabriqués. Il y a les laitons simples ou binaires, sans autres ajouts que les éléments de l'alliage, les laitons au plomb (1 à 3%), les laitons spéciaux avec l'ajout d'un ou plusieurs éléments d'addition comme l'étain, l'aluminium, le manganèse, le fer, l'arsenic pour améliorer les caractéristiques mécaniques et la corrosion.

- *les bronzes*. Ce sont typiquement les alliages de cuivre et d'étain (3 à 20%). Ils possèdent une très bonne résistance à la corrosion et sont utilisés comme alliages de fonderie.

- *les cupro-aluminiums, cupronickels, maillechorts*. Ils contiennent de 4 à 15 % d'aluminium à 5% au maximum de fer, nickel ou manganèse. Ils ont une bonne résistance à la corrosion marine. Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, tous leurs alliages sont utilisables. Les maillechorts sont des alliages de cuivre, nickel et zinc qui sont très utilisés en orfèvrerie et décoration grâce à leur couleur agréable.

Du point de vue de la géographie économique du cuivre, les principales zones minières du monde sont l'Amérique du Nord (Canada, Etats-Unis), l'Amérique du Sud (Pérou et Chili, pays qui détient les plus grandes mines : une à ciel ouvert et une souterraine), l'Afrique (Zaïre et Zambie), plusieurs pays d'Asie (Australie, Indonésie) et en Europe, principalement l'ex-URSS. On constate que les producteurs sont plutôt situés dans l'hémisphère sud alors que les consommateurs sont plutôt dans l'hémisphère nord. La France n'extrait que dans l'Aude (Salsigne), environ 400 tonnes de cuivre par an, en sous-produit d'une mine d'or et il existe quelques autres réserves répertoriées mais non exploitées dans la Sarthe, les Côtes d'Armor et le Rhône. Par ailleurs, le cuivre est aussi utilisé après recyclage _ c'est une particularité intéressante du matériau _ car il peut être en théorie effectué à l'infini, le cuivre ne se dégradant pas, et gardant ses propriétés intrinsèques. La seule usine française de raffinage se trouve en Haute-Vienne (Le Palais sur Vienne près de Limoges), dont le niveau de production est environ 45 000 tonnes par an.

Du point de vue de l'extraction et de sa métallurgie, le cuivre n'est présent dans l'écorce terrestre qu'à la concentration moyenne de 5 ppm ; il n'existe plus à l'état natif comme dans l'antiquité. Il se présente sous forme de sels contenant 30 à 90 % de cuivre, eux-mêmes mélangés aux stériles et quelquefois à d'autres métaux. Un minerai est considéré comme riche à partir de 1,8% de cuivre pur. Les deux principaux minerais présents à la surface du globe sont les minerais sulfurés et les minerais oxydés.

Les minerais sulfurés, ou minerais primaires, ont une origine géologique profonde et proviennent de la cristallisation à l'abri de l'air de composés sulfurés de cuivre et d'autres métaux. Ils sont les plus répandus et représentent plus de 80% de la production mondiale. On peut citer les espèces minéralogiques les plus courantes: CuFeS_2 (chalcoppyrite), Cu_2S (chalcosine), CuS (covelline), Cu_5FeS_4 (bornite), Cu_3AsS_4 (énargite). La procédure à suivre pour l'obtention du cuivre pur est la pyrométallurgie (figure 1), puis l'affinage en différents produits cuivres : Cu/b avec ajouts de phosphore, Cu/a_1 contenant de l'oxygène, Cu/c_1 , Cu/c_2 exempt d'oxygène et cathodes.

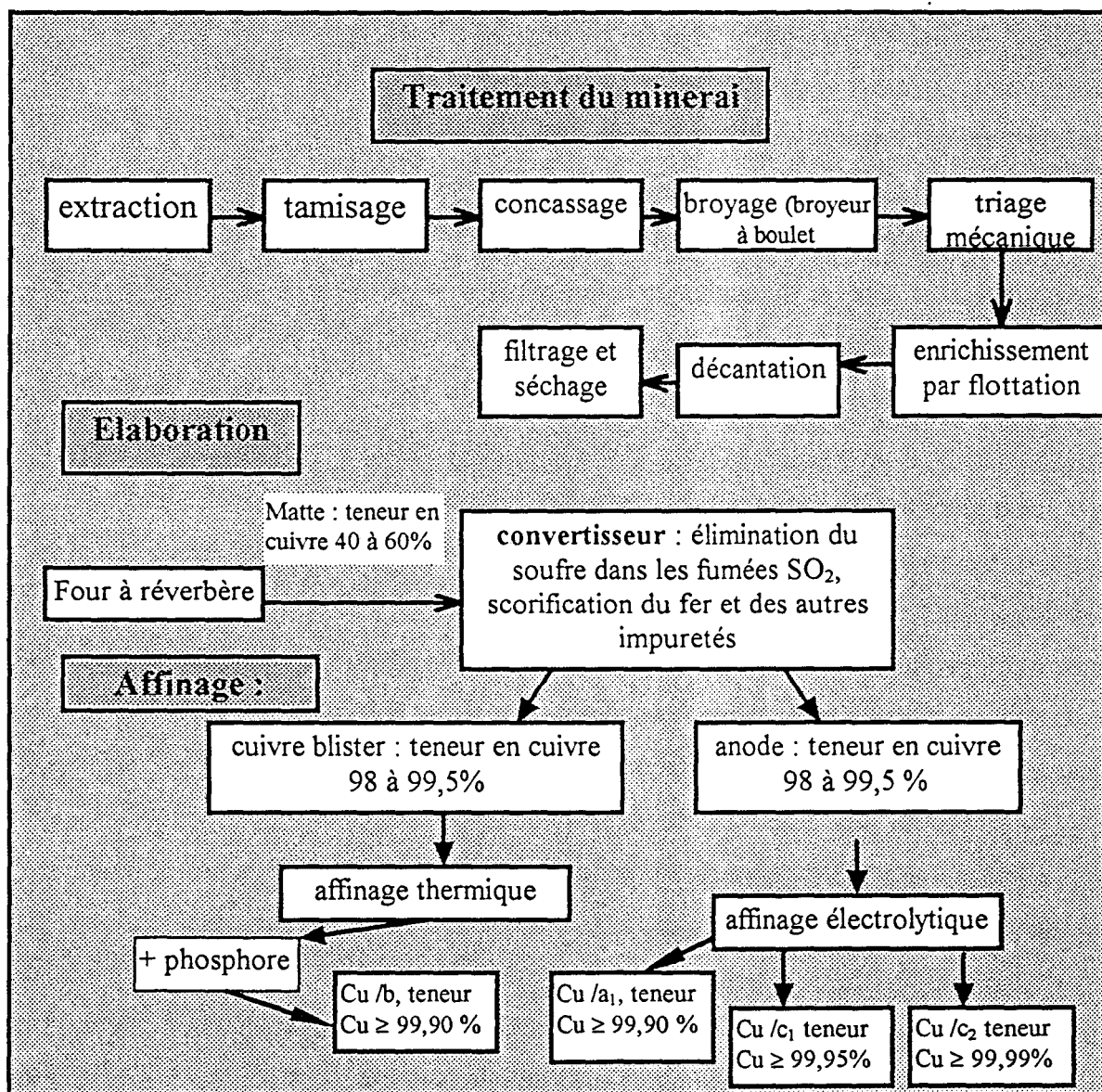


Figure 1 : Métallurgie du cuivre, élaboration à partir de minerais sulfurés

Cu/a_1 : contenant de l'oxygène, qui est caractérisé par sa haute conductibilité électrique.

Cu/b_1 : désoxydé au phosphore, à conductibilité électrique réduite

Cu/c_1 : exempt d'oxygène.

Les minerais oxydés sont des carbonates complexes ayant subi une oxydation par l'eau et l'air au cours des âges, comme : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (malachite), Cu_2O (cuprite), $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (azurite), CuO_3 , H_2O (diopside).

À l'issue des opérations de traitement du minerai et de l'opération d'affinage, le cycle de production du cuivre est terminé, commencent alors les opérations de transformations du cuivre : demi-produits puis produits finis. Six grands domaines caractérisent la première transformation du cuivre et de ses alliages :

- la fabrication des fils et câbles en cuivre destinés à la distribution de l'électricité,
- la fabrication des barres et fils en laiton destinés principalement à l'industrie du décolletage et du matriçage,
- la fabrication des tubes destinés aux canalisations industrielles et domestiques,
- la fabrication des produits laminés destinés à l'emboutissage et au découpage,
- la fabrication des barres et profilés en cuivre,
- la fabrication des pièces moulées.

Du point de vue de la résistance à la corrosion, globalement, le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques. C'est grâce à ces propriétés que l'on utilise le cuivre et ses alliages en robinetterie, pour faire les toitures qui défient le temps, pour des tuyaux et conteneurs utilisés dans l'industrie, pour des pompes et canalisations d'eau de mer...

I-3-Le cuivre en catalyse

Outre le matériau métallique concerné par les phénomènes de corrosion, le cuivre intervient aussi dans plusieurs procédés catalytiques importants et fait partie intégrante de la formulation des catalyseurs. En tant que catalyseur, il peut être soumis à l'empoisonnement par certaines molécules, notamment celles contenant du soufre (voir I-4). Nous retenons et décrivons brièvement ici les grandes réactions types pour lesquelles il est nécessaire de mieux connaître le comportement du matériau au cours des phénomènes catalytiques afin d'améliorer les formulations des catalyseurs et optimiser rendements et sélectivité des réactions.

⌘ La réaction de synthèse du méthanol :

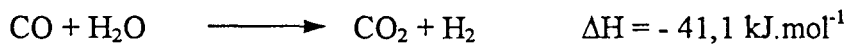
En 1923, BASF introduisait le procédé de synthèse du méthanol à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène sous pression. Ce fut l'une des premières et plus grandes applications en chimie industrielle de la catalyse. Durant près de quarante ans, le catalyseur resta à peu près inchangé : il contenait de l'oxyde de zinc et du chrome. Plusieurs essais en recherche étaient menés pour améliorer le catalyseur, et c'est ICI, en 1966, qui trouva une formulation différente : cuivre/oxyde de zinc/alumine dont les résultats en catalyse étaient intéressants, réaction à plus basse température, à plus basse pression et donc à moindre coût⁴. Depuis, une amélioration est toujours recherchée mais la formulation reste autour des mêmes ingrédients Cu/Zn/O. Plusieurs travaux et revues récentes montrent l'importance que les laboratoires attachent à la compréhension du mécanisme des réactions localisées à la surface du cuivre. Le cuivre est censé être le composant du catalyseur qui agit comme promoteur⁵ en abaissant la barrière d'activation de la réaction sur ZnO. Il est généralement admis que le catalyseur réduit Cu/ZnO contient, outre ZnO et le cuivre métallique, des ions Cu⁺ à l'état dispersé soit sous forme Cu₂O soit dissous dans ZnO.

Des nombreux débats, que la réaction, très étudiée, de synthèse du méthanol a suscité, nous ne citerons que certaines revues et articles récents, qui focalisent l'attention sur les interactions de surface : des questions se posent sur le rôle de l'oxygène chimisorbé sur le cuivre dans la promotion ou non de l'adsorption de composés⁶ comme CO₂ et à propos de la formation des espèces intermédiaires. Outre le rôle de l'oxygène chimisorbé, les adsorptions de tous les réactifs et produits de la réaction sont étudiées : adsorptions d'eau, de méthanol, d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone. Le but recherché⁷ consiste à déterminer les sites de surface où l'adsorption est réversible, en particulier pour H₂O et CH₃OH. Une meilleure compréhension du rôle du cuivre et de ses degrés d'oxydation⁸ permet aussi de localiser le cycle catalytique qui se déroule à la surface, de trouver les liens entre les différents intermédiaires de surface impliqués⁹, et relier la structure de surface à l'activité du catalyseur^{10,11}. Ces études mécanistiques et celles pour améliorer le catalyseur se déroulent sur une variété de surfaces : monocristalline comme Cu(110)^{6, 11}, Cu(100)¹⁰, poudres déposées sur alumine¹¹ ou silice¹², poudre de cuivre⁷ métallique seule ou sur gels comme CuO¹³ déposé sur ZrO₂.

Plus généralement, il est clair que l'adsorption de petites molécules sur les surfaces métalliques est d'un intérêt expérimental et théorique considérable, puisqu'elles sont souvent présentes en tant qu'intermédiaires de réaction dans les procédures de catalyse hétérogène.

⌘ Réaction de conversion du « gaz à l'eau »

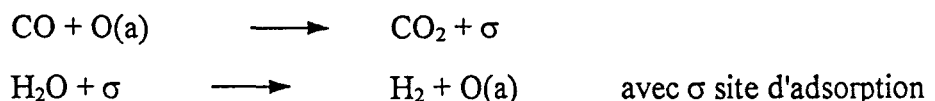
Le « gaz à l'eau » est un mélange équimolaire d'hydrogène et de monoxyde de carbone. La réaction appelée « the water gas shift reaction » en anglais est un procédé catalytique de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone qui s'écrit⁴:



Cette réaction a été mentionnée pour la première fois dans la littérature en 1888 mais son importance industrielle n'a été reconnue que plus tard, avec le procédé Haber pour la synthèse de l'ammoniaque à partir du mélange $\text{H}_2\text{-N}_2$ dès 1915. Le cuivre est présent dans la formulation des catalyseurs de cette réaction en particulier comme catalyseurs de « conversion à basse température » par opposition à l'appellation de catalyseurs de « conversion à haute température » à base d'oxydes de chrome et de fer.

Le mécanisme de la réaction reste sujet à débats, que ce soit dans le cas des catalyseurs à base de fer ou à base de cuivre. Il existe deux principales hypothèses : le mécanisme d'adsorption ou de régénération. Dans le premier cas, les réactifs s'adsorbent sur la surface, où ils réagissent pour former des intermédiaires de surface comme les formates, puis il s'ensuit une décomposition en produits et la désorption. Dans le mécanisme de régénération, la surface subit des cycles successifs d'oxydation et de réduction de l'eau et du monoxyde de carbone, pour former respectivement l'hydrogène et le dioxyde de carbone. Dans le cas des catalyseurs au cuivre, le mécanisme de régénération a été rejeté par certains auteurs sur la base du raisonnement suivant : ni l'oxyde cuivrique, ni l'oxyde cuivreux ne peuvent se former à partir du cuivre métal et de la vapeur dans les conditions de la réaction, mais il est maintenu par d'autres qui ont travaillé sur des catalyseurs du type Cu/ZnO supporté ou non sur alumine.

Il est nécessaire dans cette recherche de mécanisme de travailler sur les étapes de surface suivantes :



où il apparaît que la meilleure connaissance possible de la nature des espèces adsorbées est nécessaire et que la présence ou non d'oxygène préadsorbé peut influencer les équilibres des réactions. Dans le cadre de cette étude, certains auteurs¹⁴ ont travaillé sur monocristaux de cuivre pour connaître les relations entre la structure de surface et l'activité de la réaction, ce qui montre à nouveau que les études de réactivité de surface permettent d'améliorer la connaissance de systèmes complexes comme les catalyseurs.

** réduction des NO_x par catalyse :*

Les zéolites échangées avec des ions métalliques montrent une excellente activité catalytique dans la réduction des NO_x par l'ammoniaque. Le cuivre peut être échangé dans de nombreuses zéolites¹⁵ telles que les H mordenites et les zéolites H, X, Y ou A. Dans les zéolites de type Y, le cation a une influence sur l'activité catalytique. La zéolite Cu(II)-Y est active à basse température et la dépendance de l'activité avec la température correspondrait¹⁵⁻¹⁶ à des phénomènes de réduction du cuivre du Cu(II) en Cu(I). La présence ou l'absence d'oxygène est importante dans ce type de réaction catalytique¹⁷, car elle est responsable des bonnes propriétés du catalyseur du point de vue de la conversion du NO. A plus haute température, les réactions d'oxydoréduction des complexes de cuivre sont déséquilibrées¹⁶ dans le sens de la réduction de Cu(II) en Cu(I) et l'espèce Cu(II) n'est plus disponible pour la transformation de NO en N₂.

⌘ catalyseur d'hydrogénations sélectives :

Pendant plusieurs années, les catalyseurs au cuivre ont été amplement utilisés dans les procédés industriels d'hydrogénations sélectives des composés organiques, particulièrement les diènes, comme l'hydrogénation basse pression des huiles végétales. Ces catalyseurs contiennent des ions cuivres réduits Cu⁺, Cu⁰ dans des matrices oxydes comme les chromites de cuivre Cu(I)Cr₂O_x, Cu₂(II)Cr₂O_x mais aussi des catalyseurs du type Cu(II)Al₂O₄. Dans le cadre des études visant à définir le mécanisme de la réaction, l'analyse du comportement des ions cuivre semble être au centre de la compréhension du système. Et en effet, une controverse existe toujours sur la nature des espèces actives. Dans le cas des catalyseurs chromites de cuivre, les travaux du laboratoire de Catalyse Hétérogène à Lille¹⁸⁻¹⁹ mettent en valeur une corrélation entre les ions cuivreux situés dans un environnement octaédrique et la

concentration en hydrogène occlus. Ensuite, la formation d'hydrure de cuivre est cohérente avec les mécanismes envisagés. De leur côté, les cations cuivriques situés dans un environnement tétraédrique sont généralement instables et se réduisent en cuivre métallique. Cette rapide présentation du cuivre en tant que composant des catalyseurs d'hydrogénation démontre la nécessité de connaître les systèmes d'oxydoréduction de surface en présence d'atmosphères réactives réductrices ou oxydantes.

D'autres travaux sur une réaction modèle de déshydrogénation²⁰ de l'isopropanol en acétone permettent de mener des investigations sur les synergies de surface entre le cuivre et ses oxydes : en effet, l'activité de déshydrogénation d'une poudre initialement réduite Cu^0 peut être augmentée en lui faisant par exemple subir des prétraitements d'oxydation ou en la mélangeant avec Cu(II)O . Ces travaux servent à améliorer la connaissance de la réaction d'hydrogénation de la vapeur d'acétone et les synergies possibles entre le cuivre polyvalent et univalent.

Les chromites de cuivre²² $\text{CuO/CuCr}_2\text{O}_4$ sont utilisés aussi depuis 1931 dans la production d'alcools supérieurs à partir d'esters d'acides gras par réduction sous haute pression d'hydrogène. Dans le cadre de cette réaction, le catalyseur se réduit en $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3$ et une partie de l'eau formée s'adsorbe sur le catalyseur qui devient $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3 (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$. D'autres études sur différents catalyseurs au cuivre²³⁻²⁴ sont menées pour étudier l'influence du catalyseur sur la sélectivité des réactions d'hydrogénation sous haute pression des aldéhydes, cétones et oléfines. Il semble que la sélectivité est indépendante du type de catalyseur et donc de la présence de cuivre. Dans le cas du traitement haute pression (>10 atm.), l'espèce active est le cuivre métallique qui se forme durant l'hydrogénation. Cet autre état d'oxydation du cuivre alimente encore la controverse sur la nature de l'espèce active et cela indique combien les conditions de préparation, de prétraitement et d'utilisation sont importantes avant d'engager toute comparaison entre réactions.

⌘ réactions d'oxydations des oléfines en diènes et aldéhydes²⁵

Nous considérons ici les réactions d'oxydations catalytiques pour lesquelles les catalyseurs utilisés contiennent du cuivre comme principal ingrédient. Généralement ce sont des catalyseurs d'oxyde cuivreux. Le tableau 1 récapitule quelques produits de réactions d'oxydation d'oléfines sur oxyde cuivreux et leur sélectivité : ce sont principalement des aldéhydes et cétones insaturées obtenus à partir d'oléfines en $\text{C}_3\text{-C}_6$.

La sélectivité en produit sur les catalyseurs au cuivre semble dépendre fortement des conditions de réaction. D'une part, elle est liée à des considérations cinétiques, d'autre part, la forme active et sélective d'un catalyseur au cuivre dépend de la nature chimique de la surface et de la masse. L'oxyde cuivreux est facilement réduit ou oxydé sous des températures de 300-400°C et les changements sont rapides et très importants : si les conditions de réaction font que la surface du catalyseur est composée de cuivre métallique ou d'oxyde cuivrique jusque dans la masse, les résultats sont moins bons que si le catalyseur reste sous forme d'oxyde cuivreux. Du point de vue du mécanisme d'adsorption des molécules organiques et de leur transformation, tout n'est pas résolu, mais il est clair que l'oxygène adsorbé joue un rôle non négligeable.

Composés (% conversion)	Produits (% sélectivité)
éthylène	CO ₂ (100)
propylène (14)	acroléine (65)
1-butène (35)	méthyl vinyl cétone (32, 50)
2-butène (13)	méthyl vinyl cétone (19)
isobutène (25)	méthacroléine (55, 72)
isoprène	α-vinyl acroléine (45)
toluène	benzaldéhyde (75)
xylène	tolualdéhyde (75)
benzène	CO ₂ (100)

Tableau 1: Oxydation d'oléfines et autres composés sur oxyde cuivreux²⁵

Pour ce système catalytique, on retrouve encore l'importance des trois degrés d'oxydation du cuivre, et l'impact d'une bonne connaissance des transformations de surface sous traitement de réactif pour pouvoir accéder à la compréhension des résultats de tests catalytiques.

I-4- le choix des molécules réactives

Dans ce travail, nous avons étudié les interactions avec les surfaces de cuivre de quelques molécules dont le choix se justifie par l'analyse bibliographique précédente, à la fois du point de vue de la corrosion et de la catalyse.

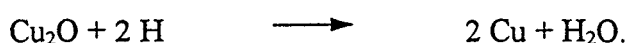
O₂

L'interaction en milieu oxydant avec l'oxygène correspond aux traitements thermiques en métallurgie²⁶ : lorsque le cuivre ou les alliages cuivreux sont chauffés dans l'air, ils se recouvrent d'une couche d'oxydes dont la nature et l'épaisseur dépendent de la composition chimique des alliages, de la température de traitement, de la composition de l'atmosphère interactive et de la durée. Ces oxydes peuvent nuire à l'aspect du produit ou à la poursuite des opérations de transformations, aussi, pour éviter leur élimination par traitements de décapages coûteux, il est plus économique d'éviter l'oxydation en chauffant les produits dans des atmosphères appropriées. Lorsqu'on cherche en revanche à oxyder pour une préparation in situ d'échantillon, il est nécessaire de maîtriser la préparation d'oxydes définis.

En catalyse, le rôle de l'oxygène adsorbé ou dissous est très important et les études sur catalyseurs se font souvent par comparaison sur des solides prétraités ou non à l'oxygène, voire carrément oxydés ou réduits. Cet oxygène de surface joue un rôle important au niveau des phénomènes d'oxydoréduction et sur la nature de l'espèce coadsorbée. La nature de l'espèce oxygène adsorbée elle-même (du point de vue du transfert de charge), qui dépend elle-même de la température, peut aussi renseigner sur le mécanisme catalytique.

H₂

Par opposition à l'oxygène au niveau des propriétés oxydantes, il est aussi nécessaire de connaître le comportement du cuivre en milieu réducteur sous hydrogène. Du point de vue métallurgique²⁶, les atmosphères réductrices ne sont pas utilisables pour toutes les nuances de cuivre et d'alliages cuivreux. En particulier, les cuivres contenant de l'oxygène type Cu/a ou du Cu₂O ne doivent pas être chauffés dans des atmosphères hydrogénées car l'hydrogène diffuse dans le métal pour réagir avec Cu₂O et donner de l'eau :



Cette eau fragilise le matériau au-dessus de 374°C, selon un phénomène connu sous le nom de « maladie de l'hydrogène ». La diffusion de l'hydrogène dans le matériau est responsable de l'épaisseur fragilisée, la durée du traitement et sa température jouant aussi leur rôle. Les

qualités de cuivre désoxydé comme Cu/b et Cu/c supportent les traitements sous hydrogène pur et donnent des surfaces parfaitement brillantes après recuit.

En catalyse, l'hydrogène⁴ est le plus souvent utilisé comme agent de réduction avec des précautions du point de vue de la température pour éviter un vieillissement prématuré. La plupart des catalyseurs utilisés dans les unités industrielles sont des métaux supportés et l'étape d'activation consiste essentiellement en la réduction du précurseur oxyde en petites cristallites du métal correspondant.

H_2O

Lorsqu'on travaille avec l'oxygène et l'hydrogène, l'eau ou les espèces hydroxyles interviennent rapidement comme cela est mentionné dans la fragilisation par l'hydrogène. Dans la « water gas shift » réaction, l'eau intervient aussi comme réactif. Aussi les phénomènes d'interaction avec l'eau sont importants à connaître. En métallurgie²⁶ les premiers recuits brillants de cuivre non désoxydés étaient effectués sous atmosphère chargée en vapeur d'eau, dans des pots lutés renfermant, outre la charge, du charbon de bois et de l'eau. Lorsqu'on étudie la corrosion atmosphérique, l'eau joue un rôle important en particulier par association avec d'autres molécules corrosives (comme SO_2).

En catalyse et en science des surfaces, l'eau intervient souvent¹ comme produit de réaction lorsqu'il y a combinaison d'espèces hydroxyles de surface ou présence successive d'hydrogène et d'oxygène. Cette petite molécule simple conduit à de nombreuses recombinaisons de surface avec désorption ou non. En tant que réactif, l'adsorption peut être moléculaire ou dissociative, avec formation de groupements hydroxyles, oxygène ou hydrogène. Les températures d'interaction de l'eau avec une surface ont beaucoup d'influence sur ces phénomènes brièvement décrits en particulier par rapport à des propriétés oxydantes de l'eau.

CH_3OH

Pour comparer avec l'étude des interactions du cuivre avec l'eau, nous avons voulu connaître le comportement du cuivre en présence d'un alcool, le plus simple le méthanol. C'est une molécule moins polaire que H_2O , possédant aussi un groupement hydroxyl, et dont les mécanismes d'interactions avec le cuivre se retrouvent au niveau des mécanismes réactionnels intervenant dans la synthèse du méthanol et dans le cadre d'autres réactions catalytiques. Il est donc intéressant de travailler indirectement sur la synthèse du méthanol en étudiant

l'adsorption et la décomposition du méthanol sur mono- ou polycristaux. Ce type d'étude permet de déterminer des énergies d'activation correspondant aux étapes élémentaires de l'adsorption du méthanol à température ambiante, ou température plus élevée, en présence d'oxygène préadsorbé ou non¹⁰. Du point de vue méthodologique, les alcools interviennent aussi dans certains protocoles de dégraissage des surfaces de cuivre.

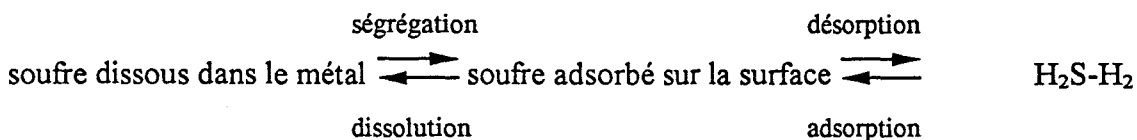
H_2S et SO_2

Les autres interactions étudiées dans ce travail sont celles avec les molécules soufrées H_2S et SO_2 . Outre l'intérêt industriel et en catalyse (empoisonnement), ces deux molécules agressives sont connues en métallurgie pour leur agressivité, et de manière générale, toutes les atmosphères de traitements thermiques doivent être exemptes d' H_2S et SO_2 . H_2S attaque rapidement le cuivre à température élevée avec formation d'une couche de sulfure de cuivre noire inesthétique pour certaines utilisations et difficile à éliminer. SO_2 , comme d'autres composés organiques sulfurés pratiquement inertes vis à vis du cuivre, se transforment aisément en H_2S en présence d'hydrogène, la réaction étant catalysée par toute pièce en acier présente dans le four²⁶.

Du point de vue de la catalyse⁴, il faut mentionner l'interaction néfaste du soufre avec les catalyseurs de «reforming» : cela est d'autant plus gênant que l'empoisonnement du catalyseur augmente lorsque la température diminue, le processus d'empoisonnement pouvant être représenté par une simple modèle d'adsorption exothermique. Le soufre est une impureté quasiment inévitable introduite dans le catalyseur lors de la préparation du matériau et c'est lors de réaction avec l'hydrogène qu'il peut se désorber sous forme d' H_2S et dévier la fonctionnalité du catalyseur. Les métaux de transition²¹ comme le cuivre sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement par le soufre, comme dans les catalyseurs d'hydrogénation²⁷ du CO. La complexité des mécanismes d'empoisonnement du point de vue de leur interprétation fondamentale réside dans le fait que l'adsorption du soufre est non uniforme, suivant le lit et les particules catalytiques⁸. Le soufre adsorbé modifie⁸ l'adsorption d'autres molécules comme celle de l'hydrogène, dont la capacité d'adsorption est réduite proportionnellement au taux de recouvrement en soufre, et celle de CO, dont le taux peut augmenter.

La plupart des données thermodynamiques que l'on possède sur l'adsorption du soufre dérivent des isothermes d'adsorption du mélange H_2S - H_2 . A haute température, le soufre s'adsorbe réversiblement sur une surface métallique, et à une température fixée, l'isotherme d'adsorption reflète le recouvrement de la surface à l'équilibre en mélange H_2S - H_2 .

On peut aussi prendre en compte les échanges entre le solide dans sa masse et la surface puis entre la surface et la phase gaz. On peut résumer les différents équilibres de la façon suivante :



Une connaissance plus fondamentale de l’empoisonnement au soufre et des interactions du soufre avec les métaux peut donner une clé du développement de catalyseurs dont la tolérance au soufre serait plus grande. Très récemment, J.Wieckowska²⁸ a fait une revue des procédés catalytiques et d’adsorption pour la désulfuration des gaz. Il s’agit de trouver des matériaux qui ont les propriétés physicochimiques satisfaisantes pour piéger les molécules indésirables dans des pores. Il est important de connaître les propriétés thermodynamiques de l’adsorbant et en particulier son affinité pour l’adsorbat. Un grand nombre d’adsorbants différents sont utilisés pour enlever H₂S et SO₂ et ils sont souvent activés par l’addition d’un agent, ce qui rend difficile la distinction entre les procédés purement catalytiques ou purement d’adsorption. Le cuivre est un métal qui intervient dans la préparation de certains charbons actifs.

Bien sûr, il serait ridicule de vouloir à tout prix séparer en rubriques figées les influences et importances de ces molécules présentes sur les solides. Leur interaction est intéressante à connaître pour mieux définir le rôle de chacune, lorsqu’elles interviennent ensemble dans les systèmes catalytiques les plus courants et dans le domaine de la corrosion atmosphérique.

Dans le cadre d’une étude approfondie de réactivité de surfaces à base de cuivre ou de ses oxydes, ce sont ces molécules qui interviennent le plus fréquemment et c’est la raison essentielle qui a déterminé notre sélection parmi d’autres.

I- 5-Bibliographie

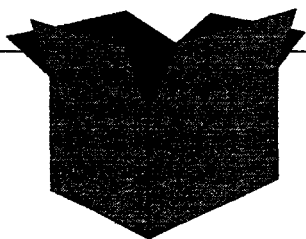
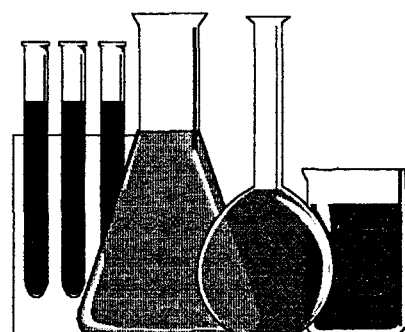
- 1 P.Marcus, J.Oudar Ed., « Corrosion Mechanisms in Theory and Practice », Marcel Dekker Inc., New York, 1995 et références citées

- 2 « Les propriétés du cuivre et de ses alliages », « le cuivre et ses alliages » documents du Centre d'Informations du Cuivre, 58 rue de Lisbonne 75008 Paris
- 3 J.-L.Vignes Ed., « Données industrielles économiques géographiques sur des Produits Inorganiques et Métaux » 5ème édition, ENS Cachan, Paris, 1993
- 4 M.V.Twigg Ed., « Catalyst Handbook », Wolfe Publishing Ltd, second edition, England, 1989 et références citées
- 5 T.Arunarkavalli, G.U. Kulkarni, C.N.R.Rao, *Catal. Let.*, **20**, 259, 1993
- 6 S.S.Fu, G.A.Somorjai, *J.Phys. Chem.*, **96**, 4542, 1992
- 7 J.Sloczynski, R.Grabowski, J.Janas, J.Skrypek, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2611, 1991
- 8 K.Klier, *Adv. Catal.*, **31**, 308, 1982
- 9 S.G.Neophytides, A.J.Marchi, G.F.Froment, *Appl. Catal. A : General*, **86**, 45, 1992
- 10 P.B.Rasmussen, P.M.Holmblad, T.Askgaard, C.V.Ovesen, P.Stoltze, J.K.Norskov, I.Chorkendorff, *Catal. Let.*, **26**, 373, 1994
- 11 B.A.Sexton, A.E.Hughes, N.R.Avery, *Surf. Sci.*, **155**, 366, 1985
- 12 D.B.Clarke, D.K.Lee, M.J.Sandoval, A.T.Bell, *J.Catal.*, **150**, 81, 1994
- 13 D.Bianchi, T.Chafik, M.Khalfallah, S.J.Teichner, *Appl. Catal. A*, **123**, 89, 1995
- 14 C.T.Campbell, K.A.Daube, *J.Catal.*, **104**, 109, 1987
- 15 Y.Takita, N.Yamazoe, *J.Catal.*, **48**, 1, 1977
- 16 Catalysis Science & Technology, Ed.J.R.Anderson, M.Boudart, vol.8, chapter 5, J.H.Lunsford, p.253
- 17 J.-F.Lamonier, Thèse de Doctorat Université des Sciences & Technologies de Lille, 1993
- 18 L.Jalowiecki, G.Wrobel, M.Daage, J.-P.Bonnelle, *J.Catal.*, **107**, 375, 1987
- 19 R.Bechara, G.Wrobel, M.Daage, J.-P.Bonnelle, *Appl. Catal.*, **16**, 15, 1985
- 20 J.Cunningham, D.McNamara, J.L.G.Fierro, S.O'Brien, *Appl. Catal.*, **35**, 381, 1987
- 21 C.H.Bartholomew, P.K.Agrawal, J.R.Katzer, *Adv. Catal.*, **31**, 151, 1982
- 22 B.Miya, F.Hoshino, I.Iwasa, *J.Catal.*, **5**, 401, 1966
- 23 J.Jenck, J.-E. Germain, *J.Catal.*, **65**, 141, 1980
- 24 L.Jalowiecki, M.Daage, J.-P.Bonnelle, A.H.Tchen, *J.Catal.*, **107**, 375, 1987
- 25 H.H. Voge, C.R.Adams, *Adv. Catal.*, **17**, 173, 1967
- 26 « Traitements thermiques du cuivre et de ses alliages », document du Centre d'Informations du Cuivre, 58 rue de Lisbonne 75008 Paris

- 27 J.Barbier, E.Lamy-Pitara, P.Marecot, J.P.Boitiaux, J.Cosyns, F.Verna, *Adv. in Catal.*,
37, 279, 1990
- 28 J.Wieckowska, *Catal. Today*, 24, 405, 1995

Techniques expérimentales et méthodologies, matériau et molécules

chapitre II



II- Techniques expérimentales et méthodologies, matériau et molécules

Avant-Propos : Nous avons utilisé dans ce manuscrit, pour les techniques d'analyses de surface, les sigles anglais ou ceux issus de l'expression française des noms sachant que la généralisation de leur emploi en français viendra de leur utilisation plus fréquente. Toutefois, pour éviter toute confusion, en plus de l'introduction du sigle à côté de l'expression complète, un tableau récapitulatif (tableau 1) des correspondances anglais/français est introduit en début de ce chapitre. Les méthodes d'analyses non utilisées dans notre travail mais citées à partir de publications sont laissées en anglais.

anglais	français
AES : Auger Electron Spectroscopy	Spectroscopie d'Electrons Auger : SEA
ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, voir XPS	-
ISS : Ion Scattering Spectroscopy	Spectroscopie d'Ions Rétrodiffusés : SIR
XAES : X-Ray Auger Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie d'Electrons Auger induits par rayons X : SEAX
XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X : SPX
WF : Work Function Measurements ou Surface Potential Measurements	mesures de variation de Potentiel de Surface : PdS

Tableau 1 : récapitulatif de vocabulaire anglais / français pour les techniques d'analyses de surface

Dans ce paragraphe, nous présentons les principales techniques d'analyses utilisées au cours du travail de thèse : les spectroscopies sous ultra-haut vide (UHV) que sont la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX) et la Spectroscopie d'Ions Rétrodiffusés (SIR), puis une méthode d'analyse à pression atmosphérique la méthode de mesure de variations de Potentiel de Surface (PdS) par la technique de Kelvin et enfin le couplage de ces deux techniques grâce à un montage spécifique sur l'environnement de l'appareil SPX. Nous décrirons brièvement aussi, dans la partie des caractérisations spectroscopiques sous UHV, la Spectroscopie d'Electrons Auger induits par rayons X (SEAX)

et la Spectrométrie de Masse (SM) utilisée pour l'étude de la désorption des molécules sous l'effet de la température.

II-1- Caractérisations spectroscopiques

* *Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)*¹

L'analyse SPX est le résultat d'une interaction entre un photon d'énergie $h\nu$ et un électron occupant un niveau d'énergie donné d'un système atomique. On peut donc identifier expérimentalement l'énergie de l'électron éjecté et en déduire son énergie de liaison pour connaître la nature de l'atome auquel il appartenait. Tous les éléments sont identifiables sauf l'hydrogène, ce qui laisse encore beaucoup de possibilités. De plus les énergies de liaison sont sensibles à l'environnement chimique et ainsi, on obtient des renseignements supplémentaires sur l'élément analysé. C'est une analyse de surface puisque 95% du signal provient de 3λ (libre parcours moyen de l'électron dans le solide) ce qui fait environ 100 Å au maximum.

⌘ *Caractéristiques Techniques* : Les spectres de photoémission par rayons X sont obtenus grâce à un spectromètre Leybold Hereaus équipé des méthodes analyses suivantes sous un même vide : SPX, SIR, SEA, SM. Deux sources de radiation différentes sont utilisables, la raie Al $K\alpha$ à 1486,6 eV et la raie Mg $K\alpha$ à 1253,6 eV à un potentiel de 13 kV et une intensité de 20 mA.

Le spectromètre se décompose en plusieurs chambres de vide dans lesquelles l'échantillon, introduit grâce au support d'un barreau commandé électriquement, peut subir différents traitements de surface. Ces traitements sont décrits plus précisément en partie II-3.

Le barreau peut chauffer jusqu'à environ 400°C ou refroidir jusqu'à très basse température grâce, respectivement, à une résistance placée à l'endroit où se trouve l'échantillon et un pompage pour une circulation de fluides (air, azote liquide,..) le long du barreau. La température est mesurée avec un thermocouple. L'échantillon est ainsi traité à la température désirée.

Le spectromètre est aussi équipé d'un système de protection de l'échantillon par écran, qui lui évite un échauffement dû à la source X. Le vide secondaire se fait par deux pompes

turbomoléculaires (10^{-10} mbar), qui ne produisent pas d'éléments hydrocarbonés qui pourraient contaminer l'échantillon sous vide.

⌘ Acquisition des Spectres : Le système expérimental est interfacé avec un micro-ordinateur P.C. pour l'acquisition des spectres. Les paramètres d'acquisition du spectre sont choisis lors de la programmation des séquences à analyser, en particulier le nombre de balayages nécessaires pour améliorer le rapport signal sur bruit.

⌘ Exploitation des Spectres : Un autre programme d'étude des spectres est à notre disposition pour le travail d'interprétation : il offre la possibilité de lisser le signal par les méthodes de transformées de Fourier, ou par la méthode des moindres carrés. C'est la première qui a été retenue dans le cas de notre étude et appliquée systématiquement pour minimiser, dans les comparaisons entre spectres, l'influence d'une éventuelle perte d'information lors du lissage. Le programme permet aussi de positionner en énergie cinétique (en eV) le pic apparent du spectre, et d'obtenir facilement l'aire et la largeur à mi-hauteur. La ligne de base une fois soustraite, on peut aussi décomposer le spectre en différentes composantes dont on indique les caractéristiques de position (eV), d'intensité et de largeur à mi-hauteur.

Pour l'exploitation quantitative, il faut rappeler quelques formules théoriques¹ de calcul, que l'on utilise avec les paramètres relevés grâce au programme présenté ci-dessus.

Pour obtenir l'énergie de liaison E_l d'un élément, qui est la caractéristique de comparaison dans la littérature, à partir de l'énergie cinétique expérimentale E_c , il faut utiliser l'expression (1) :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_{\text{spectromètre}} \quad (1)$$

Cette relation permet de déterminer sans ambiguïté, l'énergie de liaison d'une orbitale relative au niveau de Fermi du solide examiné. La valeur du travail d'extraction $\Phi_{\text{spectromètre}}$ doit être déterminée a priori en utilisant des solides de référence comme l'or et son niveau Au $4f_{7/2}$, (83,8 eV), le cuivre avec Cu $2p_{3/2}$ (932,8 eV), et l'argent avec Ag $3d_{5/2}$ (367,9 eV). Dans notre cas, compte tenu d'un potentiel retardateur à l'entrée de l'analyseur cette fonction $\Phi_{\text{spectromètre}} = 0 \pm 0,1$, eV.

L'intensité I du signal SPX (que l'on relie à l'aire du pic) est une fonction de la concentration n en élément, et aussi d'un certain nombre de paramètres instrumentaux et expérimentaux comme cela est indiqué en (2) :

$$dI = F N \sigma T \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) dz \quad (2)$$

- où z représente la position de l'atome émetteur sous l'interface vide-solide,
 λ « le libre parcours moyen,
 θ « l'angle entre la direction d'analyse de l'électron émis et la surface de l'échantillon,
 σ « la section de capture du niveau de coeur relatif à l'élément étudié.

Comme il est difficile d'évaluer les facteurs T et F , on utilise habituellement le rapport d'intensité de deux photopics caractéristiques de deux éléments A et B du même échantillon considéré comme infiniment épais :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \lambda_A T_A \sigma_A}{N_B \lambda_B T_B \sigma_B} \quad (3)$$

Par ailleurs, dans les conditions d'utilisation du spectromètre, les facteurs T et λ sont proportionnels selon la relation d'Ebel^{2,3} :

$$T\lambda \sim Ec^{1,77} \quad (4)$$

L'expression (3), simplifiée grâce à l'expression (4), permet d'exprimer le rapport atomique ou stoechiométrique de A et B, utile dans l'exploitation des résultats d'analyse de surface :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B}{I_B \sigma_A} \left[\frac{Ec_A}{Ec_B} \right]^{1,77} \quad (5)$$

Enfin, à partir de la relation (2), on peut obtenir l'épaisseur z d'une couche d'oxydes ou de sulfures recouvrant un matériau massif d'épaisseur infinie, dans cette hypothèse, l'intégration de (2) donne (6) :

$$I(z) = I_{\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (6)$$

La technique spectroscopique SPX est idéale pour l'identification des éléments, de la composition et des énergies de liaison chimiques à l'interface et sur les premières couches du matériau et elle convient parfaitement dans le cadre de notre travail pour obtenir une vision macroscopique des changements de surfaces lors des premières étapes d'interaction des molécules.

* *Spectroscopie d'ions rétrodiffusés (SIR)*¹

⌘ *Caractéristiques Techniques et Théoriques :*

La spectroscopie d'ions rétrodiffusés est utilisée pour étudier la composition chimique de la dernière couche atomique avant et après les adsorptions de molécules corrosives. La méthode d'analyse utilise le principe de la collision binaire élastique des ions hélium He^+ (M_0), possédant une certaine énergie incidente E_0 , avec les atomes de surface (Figure 1). On obtient des spectres en énergie, caractéristiques de la masse atomique des centres rétrodiffusants (M_1), comme l'illustre la relation (7) permettant le calcul du rapport théorique E_1/E_0 pour n'importe quelle masse M_1 , connaissant M_0 ($M_1 > M_0$ en pratique).

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\cos \theta \pm \left(\left(\frac{M_1}{M_0} \right)^2 - \sin^2 \theta \right)^{1/2}}{1 + \frac{M_1}{M_0}} \right]^2 \quad (7)$$

⌘ *Exploitation des Spectres :*

Les spectres obtenus ne seront pas utilisés pour une analyse quantitative, mais les comparaisons entre spectres de rétrodiffusion renseignent sur l'évolution relative des éléments. Comme le bombardement d'ions décape la surface, on peut établir des profils de distribution des constituants élémentaires en fonction de l'épaisseur, en particulier dans le cas de l'élément

soufre. Nous avons travaillé ici sur les évolution de répartition de surface entre les trois principaux éléments que nous suivons Cu, O et S, lors de traitements en température : certaines diffusions vers la surface apparaissent alors avec les recuits.

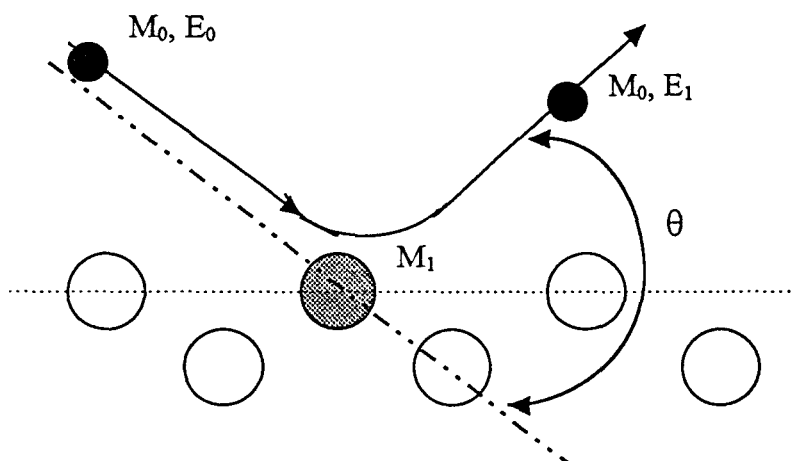


Figure 1 : Schéma d'une collision élastique entre un ion (M_0, E_0) et un atome M_1 d'une cible solide.

L'angle de rétrodiffusion de notre analyse est de $\theta = 120^\circ$ (Figure 1). Les spectres sont enregistrés en mode analogique sur table traçante.

* Spectroscopie d'Electrons Auger induits par rayons X^1 (SEAX)

Le processus de photoémission implique la formation à l'état final d'un ion (qui a perdu 1 électron analysé par SPX) qui présente une lacune électronique ou un phototrou sur une orbitale atomique de coeur. Cet ion se trouve dans un état instable du point de vue énergétique et peut subir deux types de désexcitation : l'émission d'électrons Auger et la production de rayons X de fluorescence. La désexcitation Auger résulte d'une transition d'un électron d'une orbitale occupée pour combler le trou et l'émission d'un autre électron noté électron Auger. Durant l'expérience d'analyse par SPX, les électrons Auger sont analysés et détectés comme les photoélectrons et donnent lieu à la spectroscopie SEAX, qui complète l'information SPX. On repère facilement les raies Auger qui, indépendantes de la source d'excitation, ne se

déplacent pas sur les spectres successifs provoqués par l'irradiation Al K α et Mg K α . Leur nomenclature fait intervenir les trois niveaux énergétiques impliqués (Figure 2).

L'acquisition se fait sur ordinateur P.C. en même temps que l'analyse SPX et nous enregistrons particulièrement, dans ce travail, les raies Auger du cuivre CuL₂₃M₄₅M₄₅ qui nous renseignent sur les degrés d'oxydation du cuivre.

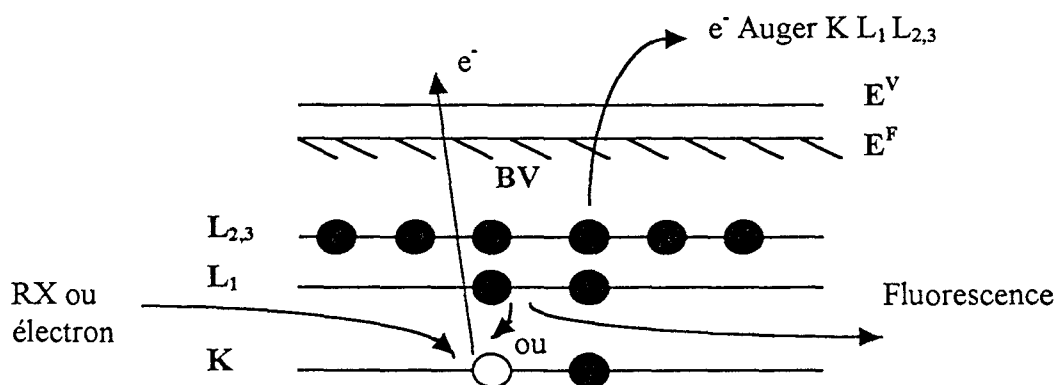


Figure 2 : Diagramme représentant les processus d'émission d'électrons Auger K L₁L_{2,3} à partir d'un trou sur l'orbitale K(1s) créé par des photons (RX) ou par des électrons énergétiques. E^F et E^V représentent les niveaux d'énergie de Fermi et du vide.

Dans le cadre de notre étude, nous n'avons pas utilisé la technique Auger consistant en un bombardement direct de la surface par des électrons, mais nous avons collecté les informations résultant du bombardement des électrons induits par le bombardement des photons. Cela permet de compléter la caractérisation des différents états d'oxydation du cuivre sur la surface. Les raies Cu LMM sont présentées avec une échelle exprimée en énergie cinétique, à la différence des spectres SPX qui sont exprimés en énergie de liaison.

* Spectrométrie de Masse :

Un analyseur quadripolaire modèle Transpector Leybold est monté sur la chambre d'analyses du spectromètre pour mesurer les pressions partielles de gaz dans un mélange. Contrôlé par un ordinateur, l'instrument fonctionne grâce à un détecteur, qui n'opère que sous vide ($\sim 10^{-4}$ torr) ce qui est parfaitement adapté à la chambre de vide secondaire. Ce transpector

permet de détecter les fuites et les contaminants mais aussi les désorptions de gaz d'un échantillon chauffé sous UHV. L'analyse des gaz se fait par ionisation des atomes ou molécules, séparation des ions par leur rapport masse/charge (m/e) et par mesure de la quantité d'ions produits de chaque masse. Toutes ces tâches sont celles du détecteur qui est donc composé des trois parties correspondant à chaque opération : une source d'ions (ioniseur), le filtre de masse quadripolaire et le détecteur d'ions lui-même. Les spectres que l'on obtient donnent des intensités en amplitude d'unités arbitraires ou en pressions partielles pour chaque masse de 0 à 100. Chaque substance chimique a un spectre de masse caractéristique mais on obtient rarement un spectre pour une substance pure.

Pour ce qui est de la mesure elle-même, différents paramètres influencent le spectre obtenu comme : les caractéristiques de l'ioniseur, du filtre de masse, le détecteur, mais aussi la position de l'échantillon ... Dans le cadre de ce travail, nous n'avons fait que quelques mesures pour étudier en particulier la désorption des molécules de SO_2 adsorbées sur une surface de cuivre. Quelques spectres pour contrôler le vide et la désorption issue du barreau seul chauffé ont aussi été obtenus, ce qui nous a permis de voir le contaminant principal du vide, H_2O . Sa proportion est importante puisqu'elle induit la saturation du signal lors d'un recuit du barreau. Les saisies de données se font grâce au logiciel d'exploitation et autorise des enregistrements sur des masses ciblées (18, 44, 32, 64...) que l'on suit dans le temps. On enregistre ainsi le comportement en désorption de l'ensemble échantillon/support en fonction de la température par pas de 100° par analogie avec les conditions expérimentales des recuits sous vide (jusqu'à 400°C environ).

II-2- La Mesure de Variation de Potentiel de Surface

Contrairement aux techniques d'analyses de surface sous vide des matériaux, les méthodes de caractérisation « in situ » des adsorptions de molécules sont souvent moins connues. Il y a une recherche technologique permanente pour élaborer de nouveaux outils susceptibles de mieux rendre compte des propriétés des surfaces et interfaces. Les microscopies à effet tunnel en sont la démonstration la plus récente. En ce qui concerne le laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille, le suivi des variations de Potentiel de Surface (PdS) a été appliqué depuis quelques années⁴ pour identifier les espèces oxygénées présentes à

la surface des catalyseurs d'oxydation. Cette méthode offre, par rapport aux autres méthodes présentées précédemment, la possibilité d'obtenir des informations sur des états proches de situations réelles. En effet, les mesures se font sous flux de gaz simple ou mélange à pression atmosphérique, à des températures variables de l'ambiante à 400°C. Ces informations sont complémentaires de celles obtenues sous UHV.

⚡ *Rappels théoriques :*

Le travail requis pour extraire un électron d'un solide au niveau de Fermi pour l'amener à l'état libre dans le vide avec une énergie cinétique nulle est appelé travail d'extraction Φ :

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

e : charge de l'électron

μ : potentiel électrochimique interne de l'électron

V_e : potentiel électrostatique au voisinage de la surface à l'extérieur de la phase

V_i : potentiel électrique interne calculé à partir du potentiel ponctuel dans la phase, supposé constant dans la région du solide proche de l'interface avec le vide.

La différence ($V_e - V_i$) est appelée potentiel de surface, elle représente la barrière de potentiel que l'électron doit franchir pour sortir du solide ; on note $V_s = V_e - V_i$.

Le travail d'extraction Φ est similaire au potentiel d'ionisation chimique qui correspond à l'énergie pour amener un électron de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (« HOMO ») vers le vide. En général, ce travail d'extraction Φ est considéré comme une grandeur macroscopique qui moyenne toutes les contributions de la surface.

⚡ *Mesure du PdS : méthode de Kelvin dite du « condensateur vibrant »*

Le montage correspondant à la méthode de Kelvin est schématisé en figure 3. Le principe est le suivant : on intercale entre deux solides, dont on veut mesurer la différence de potentiel, une force électromotrice V' . Le condensateur formé par les deux solides a comme charge :

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

On utilise une plaque de graphite comme solide de référence. Elle est en regard de l'échantillon dont on va mesurer la variation V de PdS. En effet, on ne peut obtenir, dans ces conditions de mesure, la valeur absolue du travail d'extraction du solide. Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité varie, donc la charge varie périodiquement, produisant un courant alternatif sinusoïdal détecté aux bornes de R . V' est une force électromotrice qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement jusqu'à l'annulation du signal détecté aux bornes de R . La charge est nulle, $V+V' = 0$. On a ainsi mesuré V de façon indirecte.

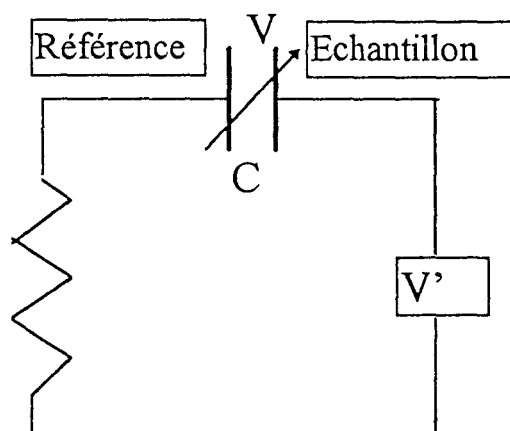


Figure 3 : Technique de Kelvin pour la mesure de variation de potentiel de surface

⌘ Adsorption et mesure de variations de PdS

Avant adsorption, il existe une contribution de la surface au travail d'extraction correspondant à l'énergie nécessaire pour surmonter la couche dipolaire entre le vide et la surface (Figure 4). Cette double couche contribue au potentiel de surface par un effet collectif (courbure de bande) et/ou par un effet localisé (dipôle).

La figure 4 représente schématiquement un métal constitué de charges positives régulièrement disposées et d'une « mer » d'électrons libres. Le potentiel attracteur des noyaux positifs n'est pas assez puissant pour garder tous les électrons à l'intérieur du solide de sorte qu'il existe une densité électronique non nulle à l'extérieur du matériau : c'est la double couche.

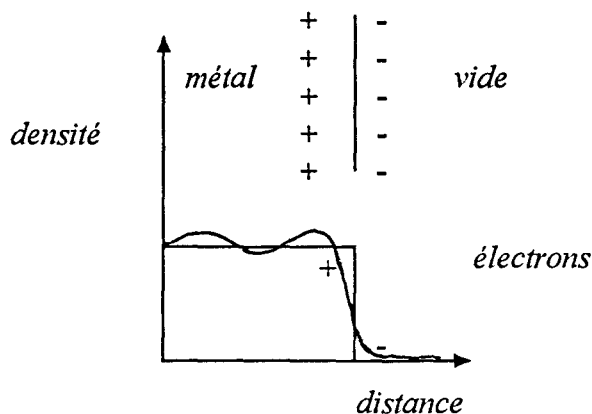


Figure 4 : Modélisation de la distribution électronique qui forme une double couche électrique qui est à l'origine de la contribution de la surface au potentiel de surface⁵.

Au moins deux composants participent à l'adsorption : le solide dont la surface accessible va adsorber les substances, c'est l'adsorbant, et la substance, ici gazeuse, qui va passer à l'état d'adsorbat. Lors de l'adsorption ou de la chimisorption de molécules sur une surface, il peut y avoir dissociation hétérolytique ou homolytique de la molécule sur la surface.

On dénombre plusieurs contributions à la variation de potentiel de surface :

- l'orientation préférentielle d'une molécule adsorbée avec moment dipolaire permanent ou induit,
- le transfert de charges entre le métal et l'adsorbat (dans les deux sens),
- la modification de la distribution de la densité d'électrons à la surface métallique.

Tous ces changements sur la surface entraînent le renforcement ou l'atténuation de la double couche de charges positives et négatives.

En reprenant des exemples simples⁵, nous allons présenter brièvement le sens de variation de $\Delta\Phi$ lors de l'adsorption. L'adsorption d'un alcalin (Figure 5) tel que le potassium, qui est un atome qui se charge positivement très facilement (élément électropositif), atténue le moment dipolaire et donc fait diminuer le travail d'extraction localement. D'un autre côté, l'adsorption d'une espèce qui se charge négativement telle que les halogénures (chlorure par ex.) renforce le dipôle de surface au niveau du site d'adsorption et donc le potentiel de surface croît.

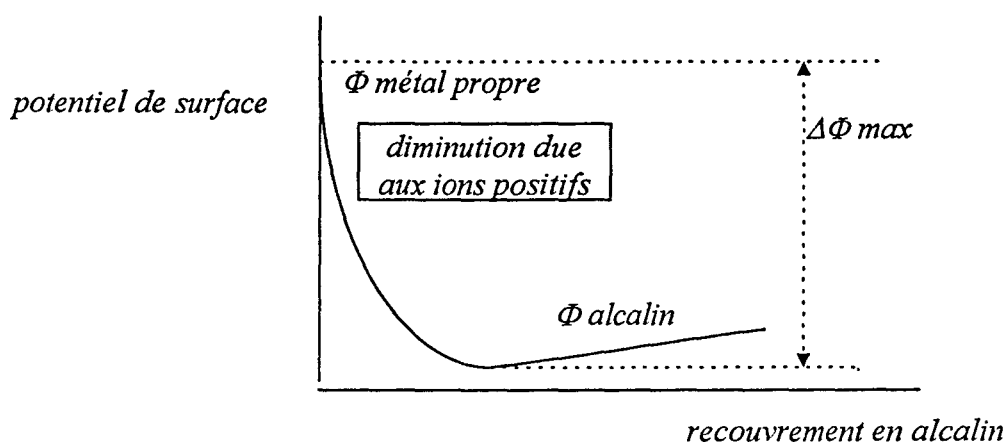


Figure 5 : variations de potentiel de surface d'un métal recouvert par un élément alcalin en fonction du taux de recouvrement⁵

Nous n'obtenons pas dans notre travail de valeurs Φ absolues comme dans la figure 5 mais des variations $\Delta\Phi$ par rapport à une référence.

L'électrode de référence est en graphite (fournie par Carbone-Lorraine), ce matériau a été choisi pour ses propriétés dans la gamme de température où nous travaillons. La question de la stabilité de l'électrode de référence se pose pourtant par rapport aux réactifs utilisés. Les caractéristiques du fournisseur sont les suivantes : en l'absence de catalyseurs tels que le nickel ou le platine, il n'y a pas de réaction appréciable avec l'hydrogène en dessous de 1200°C, l'oxygène, par contre, s'adsorbe à température ordinaire sur des défauts ou des marches dans le solide et Y.Barbaux⁴ a vérifié que la mesure de potentiel de surface n'évoluait pas de façon significative en milieu oxydant. Le cas des adsorptions sous H_2S et SO_2 restait problématique et nous avons testé cette électrode en présence de H_2S par des analyses SPX lors d'adsorption à pression atmosphérique « in situ » dans la chambre dite de vide primaire.

L'analyse, avant tout traitement, d'un morceau de graphite a permis de détecter en plus du carbone, un certain nombre d'impuretés comme : le silicium _ qui peut provenir d'un traitement mené en usine au SiC dans le but de protéger le graphite contre l'oxydation, l'azote, le sodium, l'oxygène, et le soufre ! Un autre échantillon nous a permis de confirmer la présence de soufre comme impureté.

La figure 6 montre la zone S 2p d'un morceau de graphite avant tout traitement. On opère deux traitements successifs sous flux d' H_2S à 5% dilué dans l'azote (bouteille utilisée pour les adsorptions) de chacun 45 minutes (a) et 1 heure 30 (b) (Figure 6). Ces temps sont supérieurs

à la durée d'un seul traitement en mesure de potentiel de surface mais doivent simuler l'importante exposition qu'a subie l'électrode de référence.

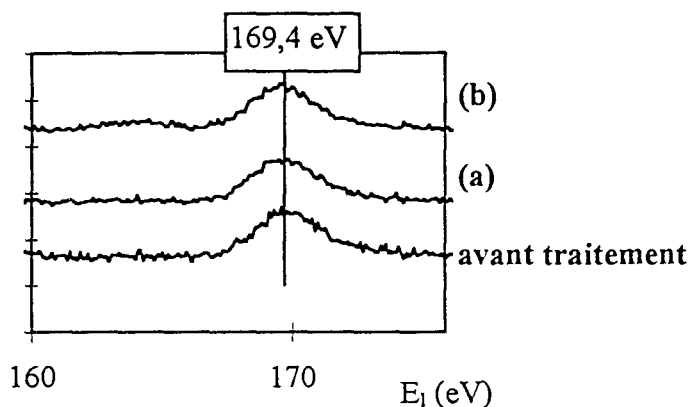


Figure 6 : Evolution d'un échantillon de graphite en présence d' H_2S à température ambiante (a) : 45 minutes, (b) 2 heures 15

L'expérience montre la présence de soufre adsorbé sur la surface sous forme de SO_x^n qui n'évolue pas avec les traitements successifs. Nous considérerons, comme dans le cas de l'oxygène, que la surface du graphite n'évolue pas malgré une couche de contamination composée de soufre et d'oxygène. Cette contamination peut provenir de la fabrication, car la littérature⁶ nous indique que le traitement du carbone avec le soufre à 600°C (873 K) résulte fréquemment en une remontée de soufre en faible quantité, particulièrement pour les carbone poreux : une polymérisation irréversible du soufre peut se produire au niveaux du pore. La température de 600°C est atteinte lors des traitements de cuisson (1200°C) ou de graphitisation (2000°C - 3000°C).

Cependant, même si l'on considère que l'électrode de référence de graphite saturée en soufre n'évolue pas, l'extrême sensibilité de la mesure à la dernière couche de surface de l'échantillon apporte certaines incertitudes sur l'interprétation des changements de potentiel. En effet, la présence d'impuretés et d'ajouts chargés ou polarisés apportent une contribution électrique. La présence de défauts chargés au voisinage de la surface provoque aussi des variations de potentiel. Dans le cas de notre surface qui est polycristalline, la répartition des faces exposées est aléatoire (aucune direction cristallographique privilégiée), la mesure correspond donc à une moyenne de valeurs qui seraient enregistrées sur plusieurs faces.

Grâce aux précautions prises pour modifier les états de surface de nos spécimens, nous avons pu dégager des phénomènes reproductibles et établir des hypothèses sur la nature des espèces adsorbées et sur des cinétiques réactionnelles, complémentaires des renseignements fournis par les modèles de mécanismes d'adsorption accessibles par spectroscopies sous vide.

II-3- Méthodologie Expérimentale

Notre travail consiste à faire des adsorptions contrôlées de molécules corrosives sur les échantillons de cuivre standardisés dans des états de surface définis (voir II-4). Nous présentons dans ce paragraphe la méthode travail utilisée avec H_2O , CH_3OH , H_2S et SO_2 dans une gamme importante de températures. L'hydrogène et l'oxygène ont pu aussi être utilisés comme réactifs corrosifs et cela sera mentionné dans les chapitres de résultats, mais la méthodologie ne sera pas reprise en détail ici car elle est identique à celle utilisée pour les traitements de surface du paragraphe (II-4). Dans tous les cas, la plaque de cuivre brute subie un polissage mécanique jusqu'à $3 \mu m$, un rinçage à l'alcool et un séchage à l'air sec avant toute introduction dans un appareil. Ces traitements de nettoyage seront repris dans la partie concernant la standardisation (II-4).

Ce paragraphe se divise principalement en trois parties : la méthodologie des expériences réalisées dans le spectromètre sous UHV., celle des expériences menées dans la cellule de mesure de PdS et celle qui a gouverné les expériences spécifiques menées avec le couplage SPX-PdS.

❖ Méthodologie SPX :

La figure 7 présente les différents traitements possibles d'un échantillon dans le spectromètre SPX.

Y sont indiqués clairement les traitements et les chambres du spectromètre dans lesquelles ils sont réalisés. Ces traitements sont valables pour toute analyse sous vide menée dans le spectromètre, en effet, une fois introduit l'échantillon n'est pas remis sous air pour éviter une contamination non maîtrisée. Les flèches entre les différentes rubriques montrent les passages possibles d'un traitement à l'autre ou le passage de l'échantillon à l'analyse. Ce passage à l'analyse est indiqué comme réversible car l'étude de la progression des interactions de

molécules corrosives se fait par séquences d'adsorption / analyses répétées : on ne peut pas corréler directement les évolutions de surface à la cinétique de la réaction mais on peut tracer des isothermes d'adsorption comme cela sera décrit dans les résultats. Nous mentionnons aussi

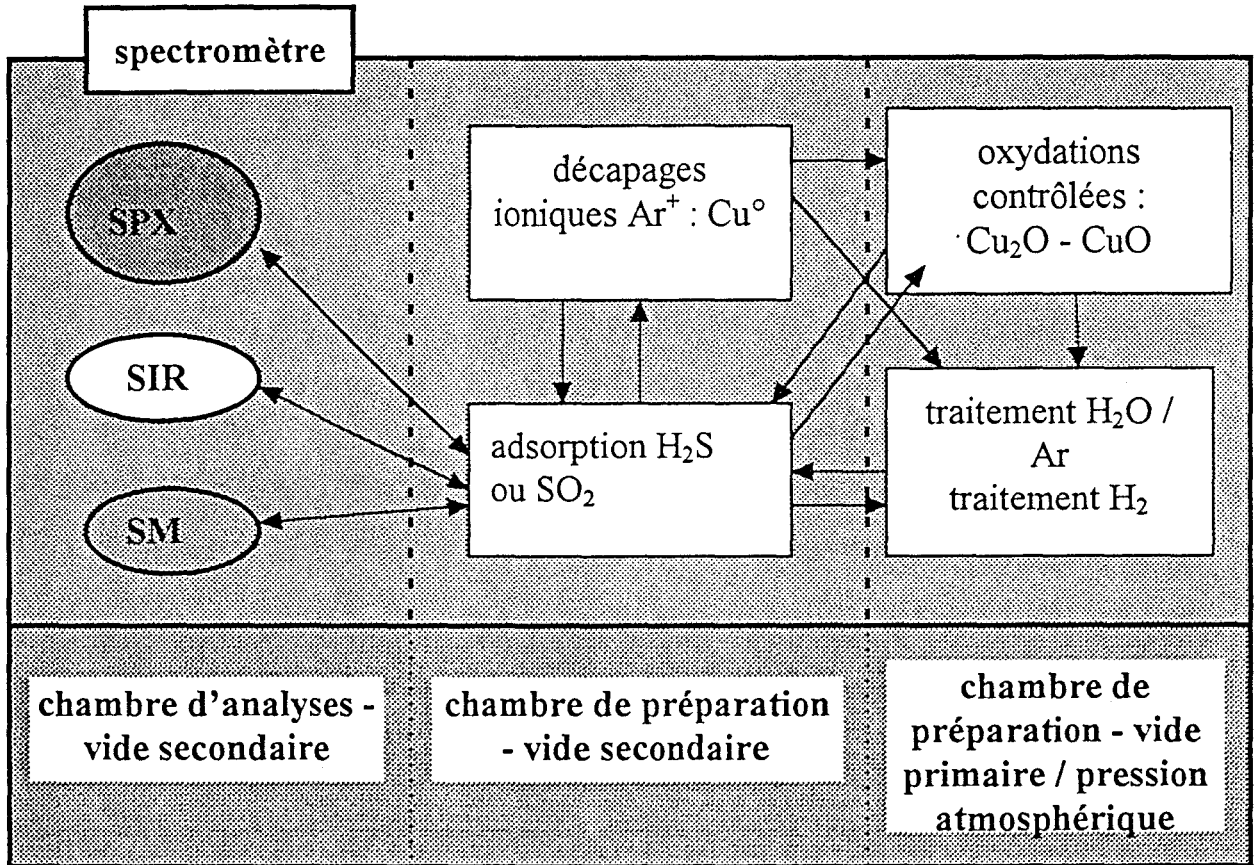


Figure 7 : Méthodologie expérimentale de préparation des surfaces de cuivre - spectromètre Leybold Hereaus

d'une flèche, entre les séquences d'adsorption de molécules soufrées vers les décapages aux ions argon, les études de profils de surface sur l'échantillon : une fois H_2S ou SO_2 adsorbé en chambre de traitement sous vide secondaire, on décape la surface par séquences de quelques secondes à quelques minutes de bombardement aux ions argon et l'analyse de ces séquences nous permet de quantifier l'érosion de la couche corrodée.

❖ Méthodologie PdS

Dans la cellule de mesure de potentiel l'échantillon ne bouge plus une fois qu'il est installé sur son support. Au contraire de ce qui se passe dans le spectromètre, ce sont les flux de réactifs qui varient grâce à une vanne à 5 voies (Figure 8) qui permet le passage exclusif

d'un gaz à l'entrée de la cellule. Les traitements de standardisation seront décrits là encore au paragraphe II-4, nous insistons ici sur les adsorptions d'eau, de méthanol, d'hydrogène sulfuré ou de dioxyde de soufre. Globalement ces adsorptions se font à différentes températures en alternance avec un flux d'argon seul, car la mesure de variation de potentiel de surface se fait toujours sous flux et on ne peut arrêter un réactif de la même façon que dans le spectromètre. Les gaz sont régulés par des débitmètres massiques (D.M.) placés sur le montage. Dans le cas d' H_2S et SO_2 , le débitmètre est composé de matériaux résistants à la corrosion. Le montage est réalisé en éléments inox ou en Téflon.

Dans le cas de l'adsorption d'eau, l'argon passe par un système de deux bulleurs (Figure 6), dont l'un est rempli d'eau distillée, et se charge en vapeur d'eau à température ambiante (la pression partielle de vapeur d'eau est de 23,7 mm de Hg à 25°C), puis lorsqu'on désire interrompre l'adsorption, on utilise un « by-pass » qui permet un chemin sec. La durée de l'adsorption est dépendante de la stabilisation du signal d'enregistrement de la variation de potentiel. Ceci est valable pour toutes les adsorptions. Ce temps de stabilisation du signal n'excède pas 20-25 minutes à température ambiante. A plus haute température, les signaux peuvent être complexes (résultats de cinétiques de réactions concurrentes) et la stabilisation du signal difficile à obtenir.

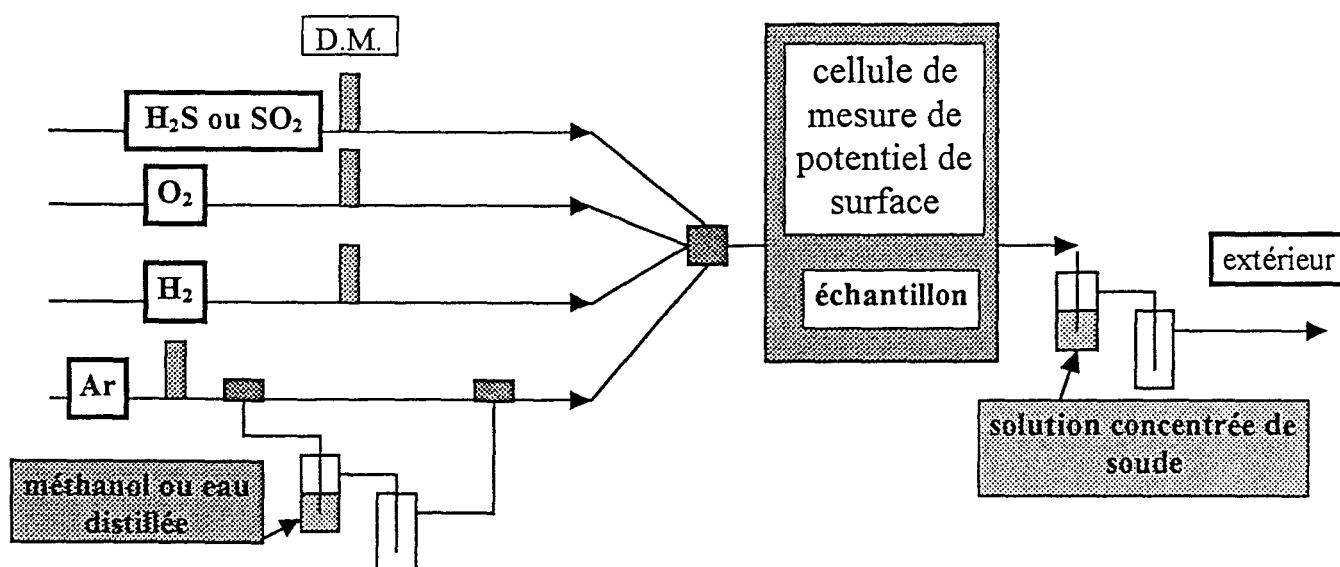


Figure 8 : Schéma du montage réalisé pour l'analyse des échantillon par mesure de variation de potentiel de surface

L'adsorption d'éthanol se fait de la même façon que pour l'eau, le premier bulleur étant rempli d'alcool au lieu d'eau distillée, et le système de « by-pass » permet là aussi d'alterner les traitements sous flux d'éthanol avec un passage sous gaz inerte.

Dans le cas des passages sous gaz H_2S ou SO_2 (les bouteilles ne sont pas branchées simultanément), les conditions opératoires sont les mêmes. A cause de ces gaz corrosifs, nous avons mis en sortie de cellule une solution de soude dans un système de bulleurs pour piéger les gaz afin d'atténuer leur rejet à l'extérieur. Tous les gaz passent par cette solution de soude et le changement de couleur de la solution confirme le passage des réactifs différents ! Ce piégeage en sortie a été source de problème : la formation de polysulfures sous flux d' H_2S qui bouchaient la conduite. Aussi nous avons préféré prendre une solution de soude plutôt que des pastilles car les risques de formation de bouchon étaient moindres. Il faut noter que toute surpression dans la cellule de mesure affecte la mesure.

❖ Le couplage spectromètre SPX- cellule de PdS

Ce montage (Figure 9) a été réalisé grâce à l'équipe de M. Clément, ingénieur du service mécanique de l'USTL. La cellule est montée au niveau d'une chambre de vide primaire du spectromètre et autorise la progression de l'échantillon jusque dans les chambres de vide secondaires pour analyse SPX. L'élaboration de la cellule a nécessité la prise en compte de nombreux paramètres techniques comme son étanchéité parfaite pour permettre le passage sous vide primaire et la possibilité de passage du barreau support des échantillons sans perturbation du vide au niveau des joints.

Le dessin technique du montage est présenté en figure 9 et des vues photographiées de la cellule de mesure couplée sont montrées en figure 10.

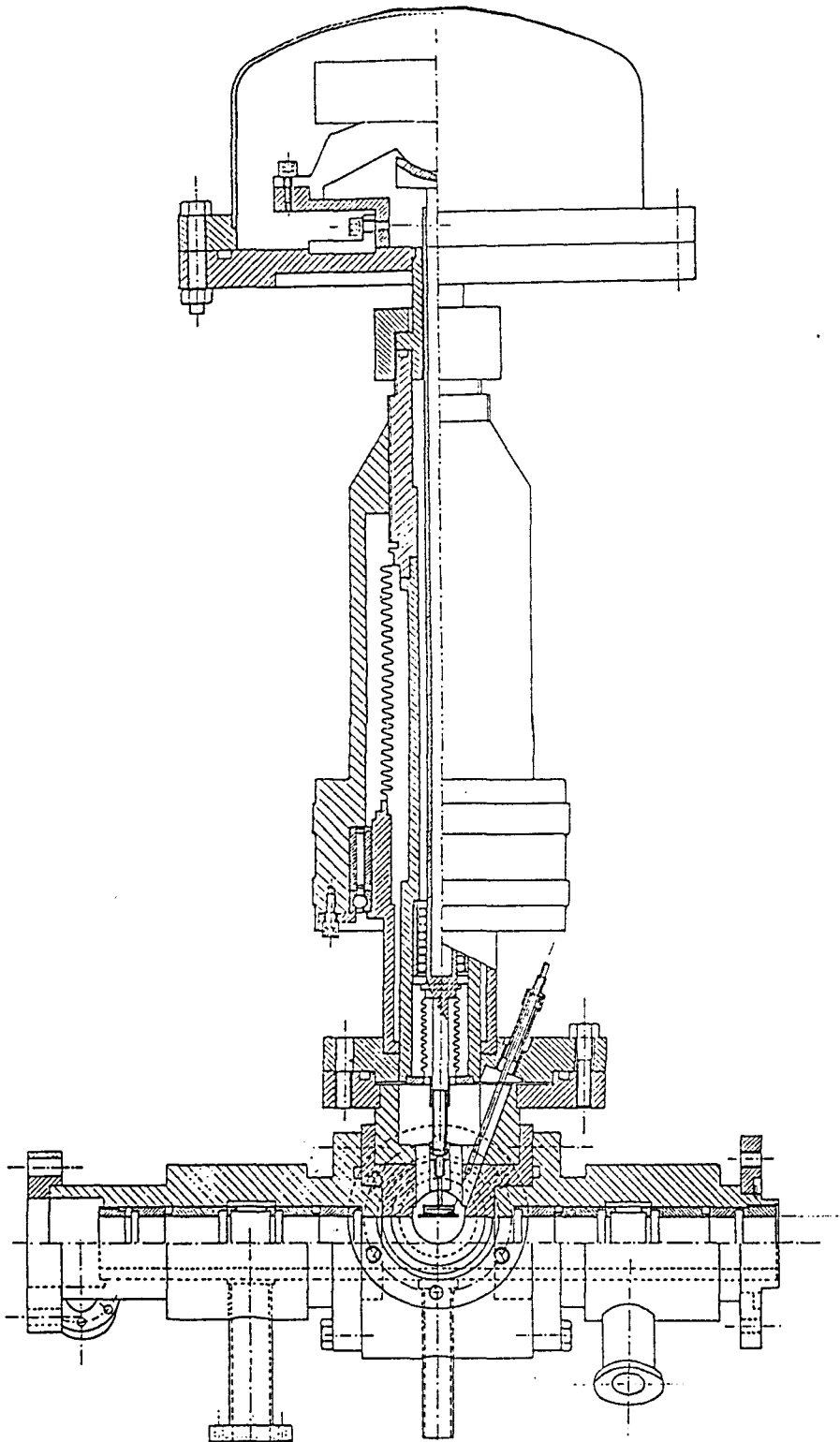
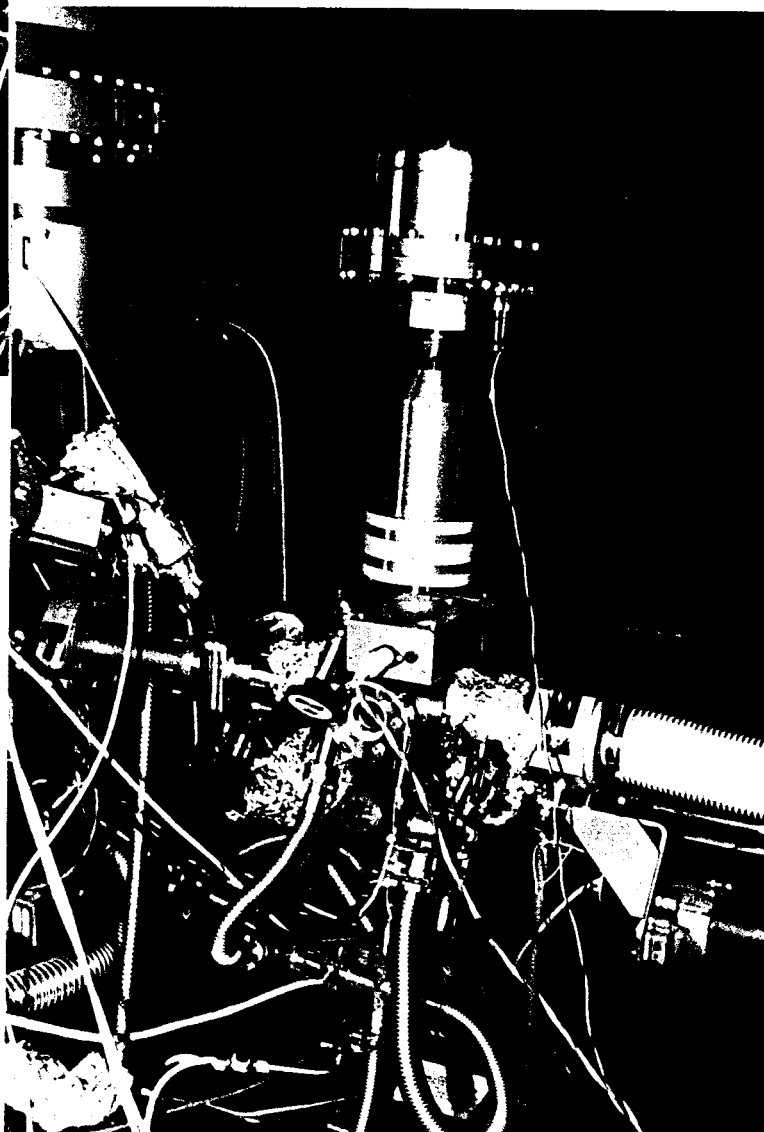
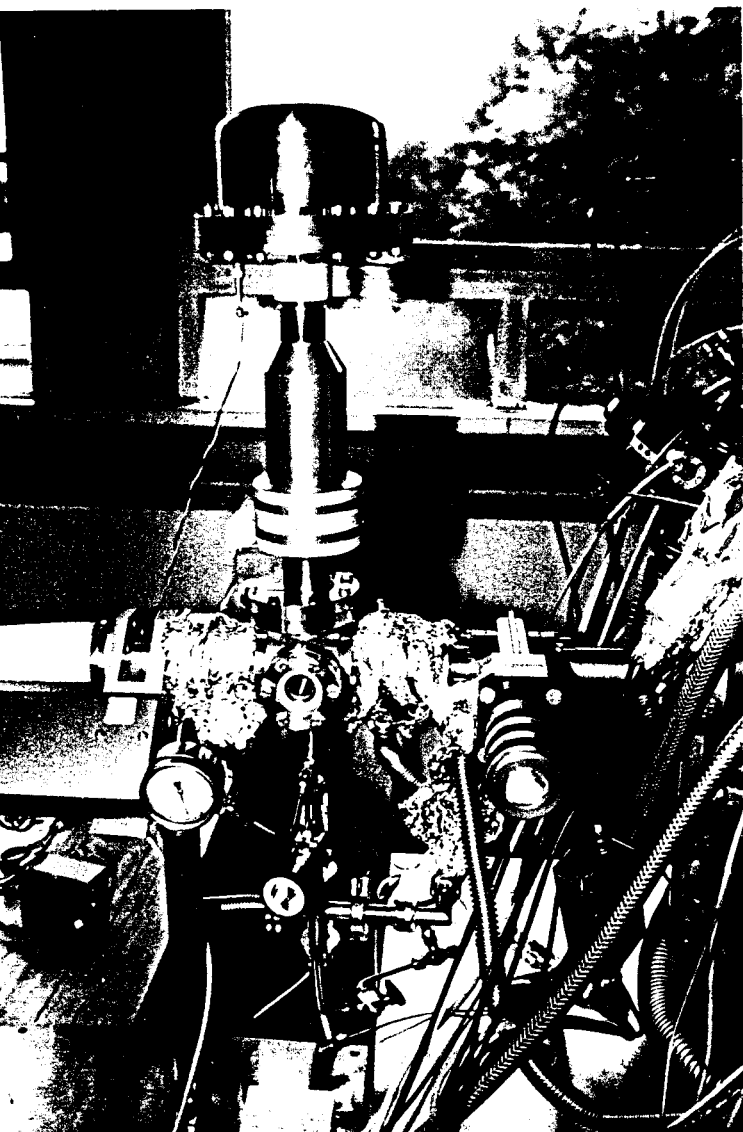


Figure 9 : Prototype de cellule de mesure de variation de potentiel de surface (méthode de Kelvin) couplée à l'appareil SPX. (dessin technique de la cellule)

Figure 10 : Deux vues du montage (de face et de dos)



Avec ce montage, nous devons tenir compte des contraintes du passage sous vide avant analyse de l'échantillon dont on mesure la variation de potentiel de surface sous flux, les gaz utilisés sont branchés à l'entrée de la chambre de vide primaire, qui sert de chambre à la cellule de mesure de potentiel de surface couplée. Les débits sont réglés avec des débitmètres à bille, à des valeurs voisines du montage décrit ci-dessus. Pendant la mesure, l'électrode de référence en graphite est positionnée au-dessus de l'échantillon, grâce à un pas de vis. Des bulleurs placés en sortie permettent de vérifier la sortie du gaz et de contrôler le passage de SO_2 (couleur jaune de la solution). Au lieu du gaz inerte Ar, c'est l'azote qui a été utilisé dans ces expériences. Lorsque la mesure est interrompue pour une analyse SPX, l'électrode est relevée, le flux de gaz coupé, et on déclenche le pompage de la chambre jusqu'au retour du vide primaire de $2 \cdot 10^{-3}$ mbar environ. A ce moment, le manipulateur fait progresser l'échantillon grâce au barreau mobile, jusqu'en chambre de vide secondaire ($\sim 10^{-8}$ mbar), puis en chambre d'analyses. Après analyse, c'est le protocole inverse qui est appliqué, depuis le vide secondaire jusqu'au flux de gaz à pression atmosphérique, dans la chambre adaptée (Figure 10).

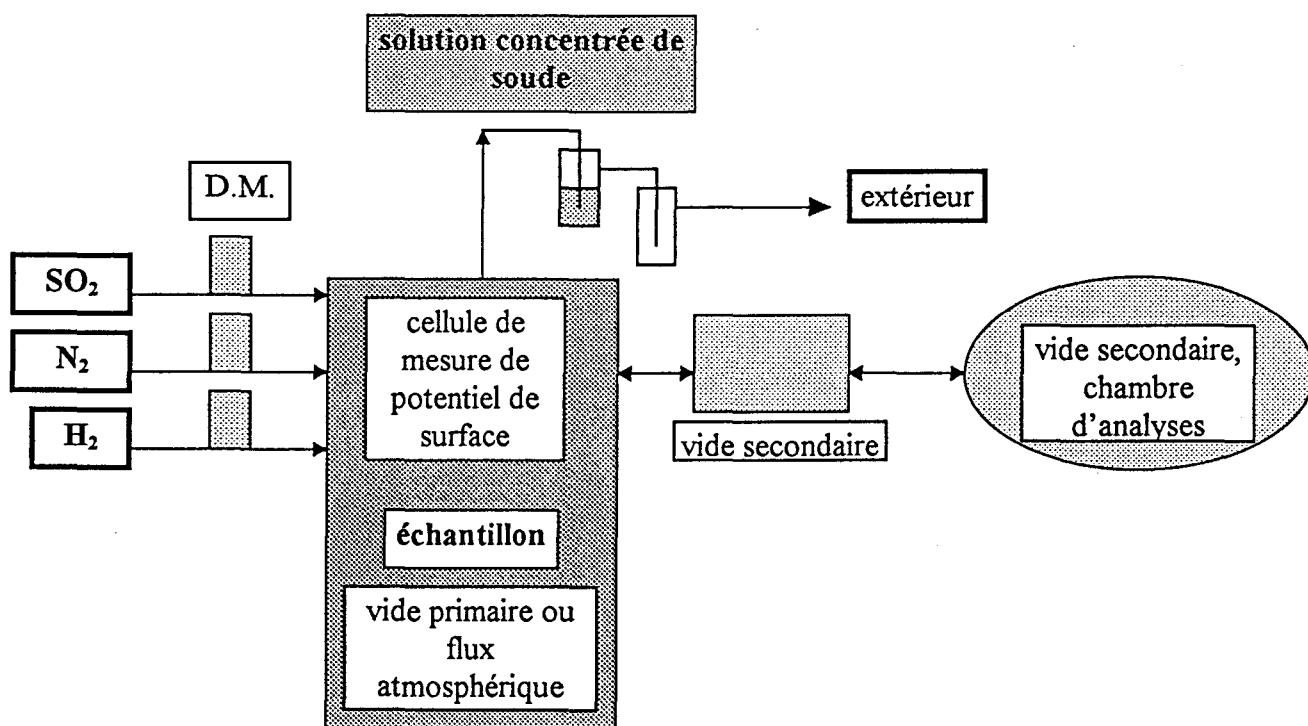


Figure 11 : Schéma du protocole utilisé pour la mesure de potentiel de surface dans la cellule couplée à l'appareil SPX

II-4- Matériau et molécules

Nous présentons dans ce chapitre le matériau et les réactifs utilisés au cours du travail. Nous développerons particulièrement, une fois présenté le cuivre brut, la préparation des échantillons dans le but de standardiser les surfaces, soit dans le cas des manipulations dans le spectromètre, soit dans le cas de manipulations dans les cellules de potentiel de surface.

❖ Les échantillons de cuivre proviennent des plaques métalliques de cuivre polycristallin de chez Goodfellow, d'épaisseur 0,5 mm et de pureté 99,99%. Les principales impuretés telles qu'elles sont analysées par le vendeur sont indiquées dans le tableau 2. C'est à partir de cet échantillon « brut » que les états de surface cuivre métallique ou oxydé sont préparés in-situ suivant les protocoles énoncés ci-dessous.

Ag	5ppm
Fe	<1ppm
Ni	1ppm

Tableau 2 : composition élémentaire des feuilles de cuivre polycristallin utilisées

❖ Les réactifs utilisés pour notre travail sont présentés dans le tableau 3, avec leur principales caractéristiques.

❖ Dans le cas de la standardisation des échantillons pour le travail effectué dans le spectromètre SPX, nous avons mis au point un protocole de nettoyage des échantillons et de traitements de surface pour obtenir des états de surface définis et reproductibles dans la limite des contraintes de temps qui étaient celles du travail sur le spectromètre.

* Préparation de Cu°

Les échantillons de cuivre découpés dans la plaque métallique sont d'abord polis mécaniquement avec du papier SiC de grains de 800 à 1200, puis à la pâte à diamant jusqu'à 3 μm . Après ce polissage, ils sont rincés dans l'éthanol et séché par de l'air sec. Après ce nettoyage dans la pièce, le nettoyage de surface est complété dans le spectromètre par un décapage aux ions argon (chambre de préparation voir Figure 7) à des énergies de 2 keV

pendant environ 10 minutes. L'échantillon est ensuite recuit à 400°C sous ultra-haut vide pendant 20 minutes environ pour désorber l'argon implanté. L'argon a été décelé sur des spectres SIR réalisés après traitement de décapage Ar^+ sur l'extrême couche de surface. Il ne nous était pas possible de refaire systématiquement plusieurs cycles de ce nettoyage de surface jusqu'à disparition complète de l'oxygène et du carbone de contamination pour des raisons de répartition du temps, aussi nous avons toujours gardé de l'oxygène de contamination de la masse ainsi que des traces de carbone résiduel. C'est l'analyse SPX faite à la fin du traitement qui nous a permise de vérifier que le cuivre était bien dans l'état d'oxydation 0 grâce aux raies Auger $\text{CuL}_{23}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ à 918,6 eV et au photopeak $\text{Cu } 2p_{3/2}$.

O ₂ , H ₂ , Ar Ar (décapages ioniques spectromètre)	Alphagaz, ≥ 99,995% Alphagaz, ≥ 99,995% Alphagaz, ≥ 99,995% Alphagaz, N60, ≥ 99,9999% impuretés H ₂ O : 0,6ppmv, O ₂ : 0,1ppmv, N ₂ : 0,3 ppmv
H ₂ S (adsorptions spectromètre)	Alphagaz, N27, ≥ 99,7% impuretés CO ₂ : 0,15 %
SO ₂	Alphagaz, N30, ≥99,9% impuretés H ₂ O : 70 ppmv, H ₂ SO ₄ 35 ppmv
H ₂ S+N ₂	Alphagaz, très grande pureté
Phénanthrène	Aldrich
H ₂ O	distillée deux fois
CH ₃ OH, CH ₃ CH ₂ OH	Aldrich

Tableau 3 : origine des différents réactifs chimiques

** Préparation de Cu₂O :*

La préparation de l'oxyde Cu₂O passe d'abord par le nettoyage de la surface : on fait subir à l'échantillon la préparation du substrat Cu⁰ selon le protocole établi au paragraphe précédant, ensuite, on oxyde. L'oxydation a lieu *in-situ*, dans la chambre de préparation sous vide primaire, à 10⁻²-10⁻³ Torr d'oxygène pur pendant 30 minutes à 350°C. Ces conditions

conviennent parfaitement d'après la figure 9 à l'obtention de Cu_2O pur. A la fin du traitement, la nouvelle surface est analysée par SPX pour calculer le rapport atomique O /Cu et pour vérifier la position des raies Auger $\text{CuL}_{23}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$. Une stoechiométrie de surface O /Cu de 0,49 (pics O 1s et Cu $2p_{3/2}$) et un pic Auger à 916,5 eV confirme bien la nature définie de l'oxyde de surface.

* *Préparation de CuO :*

De la même façon l'oxydation a lieu sur un Cu^0 préparé dans le spectromètre mais dans des conditions différentes (Figure 11). L'oxydation a lieu en chambre dite de vide primaire sous flux d'oxygène à la pression atmosphérique à la température de 300°C environ au minimum pendant 30 minutes. Pour vérifier l'état de surface et quantifier le pourcentage de surface en Cu^{2+} , il faut relever les raies Auger $\text{CuL}_{23}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ et le spectre Cu $2p_{3/2}$ pour vérifier la présence du satellite caractéristique de l'état d'oxydation bivalent du cuivre. Dans le cas d'un composé CuO bien défini y compris en surface, le rapport de l'intensité du pic satellite sur l'intensité du pic principal est égal à 0,55. Nous avons considéré comme valables des valeurs de pourcentage de Cu^{2+} de surface comprise entre 90 et 100%.

❖ Une deuxième méthodologie expérimentale de standardisation des états de surface est mise au point pour le travail dans la cellule de mesure de potentiel de surface non couplée, dans laquelle, il n'est pas possible de faire des décapages ioniques. Lorsque nous avons travaillé avec la cellule de mesure de potentiel couplée, nous aurions pu utiliser le décapage ionique en déplaçant l'échantillon vers la chambre dans laquelle il pouvait être réalisé, mais nous avons préféré procéder de façon similaire pour les standardisations d'échantillon dans les deux cellules. Le tableau 4 récapitule les séquences de traitements.

Après un traitement de décapage mécanique (polissage) à l'extérieur de la cellule complété par un rinçage sous éthanol, et un séchage à l'air sec, l'échantillon est introduit dans la cellule. La cellule est alors purgée par un balayage sous Ar (ou N_2) pendant quelques minutes à température ambiante et éventuellement chauffée légèrement à 100°C pour désorber des espèces. La mesure de la température se fait grâce à un thermocouple fixé sous

l'échantillon. Les échantillons dans la cellule sont traités *in situ*, toujours sous flux de gaz, que ce soit sous un gaz inerte ou un réactif.

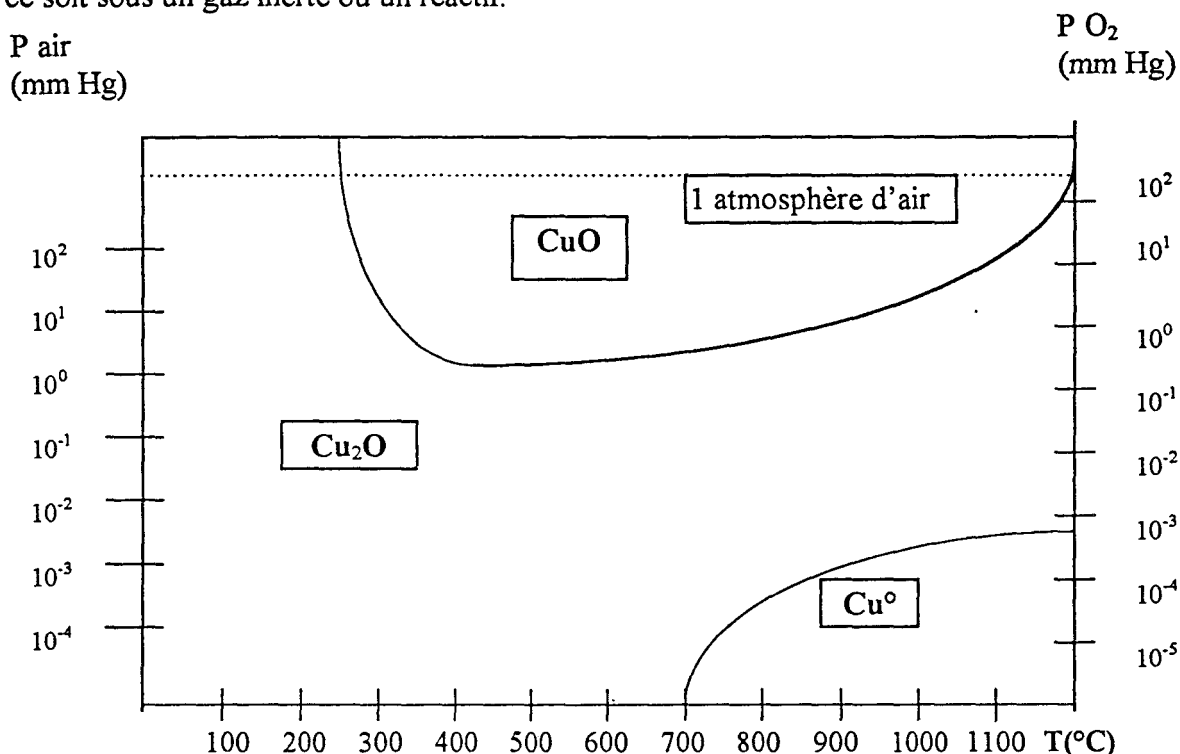


Figure 12 : Domaines⁷ de formation de Cu₂O et CuO en fonction de la température et de la pression.

Par analogie avec les préparations dans le spectromètre, la surface de l'échantillon est, soit réduite pour éliminer les oxydes de surface formés lors du transfert dans l'air ambiant, soit oxydée à 350°C pendant 30 minutes sous flux d'O₂ dilué (tableau 4) pour obtenir une certaine épaisseur d'oxyde. Cet oxyde est probablement un mélange Cu₂O/CuO d'après les conditions que nous choisissons car il n'est pas possible de connaître la température exacte au niveau de la surface de l'échantillon et la pression d'oxygène même diluée est beaucoup plus forte que dans le spectromètre.

La réduction de l'échantillon se fait par traitement long (12 heures environ) sous hydrogène (tableau 4), ce qui est un traitement type de réduction de catalyseurs.

Après le traitement sous flux de réactif, l'échantillon est refroidi sous réactif pour éviter une modification de la dernière couche de la surface, essentielle dans le cas des mesures PdS.

Puis à température ambiante, l'échantillon est conservé sous flux d'argon avant toute adsorption.

	surface réduite (Cu ⁰)	surface oxydée (Cu ₂ O + CuO)
1-polissage mécanique SiC 800-1200 puis à la pâte diamantée jusqu'à 3 μm	✓	✓
2-rinçage à l'éthanol	✓	✓
3-séchage à l'air sec	✓	✓
introduction de l'échantillon dans la cellule, purge sous Ar pendant 1 heure		
A- traitement H ₂ à 300°C 12 heures, puis température ambiante sous H ₂ B- traitement O ₂ dilué dans Ar P O ₂ = 0,05 atm. à 350°C pendant 30 minutes	✓	✓
retour sous flux d'Ar à température ambiante		

Tableau 4 : Récapitulatif des traitements de surface pour les échantillons analysés en mesure de variation de Potentiel de Surface

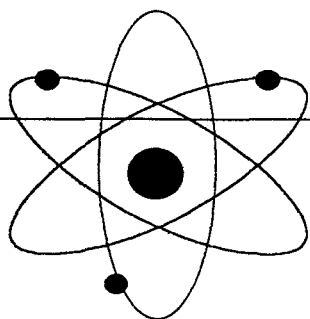
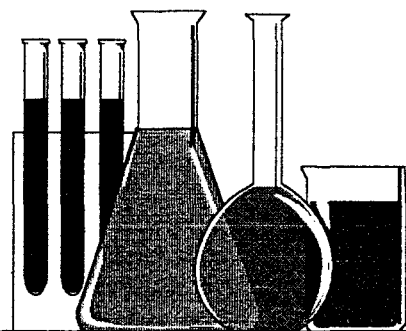
II-5-Bibliographie :

- 1 « L'Analyse des Surfaces de Solides par Spectroscopies Electroniques et Ioniques » de J.Grimblot, Ed.Masson, France, 1995
- 2 M.F.Ebel, *Surf.Interface Anal.*2, 173, 1980
- 3 H.Ebel, M.F.Ebel and H.Krocza, *Surf.Interface Anal.*12, 137, 1988
- 4 Y.Barboux, thèse de doctorat à l'Université de Lille, 1978

- 5 J.W.Niemantsverdriet, « Spectroscopy in Catalysis », p. 244-271, Ed. VCS, 1993
- 6 H.P.Boehm, H.Knözinger, *Catalysis*, vol.4, chap.2, p.147-148, 1983
- 7 G.Honjo, *J.Phys.Soc.Japan*, 8, 113, 1953

Adsorptions de H_2O , CH_3OH ,
 O_2 et H_2 sur cuivre
polycristallin-
Application de la technique de
mesure de variations de
potentiel de surface

chapitre III



III- Adsorption de H₂O, CH₃OH, O₂ et H₂ sur cuivre polycristallin - Application de la technique de mesures de variation de potentiel

Le but de ce chapitre est l'étude de l'adsorption de molécules suivie par mesure de variation de potentiel de surface.

H₂O, CH₃OH, O₂ et H₂, outre leur rôle potentiel en corrosion, sont des molécules composées d'oxygène et d'hydrogène qui interviennent fréquemment en catalyse et dont l'interaction avec les surfaces métalliques est à la clé de la compréhension des réactions de transformation qui ont lieu sur les catalyseurs. Il existe une abondante littérature sur l'adsorption de ces molécules sur métaux et il nous est dès lors plus aisé d'interpréter les évolutions obtenues sur cuivre polycristallin à la lumière des publications sur le sujet.

Ce chapitre va donc permettre de présenter un certains nombres d'enregistrements de mesures de variation de potentiel de surface ($\Delta\Phi$) par la méthode de Kelvin, que nous appliquerons ensuite à des systèmes beaucoup moins développés dans la littérature (H₂S et SO₂ aux chapitres V et VI). L'interprétation des résultats est souvent difficile car les évolutions sont complexes et cette première présentation permet aussi de répertorier les différents paramètres qui jouent sur l'évolutions du potentiel de surface, lorsque les éléments H et O sont impliqués, comme ils le seront dans H₂S et SO₂.

Le but de la présente étude n'est donc pas de connaître toutes les étapes des mécanismes relatifs aux interactions de H₂O et CH₃OH dans le détail mais de présenter une première application de la méthode de mesure de variation de potentiel comme outil d'analyses « in situ » et de diagnostic d'états de surface.

Nous présenterons aussi dans ce chapitre une étude cinétique de l'adsorption de O₂ et H₂ sur cuivre métallique suivie par mesure de $\Delta\Phi$.

RAPPEL (voir chapitre II) : Il faut se rappeler que c'est une couche dipolaire à la surface, avec les extrémités chargées négativement dirigées vers le vide, qui représente la contribution de la surface au potentiel de surface.

Lors d'une adsorption, le potentiel de surface varie avec les paramètres suivants :

- la valeur du moment dipolaire intrinsèque ou induit de la molécule adsorbée,
- le transfert de charges entre le métal et l'adsorbat,
- la redistribution de la densité électronique à la surface.

Ce qui fait qu'une adsorption d'espèces atomiques ou moléculaires qui deviendront chargées négativement (éléments électronégatifs comme F, Cl, O ...) renforce le dipôle de surface au niveau du site d'adsorption et donc augmente le potentiel de surface $\Delta\Phi$. A l'inverse, l'adsorption d'espèces qui deviendront chargée positivement (éléments électropositifs comme K) affaiblit le moment dipolaire de surface et la valeur du potentiel de surface décroît localement.

III- 1- Adsorption de H₂O sur cuivre polycristallin

** Introduction bibliographique*

H₂O est une molécule simple qui fait partie de notre environnement immédiat et pour laquelle les chercheurs présentent un intérêt permanent dans des domaines où sa chimisorption peut influencer un procédé ou une propriété d'un matériau. La chimisorption d'eau¹ intéresse donc le point de vue de la catalyse où elle peut être un réactif ou un produit de réaction (comme dans la réaction du « gaz à l'eau », où la synthèse Fisher-Tropsch), dans le domaine de l'électronique ou dans la mise au point de dispositifs de stockage de l'énergie solaire par sa photodissociation en oxygène et hydrogène. L'interaction avec l'eau est étudiée aussi dans le domaine de la corrosion et de l'électrochimie. La plupart des recherches sont réalisées avec l'aide instrumentale des méthodes vibrationnelles (FTIRS Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, LRS Laser Raman Spectroscopy, HREELS High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), des spectroscopies (SPX, SEA, UPS Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, TPDS Temperature Programmed Desorption Spectroscopy). Il y a aussi les mesures de variations de potentiel de surface, les techniques microscopiques, la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)... Le catalyseur est modélisé par des monocristaux mais on peut trouver de nombreuses caractérisations sur feuilles polycristallines, sur films métalliques de faible épaisseur et sur des petites particules déposées sur support.

Dans le cas d'interactions avec l'eau, on peut distinguer deux grandes catégories de surfaces métalliques : celles sur lesquelles l'adsorption d'eau est moléculaire, celles sur lesquelles l'adsorption d'eau est dissociative. Dans le premier cas, ces quelques remarques générales² résument des observations expérimentales et théoriques :

- l'eau se lie à la surface par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène. Les liaisons à la surface par l'hydrogène sont très rares.

- l'adsorption de la molécule est accompagnée par un net transfert de charges vers la surface, qui se comporte comme un acide de Lewis alors que l'eau agit comme une base de Lewis. L'entité H₂O porte alors globalement une charge partielle positive qui provoque une diminution du potentiel de surface.

- les angles de liaison, les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles de la molécule dans la phase gaz ne sont que peu perturbés par l'interaction avec la surface. Cette notion doit être revue dans certains cas, où on calcule un moment dipolaire de 20 à 50% plus faible que le moment dipolaire de la molécule en phase gaz, et d'où on peut déduire une certaine inclinaison de la molécule par rapport à la normale de la surface.

- il est courant d'observer des liaisons de type hydrogène, même à faible recouvrement, entre deux ou plus de molécules H₂O voisines, car du point de vue énergétique, elles sont en compétition avec la liaison molécule-substrat.

Dans le cas de la dissociation de H₂O, on peut obtenir potentiellement une grande variété d'espèces chimiques dont les plus simples sont les espèces hydroxyles adsorbées OH(a), l'oxygène atomique O(a) et l'hydrogène atomique H(a). Les espèces hydroxyles se lient à la surface par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène de façons variées depuis la position perpendiculaire jusqu'à des inclinaisons différentes par rapport à la normale de la surface. Les liaisons hydrogène sont aussi possibles vers d'autres OH(a) ou des molécules d'eau. Le groupement OH(a) est π -accepteur et σ -donneur d'électrons par rétrodonation. Des calculs ont été faits dans le cas de l'adsorption de OH sur le cuivre par Rodriguez³. Le groupe hydroxyl possède dans la phase gaz un moment dipolaire intrinsèque (1,6 D) qui lors d'une adsorption devrait pointer vers la surface (atténuation de la charge négative). Ce type de dipôle par lui-même (sans transfert de charges) devrait induire une diminution de potentiel de surface. Par ailleurs, pour le groupe adsorbé, le transfert de charges négatives se fait de la surface vers l'adsorbat, et l'effet induit est une augmentation de potentiel de surface. Les deux effets sont en compétition mais les calculs prouvent que le transfert de charge compense plus que largement l'effet dipolaire intrinsèque et que l'on devrait observer une augmentation de potentiel de surface, ce qui est confirmé par l'expérience. O(a) et H(a) sont des espèces qui sont liées plus fortement sur les surfaces que la molécule H₂O.

Nous ne ferons pas une revue complète des différentes interactions de H₂O avec les métaux, mais nous allons donner seulement quelques résultats obtenus sur le matériau cuivre.

Un certain nombre d'études par techniques d'analyses sous UHV ont montré que l'adsorption de l'eau, à basse température, est sensible à la structure monocristalline de la face étudiée. Les températures de réaction de ces travaux expérimentaux sont très basses en particulier par rapport aux températures habituelles d'utilisation des matériaux ou des réactions catalytiques, mais cela donne l'avantage de connaître les étapes initiales de l'activation des adsorbats par spectroscopies. Ainsi, sur Cu(100), Spitzer *et al.*⁴ ont trouvé que l'eau ne s'adsorbait que dans un état moléculaire avec multicouches à plus fort recouvrement de -183°C jusqu'à -133°C. Au-delà de -133°C, ils observent la désorption complète des espèces jusqu'à retrouver une surface identique à l'initiale. Sur Cu(111), Au *et al.*⁵ ont adsorbé H₂O à -193°C de façon moléculaire, mais ont observé un résidu d'espèces hydroxyles lors du recuit jusqu'à température ambiante. Sur Cu(110), il y a controverse : Spitzer *et al.*^{6,7} ont observé par U.P.S. (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), LEED (Low-Energy Electron Diffraction), SPX et mesure de variations de potentiel de surface que l'adsorption moléculaire d'eau à -183 °C évolue avec l'augmentation de température, de -143°C à -53°C, des OH sont visibles, puis tout est désorbé à température ambiante, on ne détecte plus d'espèces oxygène. De leur côté Bange⁸ et Clendening⁹ n'ont observé que l'adsorption associative de l'eau sur Cu(110) à -173°C⁸ ou -163°C⁹ puis désorption totale à -98°C⁹. Ce résultat est confirmé par Mariani *et al.*¹⁰ par des expériences de -183°C à -103°C, une orientation inclinée de la molécule par rapport à la normale à la surface ayant été proposée. Les auteurs qui n'ont pas observé d'adsorption dissociative pensent que dans le cas de Spitzer^{6,7}, des traces d'impuretés oxygène pouvaient être présentes. Du côté des surfaces polycristallines, les auteurs ont souvent travaillé dans des gammes de températures plus grandes. Heras *et al.*^{11,12} ont analysé le rôle de la rugosité de la surface polycristalline en faisant subir des recuits à différentes températures, puis en adsorbant H₂O à -196°C. A cette température, l'eau est moléculairement adsorbée quelque soit la morphologie de la surface, mais lorsque la température augmente, la molécule se décompose dans des proportions qui dépendent de la rugosité de la surface : présence d'hydrogène et de transformations irréversibles dans le cas des surfaces plus rugueuses, réversibilité et non dissociation de H₂O dans le cas des surfaces recuites à plus haute température. Des cycles successifs d'adsorption puis désorption par recuit passivent la surface en laissant les espèces O(a), qui résultent de la réaction d'élimination d'eau entre deux groupements hydroxyles. Colbourn *et al.*¹³ ont aussi travaillé sur des films polycristallins de la température ambiante à 237°C et ont observé la dissociation de H₂O adsorbée à température ambiante par l'intermédiaire de la production d'hydrogène aux températures supérieures à l'ambiante. Un

résidu d'espèces probablement hydroxyles demeure jusqu'à 160°C. Chinchén¹⁴ avait observé auparavant que l'interaction de la vapeur d'eau sur cuivre polycristallin à 73°C produisait des O(a) sur la surface et confirmait la dissociation de la molécule, à T > température ambiante. Récemment, Xu *et al.*¹⁵ ont travaillé sur catalyseurs modèles de cuivre déposé sur silice en adsorbant D₂O à -173°C et en suivant le recuit de la surface. Ils observent la désorption de D₂O moléculaire à -93°C, en accord avec les travaux sur monocristaux précédemment cités, et la dissociation de la molécule entre -73°C et 127°C grâce à la désorption de D₂. O(a) ne se désorbe pas jusqu'à l'évaporation du métal à 830°C mais peut aussi se dissoudre dans le coeur du matériau.

Sachant que l'oxygène chimisorbé favorise la décomposition des molécules contenant de l'hydrogène, le rôle de l'oxygène pré-adsorbé sur les surfaces de cuivre sur l'adsorption de H₂O a aussi été étudié, et nous présentons les principaux résultats. Ellis¹⁶ et Spitzer⁴ ont étudié l'interaction de H₂O à -153°C et -183°C sur Cu(100) pré-couvert d'oxygène. Il a été observé que H₂O moléculaire était stabilisée sur la surface par O(a) : si de l'eau moléculaire désorbe entre -123°C⁴ et -83°C¹⁶, d'autres espèces désorbent à plus haute température, la principale est l'espèce OH, qui ne désorbe qu'entre -93°C⁴ -53°C¹⁶. Spitzer *et al.*⁴ ont observé le retour à la surface initiale O-Cu(110) à température ambiante, tandis que Ellis¹⁶ a observé en plus un complexe minoritaire qui implique H₂O moléculaire, présent pour les faibles recouvrements en oxygène, qui désorbe entre -18°C et 30°C. Les auteurs évoquent deux possibilités pour ce complexe impliquant H₂O, OH-H₂O ou O-H₂O, déjà observés sur d'autres systèmes métalliques, sa particularité est d'aider à une mutuelle stabilisation de deux espèces adsorbées. Sur Cu(110) pré-couvert d'oxygène, le rôle de O(a) dans le processus de formation des groupements hydroxyles a été beaucoup travaillé : Au⁵ a exposé Cu(110)-O à H₂O à 25°C et note sans ambiguïté la présence d'espèces hydroxyles comme cela avait été le cas sur Cu(110) propre à la même température. Si l'on fait varier la quantité d'oxygène adsorbé, il n'y a pas évolution de la réactivité de la surface. Clendening⁹ observe sur O-Cu(110) un comportement différent de celui de la surface propre : une désorption de H₂O à température ambiante correspondant à la recombinaison de deux groupements hydroxyles, que le prédosage en oxygène sur la surface n'influence pas. Ces travaux mettent en valeur le rôle « catalytique » de O(a) sur la surface, qui permet l'abstraction d'un hydrogène de H₂O dans un premier temps, mais qui est régénéré ensuite (T > -23°C) par la recombinaison des OH(a). Bange et Grider^{8,17,18} ont beaucoup publié sur H₂O/O-Cu(110) adsorbée à -163°C. A cette température, l'eau moléculaire est prépondérante et se désorbe à partir de -113°C mais par opposition avec leurs

travaux sur surface propre, un pic de désorption à 20°C indique la présence de OH(a) qui se recombinaient. La présence d'une espèce adsorbée électronégative comme l'oxygène a donc modifié les liaisons de H₂O avec la surface.

Spitzer *et al.*^{6,7} ont aussi étudié l'adsorption de H₂O sur O-Cu(110). Dès un recouvrement en oxygène d'une demi-monocouche, les OH se forment à plus basse température que dans le cas de la surface propre et, par opposition avec Bange^{8,17,18}, les auteurs font l'hypothèse que les O(a) ne participent pas à la formation des OH(a) car ils ne décèlent aucune évolution dans la quantité des O(a).

Carley *et al.*¹⁹ ont étudié l'hydroxylation de la surface Cu(111). Ils notent que seule une partie de la couche d'oxygène participe à l'abstraction d'un hydrogène pour former OH(a) même lorsque plus d'une monocouche entière d'eau est adsorbée. Par ailleurs, la deshydroxylation est complète à température ambiante. Des calculs par la méthode Monte-Carlo montrent, qu'au niveau des atomes préadsorbés, ce sont les O(a) qui sont isolés ou présents au périmètre des îlots d'oxygène qui sont les plus réactifs, ceux qui se trouvent dans les îlots étant non réactifs. Ces calculs prouvent aussi que l'oxygène est encore plus réactif s'il est coadsorbé avec l'eau que pré-adsorbé.

Dans le cas des films polycristallins, Heras *et al.*^{11,12} ont remarqué que l'adsorption de H₂O sur Cu délibérément contaminé par O donnent des résultats similaires à ceux de cycles répétés d'adsorption / désorption d'eau sur la surface propre. La présence d'espèces hydroxyles jouent un rôle identique.

* Cu⁰, résultats et discussion

Nous avons d'abord étudié les changements de potentiel sur Cu⁰, préparé « in situ » dans la cellule de potentiel, lors de l'adsorption de H₂O de la température ambiante à 200°C. Dans le but de présenter les groupements oxygène, qui sont les acteurs de l'évolution de potentiel de surface, nous développons tout d'abord l'adsorption d'eau sur Cu⁰ suivie par SPX.

⊕ SPX

L'expérience que nous détaillons ici correspond à une surface Cu⁰ préparé « in situ » (voir chapitre II) que nous avons ensuite traitée en chambre dite de vide primaire, à pression

atmosphérique pendant 35 minutes à température ambiante sous flux d'azote bullant dans l'eau distillée. Nous avons ensuite refroidi le barreau porte-échantillon jusqu'à -130°C pour débiter une série d'analyses à plusieurs températures. Les spectres obtenus sont présentés en figures 1 et 2.

Nous remarquons que le spectre initial O 1s du cuivre polycristallin décapé aux ions argon présente un pic à $E_1 = 530,6$ eV (Figure 1 (a)) qui correspond à une contamination mais qui n'empêche pas le matériau de se trouver dans un état métallique dominant, caractérisé par un pic Auger CuL₂₃M₄₅M₄₅ à $E_c = 918,6 \pm 0,1$ eV²⁰ (Figure 2 (a)). Sur la surface traitée par H₂O, nous observons deux pics apparents : un d'énergie de liaison de 533,9 eV, et un d'énergie apparente de 530,6 eV (Figure 1 (b)).

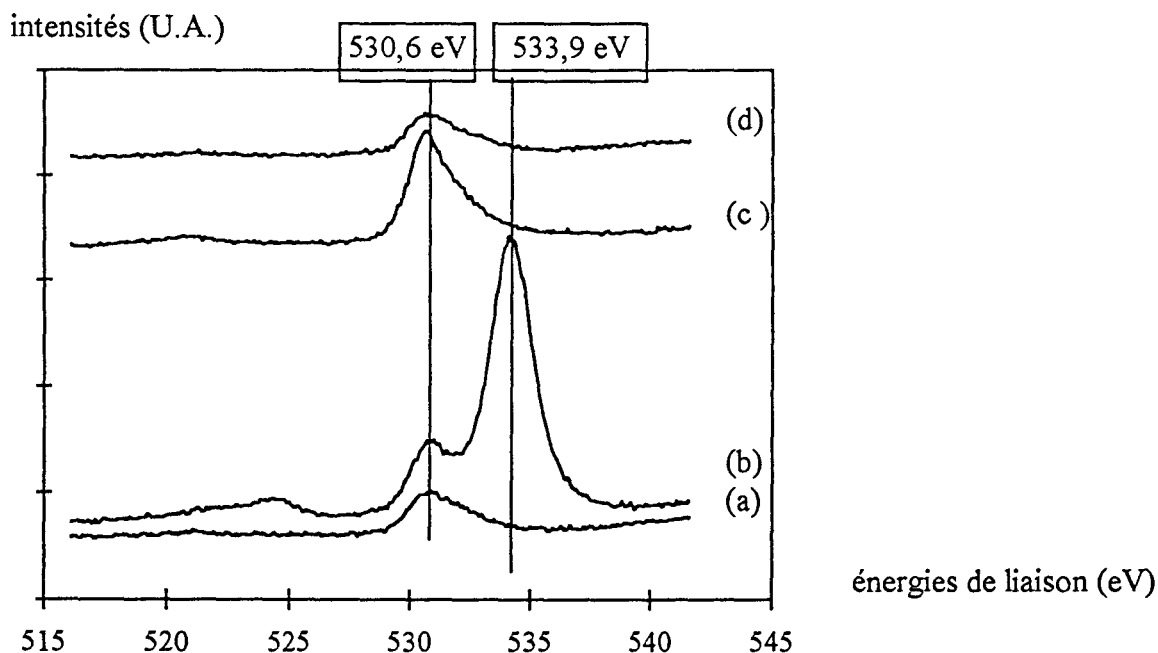


Figure 1 : Comparaison des spectres O 1s obtenus lors de l'analyse après adsorption d'eau à température ambiante sur Cu°. (a) : Cu° initial avec une quantité résiduelle d'oxygène adsorbé ou dissous (b) : -130°C, (c) : -50°C, (d) : 200°C

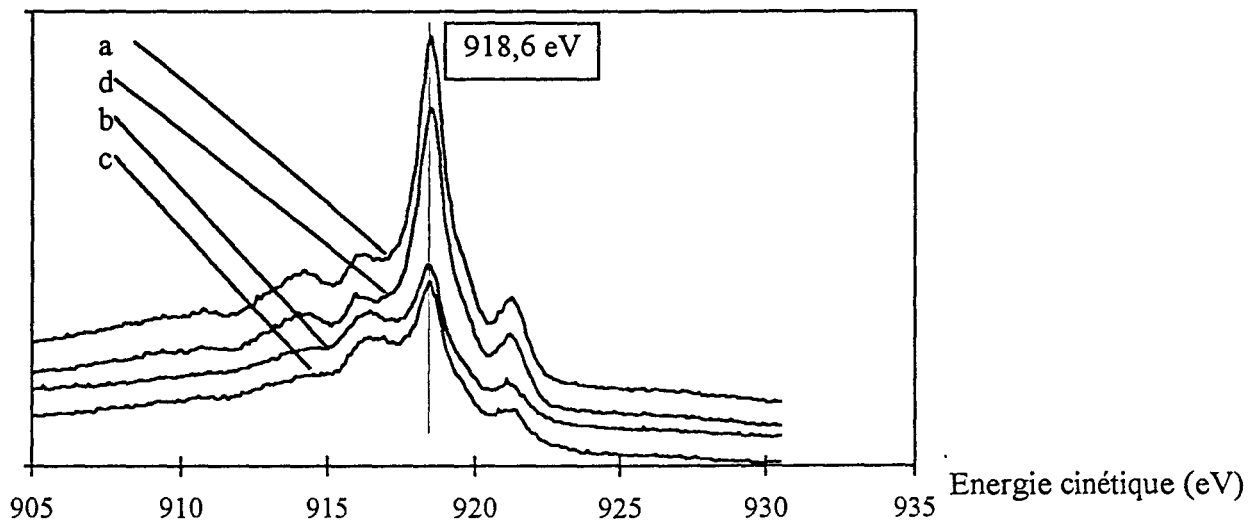


Figure 2 : Comparaison des raies Auger Cu LMM après adsorption d'eau à température ambiante sur Cu° (a) : état initial, (b) : -130°C, (c) : -50°C, (d) : 200°C

L'intensité totale du photopic O 1s a augmenté (tableau 1). Au niveau des raies Auger, l'intensité du pic du cuivre réduit a nettement diminué en faveur d'une composante à $E_c = 916,5$ eV caractéristique de Cu⁺/Cu₂O²⁰. Cela prouve une oxydation de la surface par des espèces qui ne se trouvaient pas dans la contamination initiale. Le recuit de la surface à -50°C n'entraîne que peu de changements au niveau des raies Auger, qui traduisent le caractère toujours oxydé Cu⁺ ($E_c = 916,5$ eV) de la surface (Figure 2 (c)), mais au niveau du pic O 1s, la composante à $E_l = 533,9$ eV a disparu au bénéfice d'un large pic dissymétrique vers les fortes énergies de liaison et dont le maximum apparent est à 530,5 eV (Figure 1 (c)). La dissymétrie peut se résoudre en trois pics situés vers 530,6 532,5 eV et 533,9 eV. A plus haute température, le recuit sous vide induit la désorption des espèces adsorbées jusqu'à retrouver la surface initiale (Figure 1 (d)), et du côté des raies Auger, l'effet réducteur du traitement thermique est visible puisqu'on retrouve le caractère métallique dominant de la surface (Figure 2 (d)). A cette température, le traitement de la surface par H₂O apparaît donc réversible.

Le tableau 1 récapitule les caractéristiques SPX de cette expérience ainsi que les résultats de décomposition des pics O 1s en plusieurs espèces oxygène. La décomposition en deux pics du spectre initial nous a permis de déceler deux espèces oxygènes déjà présentes. Le tableau 2 récapitule un certain nombre d'énergies de liaison de pics O 1s sur des surfaces de cuivre. Ces résultats sont parfois contradictoires même si on peut reconnaître certaines fourchettes en énergie : H₂O(m) a une énergie de liaison comprise entre 533 et 534 eV, les groupements OH sont donnés entre 530 et 531,5 alors que la valeur de 530,5 eV est

habituellement attribuée à un oxyde de type Cu₂O. Les O(a) sont répertoriés, comme c'est attendu, à 529,5 eV environ. Les écarts entre les valeurs peuvent provenir de la nature des substrats (présence initiale d'oxygène, sous quelle forme...) et de la nature de la liaison de H₂O avec son substrat (liaisons hydrogène en compétition avec la formation de OH(a)²). Toutefois, le déplacement du photopic O 1s dû aux différences d'électronégativités reste dans l'ordre attendu : $E_1 \text{H}_2\text{O(m)} > E_1 \text{OH(a)} > E_1 \text{O(a)}$.

D'après ces résultats, nous proposons que les énergies de liaison des contaminants correspondent à différents O(a) ou OH(a) à $E_1 = 530,6$ eV et $532,5$ eV. Concernant la contamination à $532,5$ eV, il est difficile de la caractériser mais on peut penser à l'oxygène provenant du coeur du matériau.

La valeur de $534,0$ eV correspond probablement à H₂O moléculairement adsorbé ou condensé sur la surface. Cette espèce n'est quasiment présente qu'à très basse température (-130°C). L'espèce hydroxyle OH(a) ($E_1 = 530,6$ eV) joue un rôle prépondérant dans la décomposition de H₂O, puisque son intensité augmente après disparition de la composante H₂O(m). La décomposition des spectres ne permet pas de mettre en valeur une quatrième espèce adsorbée qui serait issue de la décomposition de H₂O en O(a), dont l'énergie de liaison dans la littérature est autour de $529,5$ eV⁷. Mais nous ne pouvons la négliger complètement sachant que nous avons une contamination initiale qui perturbe la décomposition des spectres et que cette contamination semble augmenter légèrement dans la décomposition telle qu'elle a été faite.

On peut commenter les évolutions parallèles des intensités des photopics Cu 2p et O 1s qui, respectivement diminuent et augmentent lors de la contamination par H₂O, pour revenir à peu près à leur valeurs initiales (reliquat oxygéné possible) après désorption à 200°C .

En conclusion, nous avons donc observé **la dissociation de la molécule H₂O adsorbée sur cuivre polycristallin** : à -130°C , l'espèce moléculaire est prépondérante, mais la surface est oxydée en Cu⁺, à -50°C et au-delà, l'espèce dissociée OH(a) est majoritaire. Il est possible que l'espèce O(a) soit présente. A 200°C sous vide, il ne reste plus de trace décelable de l'adsorption d'eau qui a pourtant modifié la surface sur une profondeur de quelques Angströms (à -130°C , on peut estimer un édifice de ~ 10 Å). Ces résultats sont en accord avec la dissociation de la molécule d'eau observée sur les surfaces polycristallines de cuivre¹¹⁻¹⁴. Nous n'avons pas présenté de résultats à température ambiante car ils étaient très proches de ceux à -50°C , nous avons présenté dans cette analyse SPX les étapes les plus marquantes de l'évolution de la surface.

photopics	état de surface	caractéristiques		décomposition	
		E _i (eV)	Aire (cps.eV)	E _i (eV)	Aire (cps.eV)
Cu 2p	état initial, Cu ⁰	932,8	15320	-	-
O 1s	idem	530,6	770	532,5	182
				530,6	550
Cu2p	+ H ₂ O, -130°C	932,8	7340	-	-
O 1s	idem	533,9 530,6	5360	534	3700
				532,5	450
				530,6	955
Cu 2p	-50°C	932,8	9660	-	-
O 1s	idem	530,5	1880	534	70
				532,5	380
				530,6	1430
Cu 2p	200°C	932,8	13480	-	-
O 1s	idem	530,6	780	532,5	215
				530,6	540

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques SPX de l'adsorption de H₂O sur Cu⁰, caractéristiques expérimentales et de décomposition des spectres.

⊕ Mesures de variation de PdS

La technique de mesure de potentiel de surface est donc une méthode de caractérisation « in situ » (voir chapitre II) qui permet dans le cas présent d'observer des variations de potentiel de surface lors de l'adsorption d'eau ou de la dissociation de la molécule sur la surface. Deux effets interviennent dans ces changements de potentiel : le moment dipolaire (permanent ou induit) de l'espèce adsorbée et le transfert de charge entre l'adsorbat et le substrat. Dans le cas de l'adsorption d'eau moléculaire, on peut se représenter l'image simple² de la molécule d'eau liée normalement à la surface par l'oxygène et le dipôle résultant est dirigé vers l'extérieur de la surface (convention adoptée : orientation du « moins » vers le

« plus »). Tout cela induit une diminution de $\Delta\Phi$. Cette image simple peut se compliquer lorsque l'on prend en compte les liaisons hydrogène intermoléculaires, mais il apparaît, comme cela sera développé ci-dessous, que l'adsorption associative de H₂O entraîne toujours une

	substrat ou environnement chimique	E ₁ O 1s (eV)	Références
H ₂ O(m)	Cu (110) propre	533,4	7
H ₂ O(m)	O-Cu (110)	532,4	7
OH(a)	Cu (110) propre	530,8	7
OH(a)	O-Cu (110)	530,3	7
O(a)	idem	529,5	7
« H ₂ O » fortement déformée	Cu (110) propre	531,8	7
H ₂ O(m)	Cu (110) et Cu (111)	534	5
OH(a)	Cu (110) et Cu (111) et les mêmes surfaces pré-traitées O ₂	531,5	5
O(a)	O-Cu(110) et O-Cu(111)	~ 530	5
H ₂ O(m)	Cu (111)	533	19
OH(a)	idem	531,2	19
O ^{δ-} (a)	idem	529,7	19
H ₂ O(m)	Ni (111)	533,2	21
OH(a)	idem	531,0	21
H ₂ O(m)	Ni (210), Cu (110), Ru (001) Pt (111)	531,5 - 533,5	22
H ₂ O multicouche	idem	533,7	22
OH(a)	idem	530,4 - 531,5	22
O(a)	idem	~ 530	22
OH(a)	MgO (100)	533,1	22
OH(a) ou H ₂ O(m)	SrTiO ₃ (100)	532,2	22
H ₂ O(m)	TiO ₂ (110)	532,9	22
H ₂ O(m)	Cu (110)	533,5	9
H ₂ O(adsorbé)	idem	532,5	9
OH(a)	idem	530,4	9

Tableau 2 : Comparaison des énergies de liaison de l'espèce H₂O moléculaire et ses produits de dissociation dans plusieurs composés.

diminution de potentiel de surface dans les cas reportés jusqu'à présent². Pour compléter sur les variations de potentiel de surface, il est en principe relativement aisé de distinguer l'adsorption de H₂O avec celle de OH, puisque OH induit une augmentation de potentiel comme cela a été décrit plus haut. Enfin pour ce qui est des autres espèces de dissociation,

O(a) produit généralement une augmentation de $\Delta\Phi$ et H(a) une diminution ou une augmentation² selon les cas.

Les figures 3 et 4 présentent les enregistrements des variations $\Delta\Phi$ (mV) qui se produisent, à différentes températures, lors de l'adsorption et la désorption d'eau sur échantillons de cuivre pré-réduit dans la cellule. Les enregistrements de 1 - à 3 - (Figure 3) sont des enregistrements de séquences successives sur une même surface qui est recuite sous gaz inerte (Ar), entre deux cycles adsorption /désorption. Ils présentent des caractéristiques similaires : une diminution de potentiel pratiquement réversible lorsque le traitement sous eau est stoppé en restant sous flux de gaz neutre seulement. Le tableau 3 récapitule les amplitudes de mesures de potentiel, et nous pouvons constater la diminution progressive du $\Delta\Phi$ de la surface après les séquences H₂O. Lorsque la température augmente, les enregistrements traduisent une plus grande complexité des transformations de surface : à 80°C (Figure 3, 4 -) $\Delta\Phi$ augmente brutalement sous flux d'H₂O puis rediminue fortement de façon comparable à la température ambiante. Par contre, à cette température, la réversibilité n'existe plus.

C'est à peu près le même comportement de surface qui est observé à 130°C (Figure 4, 5 -), où l'adsorption n'est plus réversible du tout. A 200°C, la figure 4, 6 - présente la série de séquences que nous avons obtenues : une augmentation puis une diminution brusque de potentiel de surface, et enfin une augmentation jusqu'à un palier, puis lorsque le flux H₂O est stoppé, le potentiel de surface décroît progressivement, les séquences sont reproductibles.

	T.A.(1-)	T.A.(2-)	T.A.(3-)	T.A.	80°C (4-)	130°C (5-)
amplitude de variation (mV) Ar --> Ar + H ₂ O	- 65	- 76	- 83	- 96	- 45	- 73
amplitude de variation (mV) Ar + H ₂ O -->Ar	+ 62	+ 52	+ 51	+ 60	+ 8	- 14

Tableau 3 : Récapitulatif des variations de $\Delta\Phi$ entre les traitements H₂O sur cuivre métallique à différentes températures. Les valeurs à 200°C sont volontairement omises à cause de la complexité des enregistrements.

Nous avons aussi effectué une série d'expériences à température ambiante sans « restandardisation » de la surface à 200°C sous Ar. Les séquences présentent un

comportement identique (Figure 5) mais les amplitudes d'adsorption ou de désorption sont deux fois plus importantes que dans les séquences présentées dans le tableau 3. Par ailleurs les temps de désorption peut influencer l'amplitude (qui augmente) suivante d'adsorption de H₂O.

Thiel et Madey² rappellent donc que l'adsorption de H₂O moléculaire se traduit par une diminution de $\Delta\Phi$ à cause du transfert de charge de la molécule adsorbée vers la surface et que l'énergie de la liaison de l'eau sur surfaces métalliques est de 40 à 65 kJ/mol (ou 0,4 à 0,7 eV). Comparée à la chimisorption d'autres molécules comme O₂ ou CO, H₂O est une espèce faiblement chimisorbée. La faiblesse de cette liaison rend les liaisons hydrogène énergétiquement intéressantes et l'eau peut former des clusters tridimensionnels sur la surface². Les auteurs qui ont enregistré des variations de mesures de potentiel lors de l'adsorption de H₂O sur différentes faces de cuivre ou sur cuivre polycristallin à basse température ont observé la diminution de $\Delta\Phi$ correspond à la présence de H₂O(m) : Spitzer *et al.*⁴ observent sur Cu(100) propre une diminution de 0,55 eV après 1 L et autour de 0,9 eV après 3 L H₂O à -183°C, les mêmes auteurs⁶ observent sur Cu (110) propre une diminution de $\Delta\Phi$ de 0,92 eV après 1 L H₂O à -143°C. Dans les deux cas, les variations de potentiel s'inversent, pour augmenter lors de la désorption des multicouches H₂O avec l'augmentation de température.

Figure 3 : Enregistrements des variations de potentiel de surface $\Delta\Phi$ (mV) en fonction du temps de traitement lors des séquences d'adsorption et désorption de H₂O sur cuivre métallique polycristallin. 1,2,3 : Température Ambiante, 4 : 80°C. Traitement sous Ar à 200°C entre les divers cycles.

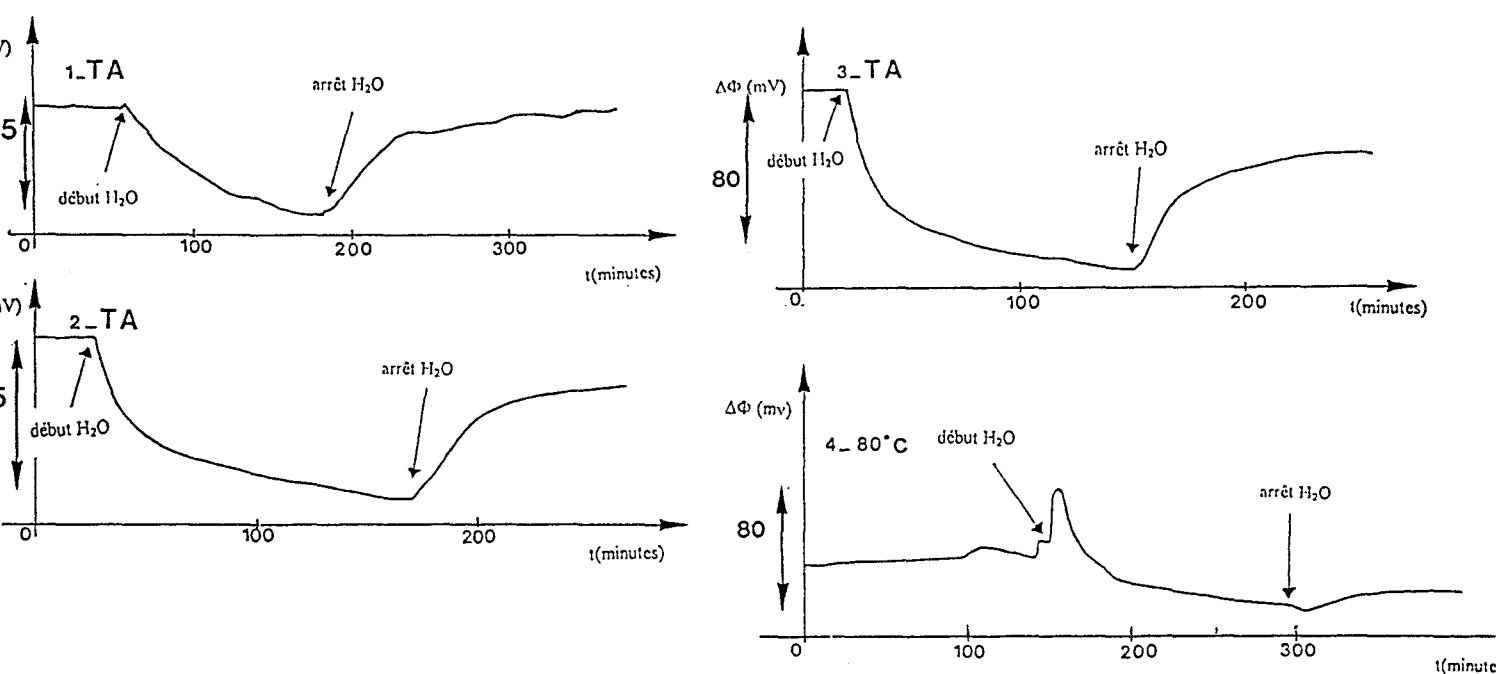


Figure 4 : Enregistrements des variations de potentiel de surface $\Delta\Phi$ (mV) en fonction du temps de traitement lors des séquences d'adsorption et désorption de H₂O sur cuivre métallique polycristallin. 5 : 130°C, 6 : 200°C

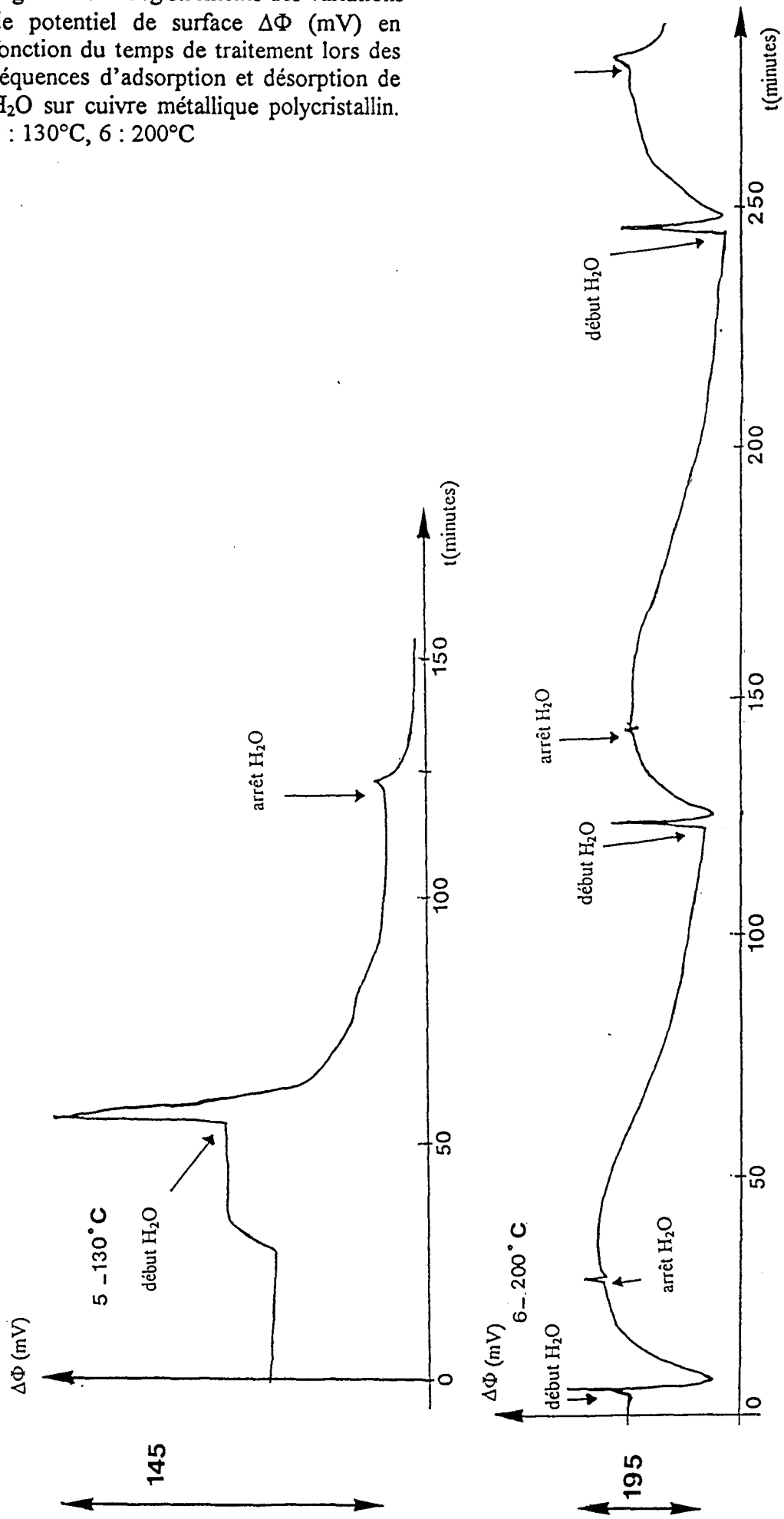
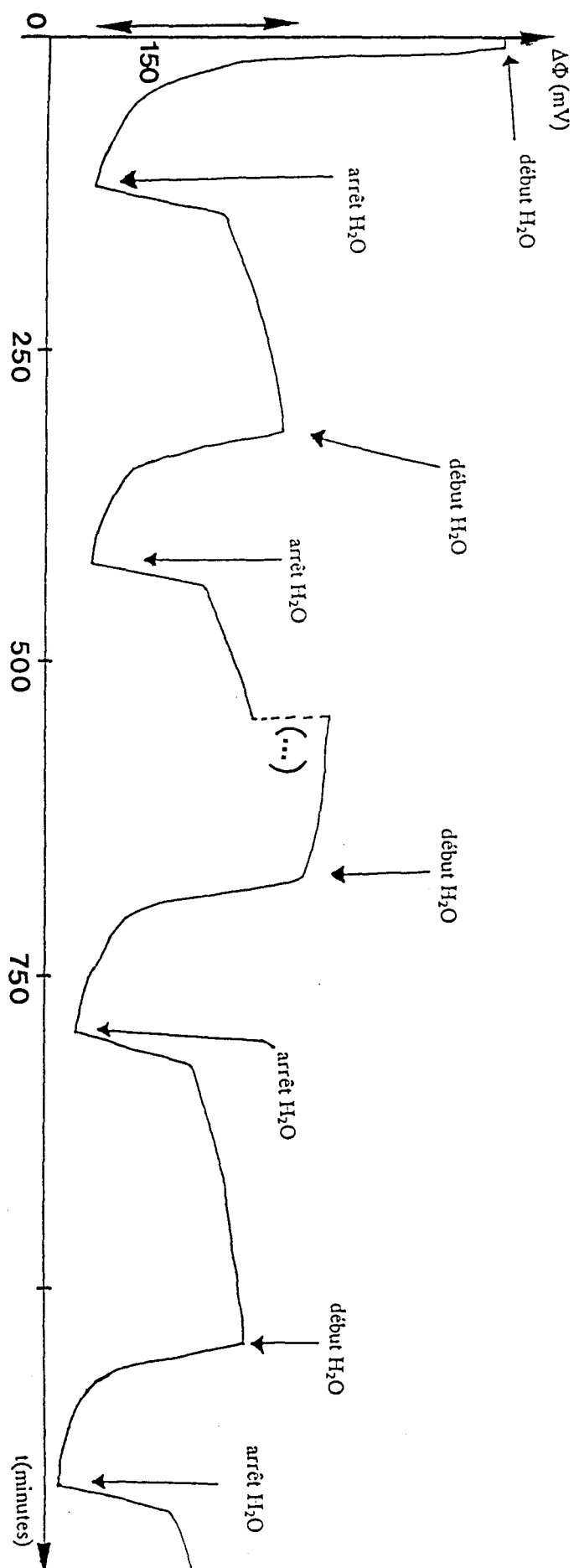
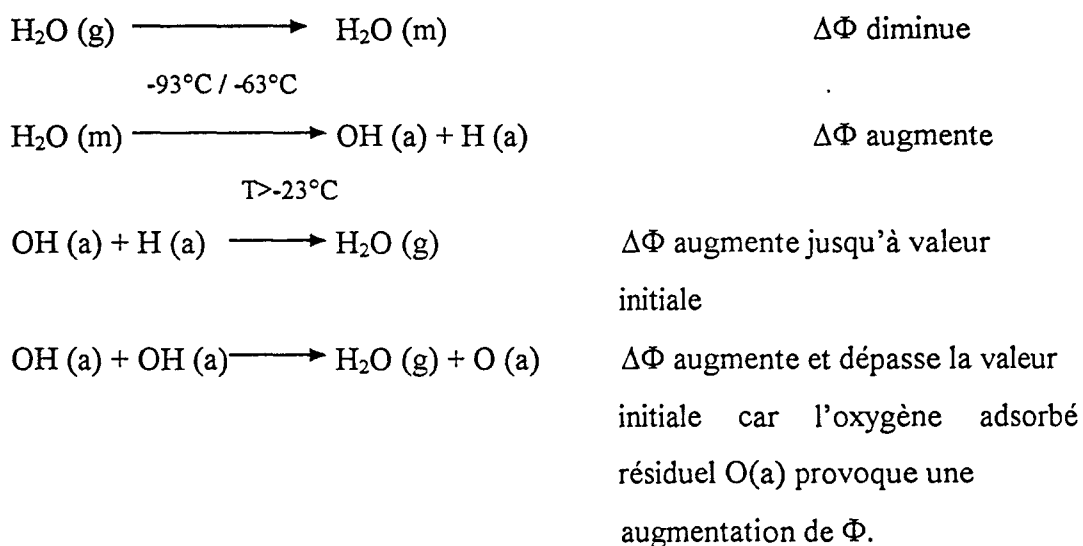


Figure 5 : Enregistrements des variations de potentiel de surface $\Delta\Phi$ (mV) en fonction du temps de traitement lors des cycles successifs (pas de recuit intermédiaire de la surface) d'adsorption et désorption de H₂O sur cuivre métallique polycristallin à température ambiante.



Dans le premier cas, la valeur $\Delta\Phi$ après désorption est identique à celle de la surface propre, dans le cas de Cu (110), elle excède la valeur initiale, ce qui est attribué à de l'oxygène restant sur la surface ($< 0,08$ monocouche).

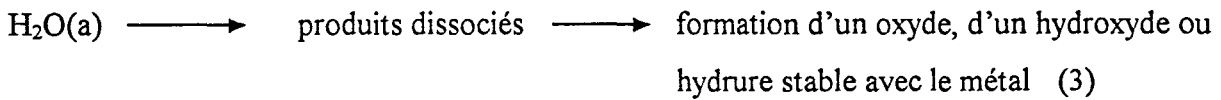
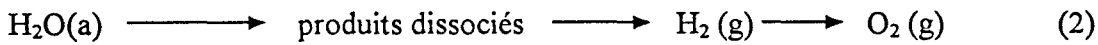
Ce renseignement est très important car il permet de privilégier un mécanisme de réactions de surface par rapport à un autre :



Mariani¹⁰ sur Cu(110) à -183°C a observé une diminution de 0,95 eV après 0,8 L H₂O, puis une autre diminution pour un recouvrement supérieur à une monocouche, sur cuivre polycristallin, Heras^{11,12,23} a observé aussi des variations négatives de $\Delta\Phi$ sur cuivre polycristallin (par exemple -0,73 eV à -196°C), mais les valeurs dépendent beaucoup de la rugosité de la surface, ainsi que la réversibilité de la réaction.

Nos résultats, à température ambiante, montrent une diminution de $\Delta\Phi$ qui est donc attribuée, d'après les résultats de la littérature, à la présence d'eau moléculaire. Dans nos conditions de travail, l'augmentation de $\Delta\Phi$ qui suit l'arrêt du passage de H₂O correspond à une désorption de l'édifice moléculaire sur la surface. Les résultats sont réversibles à un reliquat près. Comme les surfaces polycristallines ont une rugosité inhérente à leur préparation de surface et au recuit qu'elles subissent, il est impossible de calquer leurs comportements sur celui d'une face monocristalline particulière, mais plutôt sur une moyenne de plusieurs faces.

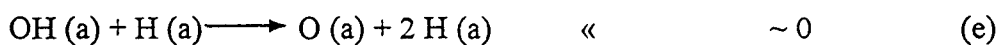
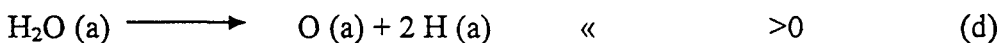
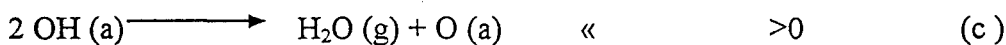
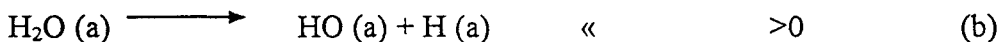
La désorption de la molécule peut suivre trois principaux mécanismes activés thermiquement² :



Ces réactions peuvent aussi se produire en compétition ou en séquence.

La difficulté est toujours grande pour trancher, et il faut se rappeler que les expériences menées par SPX nous ont indiqué l'évolution de la surface vers une oxydation superficielle en Cu⁺ et la présence probable de OH(a) et peut-être aussi de O(a).

Heras¹¹ récapitule par ailleurs quelques réactions possibles de H₂O sur cuivre polycristallin ainsi que les sens de variations des ΔΦ associées :



D'après nos propres expériences, nous proposons l'hypothèse suivante sur nos surfaces polycristallines : H₂O s'adsorbe moléculairement mais dès que le flux d'eau s'arrête, la température ambiante est trop élevée pour permettre à H₂O(m) de rester sur la surface et il y a soit désorption de la molécule telle quelle (réaction (1) et/ou réaction (a)), soit dissociation de la molécule en OH(a) et H(a) (réaction (b)). A partir de cet état, la réaction entre 2 entités OH(a) est possible pour donner O(a) et de l'eau qui se désorbe (réaction c) puisque cela respecte les variations observées. Il faut noter que la diminution progressive du ΔΦ de la surface après les différents cycles d'adsorption /désorption (Tableau 3) traduit la présence d'une espèce de surface qui « tempère » le transfert de charge du métal vers par exemple OH ou O(a), puisque sinon, on aurait une augmentation progressive du ΔΦ de la surface. Les espèces H(a), impossibles à détecter par SPX, peuvent jouer ce rôle.

Lorsque la température augmente, le phénomène de recouvrement de la surface en H₂O(m) (induisant une diminution de $\Delta\Phi$) devient moins probable puisqu'il y a compétition entre plusieurs cinétiques de réactions différentes : à 80 et 130°C, l'augmentation initiale brutale est le reflet d'une dissociation de H₂O mais la vague négative l'emporte sous flux H₂O. Cependant dès que le flux s'arrête, le potentiel de surface n'indique plus de réversibilité. A 200°C, l'adsorption moléculaire associative ne l'emporte pas et l'on observe une vague positive caractéristique de l'augmentation d'espèces chargées négativement sur la surface. A cette température-là, l'eau agit probablement globalement comme un oxydant. L'échantillon de cuivre a d'ailleurs été analysé par SPX après la dernière expérience d'adsorption à 200°C et il présente essentiellement les caractéristiques d'une surface oxydée type Cu₂O. On ne voit plus au niveau des raies Auger la composante Cu métallique.

** Oxyde de cuivre, résultats et discussion*

Dans le cas de l'adsorption sur cuivre oxydé, nous n'avons pas fait d'étude spécifique par SPX car il nous paraissait impossible de travailler sur le spectre oxygène, qui aurait toujours la caractéristique de l'oxygène de réseau. **Nous présentons seulement les résultats issus des expériences de mesures de variations de PdS.**

La surface est oxydée à 350°C pendant 30 min. sous pression réduite d'oxygène ($P_{O_2} = 0,05$ atm.) et cela se traduit par une augmentation de $\Delta\Phi$ de 280 mV, correspondant au transfert de charge de la surface vers l'oxygène adsorbé. De retour à T.A. sous gaz inerte, la surface garde une valeur de $\Delta\Phi$ supérieure de 40 mV environ par rapport à la surface métallique initiale. C'est sur cette surface ainsi traitée sous O₂, que des cycles d'adsorption et désorption de H₂O sont réalisés. Les enregistrements obtenus à température ambiante diffèrent de ceux obtenus avec Cu métallique. Nous obtenons (Figure 6) deux types de comportements (I et II) : lors de la première adsorption (I), il y a compétition entre une augmentation de potentiel et une diminution qui l'emporte. Puis lorsqu'on passe en désorption, le signal n'est pas réversible mais continue de diminuer jusqu'à stabilisation à un palier (amplitude $\Delta\Phi = -90$ mV). Le deuxième comportement (II) intervient lors de l'adsorption suivante : le passage sous H₂O entraîne une très forte diminution de $\Delta\Phi$ qui ne se stabilise pas, mais qui est à peu près réversible lorsqu'on arrête le flux H₂O. La troisième séquence suit ce dernier comportement (II). Il s'avère après d'autres expériences, que le comportement II intervient après I lorsque le temps de désorption

Figure 6 : Enregistrements des variations de potentiel de surface $\Delta\Phi$ (mV) en fonction du temps de traitement lors des séquences d'adsorption et désorption de H₂O sur cuivre polycristallin oxydé « in situ ». 1 : Température Ambiante, 2 : 80°C.

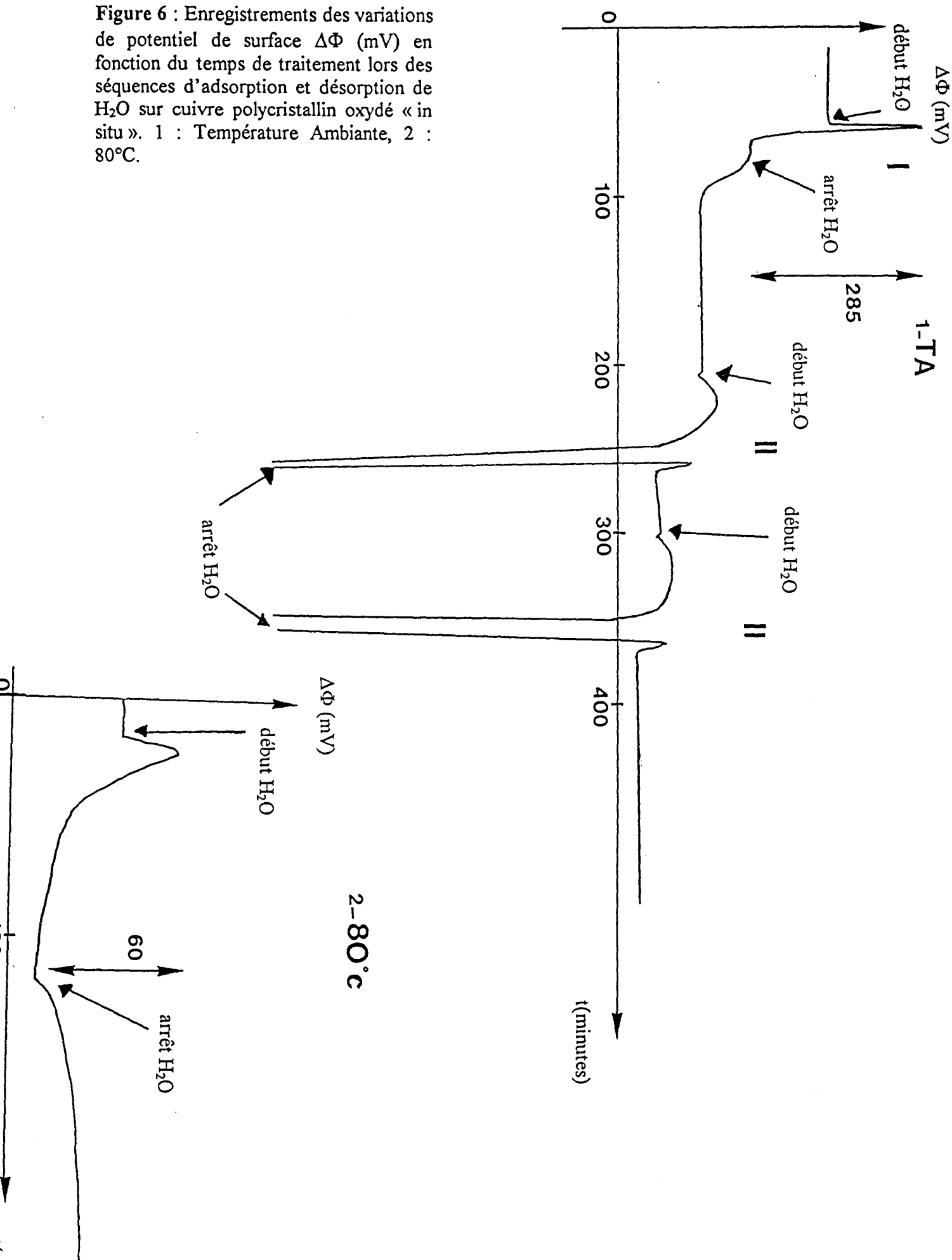
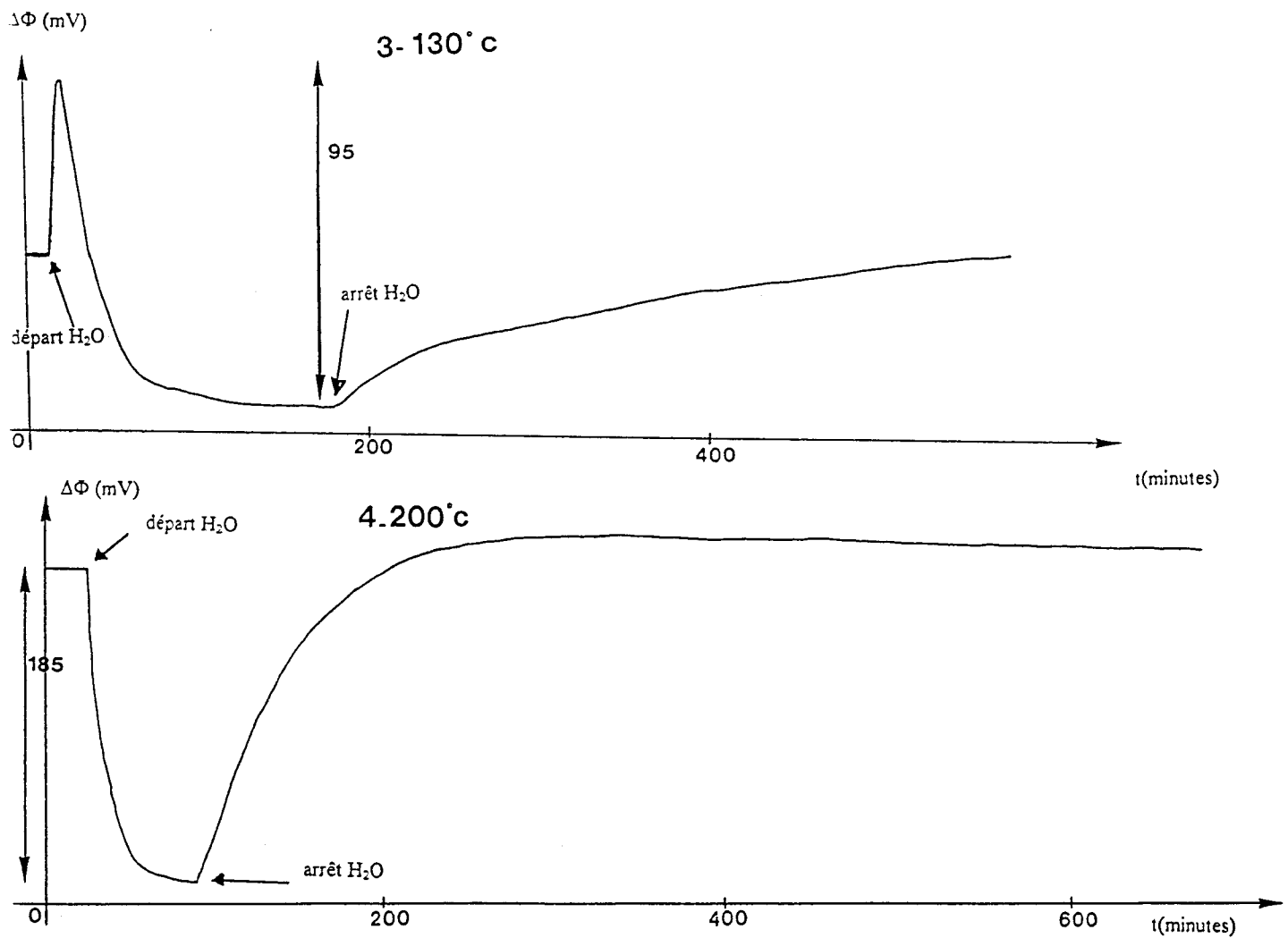


Figure 7 : Enregistrements des variations de potentiel de surface $\Delta\Phi$ (mV) en fonction du temps de traitement lors des séquences d'adsorption et désorption de H₂O sur cuivre polycristallin oxydé « in situ ». 3 : 130°C, 4 : 200°C



(sous gaz neutre est très court : quelques minutes), en effet, après désorption d'une douzaine d'heures, le comportement I revient. A 80°C (Figure 6), on obtient un résultat très similaire à celui de H₂O sur Cu non traité sous oxygène (Figure 3, 4-). A 130°C (Figure 7), on retrouve une allure similaire à l'enregistrement déjà présenté (Figure 4, 5-) sauf au niveau de la désorption puisque $\Delta\Phi$ augmente alors régulièrement dès l'arrêt du flux H₂O. A 200°C (Figure 7), les enregistrements présentent des similitudes avec ceux réalisés à température ambiante sur cuivre métallique (Figure 3, 1-2-3) : une vague négative sous H₂O jusqu'à un palier (amplitude -190 mV) puis une vague réversible positive (+200 mV). Ce comportement est complètement différent par rapport à celui des expériences sur cuivre non pré-traité avec l'oxygène.

Nous n'avons pas trouvé de résultats d'analyses et les mécanismes associés concernant l'adsorption de H₂O sur oxyde de cuivre. Seuls Thiel *et al.*² présentent des résultats sur certaines surfaces non métalliques comme TiO₂, ZnO, WO₃, PbO₂, Al₂O₃, NiO, Fe₂O₃, SnO₂, SiO₂. Les analyses sont beaucoup plus difficiles que lors de l'adsorption sur surfaces métalliques et seules, plusieurs références mentionnent l'influence d'additifs électronégatifs comme l'oxygène sur la dissociation de H₂O. Du point de vue des changements de potentiel de surface sur surfaces de cuivre pré-traitées par l'oxygène, nous avons recensé les résultats suivants correspondant aux adsorptions à très basses températures : sur Cu(110)^{8,24}, à -163 °C, la présence d'oxygène induit une diminution de potentiel caractéristique de l'eau moléculairement adsorbée à cette température. La quantité d'oxygène adsorbé paraît influencer l'orientation de l'axe de la molécule par rapport à la surface : à faible taux de recouvrement en oxygène, la molécule se trouve adsorbée de façon plus perpendiculaire à la surface que dans le cas de la surface propre avec les liaisons hydrogène. Cet effet s'atténue avec des dosages croissants en oxygène chimisorbé. Lors de la désorption avec la température, l'oxygène modifie de façon significative les courbes de variations de potentiel de surface indiquant que l'adsorption ne s'est pas faite au niveau des sites d'adsorption permettant aux clusters d'eau de se former sur la surface métallique de Cu(110)^{6,17} : il n'y a pas de variations de $\Delta\Phi$ correspondant à la désorption de ces clusters. Plus récemment, sur O-Cu(100), Ellis *et al.*¹⁶ ont observé à -33°C, une courbe négative de variations de $\Delta\Phi$ lors de l'adsorption de H₂O : à cette température, il ne peut s'agir pour les auteurs ni de H₂O moléculaire, ni de la formation d'une pure couche OH (dû au sens de variations de $\Delta\Phi$), et ils font l'hypothèse d'une couche mixte OH-H₂O ou O-H₂O. Cela complique l'analyse de nos problèmes à température ambiante car,

dans l'hypothèse de Ellis¹⁶, ce complexe présente des caractéristiques de variations de $\Delta\Phi$ très similaire à la présence de H₂O (m) seule. Sur film Cu polycristallin prétraité par O₂, Heras *et al.*¹¹ observent des changements de variations de $\Delta\Phi$ qu'ils associent au blocage de certains sites d'adsorption de l'eau et à une structure différente de l'eau adsorbée qu'ils notent (H₂O...O)(a). Ils constatent aussi lors de la formation d'espèces hydroxyles OH à plus basse température, et l'absence de H(a) dans les propositions de mécanismes de décomposition de la molécule d'eau adsorbée sur oxygène.

Avant de faire des hypothèses de mécanismes dans le cas de nos expériences d'adsorption de H₂O sur oxyde de cuivre, nous présentons quelques caractéristiques de la présence d'oxygène sur les surfaces métalliques par rapport à l'adsorption de H₂O, revues par Thiel et Madey².

Dans le cadre des surfaces métalliques pré-traitées par O₂ de façon à former une couche d'oxygène chimisorbé, les auteurs notent que la présence d'une impureté électronégative comme O augmente l'acidité de l'atome voisin, et cela amplifie le caractère acide de la surface de Lewis (accepteur d'électrons). Dans la plupart des cas, une fraction de monocouche d'oxygène seulement induit la dissociation de H₂O en espèces hydroxyles adsorbées, on fait donc les hypothèses suivantes pour l'adsorption :

- blocage géométrique des sites d'adsorption de H₂O pour un taux de recouvrement trop élevé,
- si ce taux de recouvrement en O est trop élevé, la molécule H₂O est tentée d'interagir avec le surplus de O et se place dans une configuration très défavorable,
- par ailleurs, les îlots de O(a) peuvent n'être réactifs qu'aux bords.

Par comparaisons avec l'ion O²⁻, l'espèce O(a) présenterait une plus grande activité pour l'abstraction de l'hydrogène. Ceci sous-entend donc que l'adsorption d'eau sur surfaces oxydées est très différente de celle sur métaux, et elle est caractérisée par un certain nombre d'observations :

- on a observé que certains monocristaux ioniques bien ordonnés ne présentaient aucune réactivité par rapport à H₂O, ce qui est en contradiction avec les matériaux en poudre comme Al₂O₃ et les zéolites sur lesquelles on observe une hydroxylation,
- les interactions du substrat oxyde avec H₂O qui lient la molécule avec des cations spécifiques l'emporteraient sur la formation de clusters d'eau.
- il a été noté que sur certaines surfaces comme ZnO et TiO₂, H₂O(m) pouvaient rester stable jusqu'à température ambiante, ce qui n'était pas possible sur métaux.

- les défauts de structure de l'oxyde ainsi que la présence d'oxygènes qui n'appartiennent pas au réseau ont une grande importance sur l'adsorption, puisqu'ils sont des sites possibles pour la décomposition de la molécule.

Forts de ces connaissances, nous pouvons proposer un commentaire de nos enregistrements sur oxyde à température ambiante : la première variation positive de $\Delta\Phi$ peut correspondre à la formation de OH(a) sur des sites favorables (O(a), O en surface du réseau d'oxyde ou cations Cu⁺ de certains plans) mais cette cinétique s'inverse très vite puisque H₂O peut s'adsorber facilement sur les hydroxyls de surface ainsi formés pour donner une couche mixte OH-H₂O qui atteint un palier au niveau $\Delta\Phi$. Cette couche est stable et se réorganise après arrêt du flux H₂O pour que les dipôles s'orientent vers l'extérieur, gardant les caractéristiques d'une couche H₂O moléculaire. Suivant le temps sous flux d'argon, cette structure a le temps de se réorganiser ou de se désagréger ou non. Si elle se désagrège libérant des O(a) sur la surface, le comportement de la surface reprend celui déjà énoncé, sinon, la surface présente pour H₂O une réactivité particulièrement forte lors d'un nouveau traitement H₂O, car les nouvelles molécules s'adsorbent aisément sur les fondations d'eau moléculaire déjà en place et le potentiel décroît très fortement. Cet édifice probablement tridimensionnel est particulièrement peu lié à la surface et se désorbe immédiatement dès l'arrêt du flux d'eau.

Notre hypothèse considère un rôle négligeable ou secondaire des oxygènes de réseau, privilégiant plutôt les inévitables oxygènes chimisorbés sur la surface après un traitement oxydant et les sites cationiques de certains plans du cuivre polycristallin. A plus haute température, la complexité du schéma décrit à température ambiante n'existe plus : à 80°C et 130°C, l'augmentation de potentiel due, dans l'hypothèse précédente, à la formation de OH(a) est toujours visible mais dès l'arrêt du passage de H₂O dans la cellule, la réversibilité de la réaction serait visible. A 200°C, il semblerait que des édifices moléculaires réversibles d'eau s'adsorbent et se désorbent lors de la séquence H₂O/ Ar. La réversibilité étant rapide et le retour de $\Delta\Phi$ se faisant jusqu'à une valeur supérieure à celle de départ, cela laisserait à penser que le nombre d'espèces O(a) ou OH(a) irréversiblement formées à cette température augmenteraient lors du traitement.

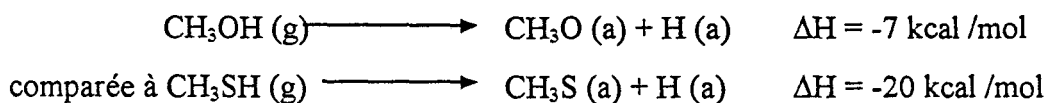
III-2- Adsorption de CH₃OH sur cuivre polycristallin

* Introduction bibliographique

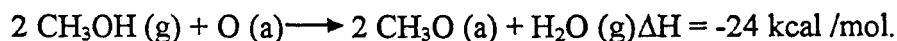
Le cuivre est à la base, par exemple, des catalyseurs industriels de la synthèse du méthanol et des catalyseurs de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde ; aussi l'interaction du méthanol avec différentes surfaces du cuivre et avec des catalyseurs au cuivre supportés a-t-elle été déjà étudiée par différentes techniques. Cette molécule nous intéresse en tant que réactifs en catalyse mais aussi comme molécule présente en corrosion et elle présente des différences avec H₂O qui pouvaient nous laisser penser que nous pourrions simplifier nos hypothèses d'adsorption : pas de dissociation en OH(a), peu de liaisons hydrogène. Cette deuxième analyse par mesures $\Delta\Phi$ présente des caractéristiques qui complètent l'évolution du « type H₂O » présentée dans le paragraphe précédent.

La littérature est abondante dans le domaine du méthanol en interaction avec le cuivre et nous présentons seulement un bilan bibliographique rapide des connaissances : nature de l'adsorbat, orientation de la molécule, charge de surface et décomposition de la molécule avec la température.

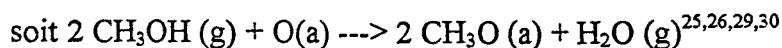
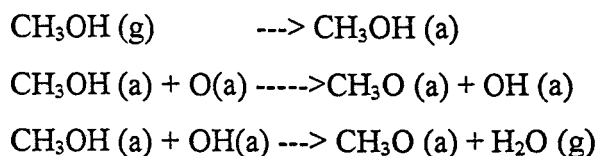
Les auteurs font une différence entre l'interaction sur surfaces de cuivre métalliques et sur surfaces prétraitées à l'oxygène. Ils s'accordent pour dire que les surfaces métalliques sont peu réactives vis à vis du méthanol Francis *et al.*²⁵ rappellent que le coefficient de collage du méthanol est nul à -10°C sur Cu(110) mais que l'adsorption est possible à plus basse température. Mais l'adsorption à basse température de la molécule de méthanol non dissociée n'a pas suscité une attention détaillée. Sexton *et al.*²⁶ ont quand même adsorbé CH₃OH à -173°C sur Cu(110) qui se désorbe en majorité à -128°C. Mais des traces de désorption à 87°C traduisent la présence de groupes méthoxy résiduels. Ceci est confirmé par Somorjai²⁷ qui a adsorbé du méthanol à -123°C et qui a détecté à 92°C de l'hydrogène et du formaldéhyde issus de la décomposition des espèces méthoxy. D'un point de vue thermodynamique²⁸, la réaction :



montre que la dissociation du méthanol sur cuivre métallique est peu exothermique et nécessite la présence d'oxygène de surface pour améliorer ses caractéristiques thermodynamiques :

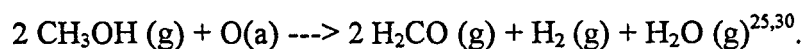


Les études de l'adsorption de méthanol sur surface de cuivre portent donc essentiellement sur les surfaces prétraitée par oxygène sur lesquelles la réactivité de la molécule est beaucoup plus grande (d'un facteur 2 pour Sexton²⁶, le coefficient de collage de CH₃OH passant à 0,2 pour Francis²⁵). A nouveau comme dans le cas du métal, le méthanol réagit pour former une espèce méthoxy liée à la surface par l'oxygène. Autour de 77°C, les produits de décomposition de l'espèce méthoxy sont l'hydrogène et le formaldéhyde qui se désorbent. Nous approfondirons l'identité de l'espèce méthoxy plus loin et nous allons d'abord traiter de la réactivité de la surface comportant des O(a). Francis²⁵ et Barnes²⁹ ont présenté l'hypothèse d'une dualité dans le rôle de O(a) : celui-ci peut avoir le rôle de promoteur à faible taux de recouvrement ou le rôle de poison à plus fort taux de recouvrement. Ces remarques se basent sur la localisation des groupes méthoxy : sur les limites des îlots d'oxygène, et il semble²⁵ que cela ne soit pas la présence de O^{δ-} et Cu⁺ qui activent la réaction mais plutôt la combinaison d'espèces O^{δ-} et de sites métalliques Cu^o voisins qui stabilisent CH₃O-. Le groupement méthoxy peut migrer vers des zones de « cuivres propres » aux périmètres des îlots réactifs. Sur une surface trop complètement recouverte en oxygène, les sites Cu^o sont peu accessibles et la dissociation de CH₃OH n'est pas aisée. Une fois adsorbé, le méthanol obéit aux réactions suivantes entre -123°C et 77°C :

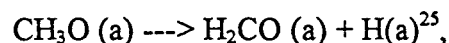


Cette formation d'eau se fait très rapidement ce qui implique qu'une fois le groupement OH formé, il réagisse rapidement avec une nouvelle molécule de méthanol. Jusqu'à 47°C et au-

dessus de 200°C, on ne fait pas intervenir l'hydrogène adsorbé. Cette présence est réservée à la tranche 77°C-127°C avec un mécanisme global :



La réaction limitante à la production d'hydrogène est :



dont la vitesse est très lente pour une température inférieure à 47°C, ce qui fait que le méthoxy est alors très stable. Au dessus de 227°C, l'hydrogène libéré se recombine avec d'autres hydrogènes ou avec des espèces méthoxy pour reformer du méthanol, mais pas avec des OH(a) puisqu'on n'observe pas d'augmentation de l'eau désorbée. Cela implique que l'hydrogène se trouve comme les méthoxy sur les zones de cuivre métallique loin des O(a) et OH(a).

La production de CO₂ est rapportée par certains travaux mais sa source n'est pas claire, Barnes³⁰ a montré que le formate ne pouvait pas se former sur Cu(110) car l'aldéhyde issu de la décomposition du méthoxy se désorbait instantanément. Aussi l'évolution de CO₂ et donc de la formation de formate à partir de H₂CO + O(a) ne semble pas possible dans ces conditions. Francis²⁵ confirme que la formation du formate n'est pas évidente et il est possible que dans les expériences de T.P.D. (Thermo-Programmed Desorption), des groupements méthoxy se soient décomposés en CO₂. Clarke³¹ a étudié l'interaction de méthanol et sa décomposition sur Cu/SiO₂ : à température ambiante, il observe qu'une moitié du méthanol adsorbé sous forme méthoxy se désorbe sous forme de méthanol, l'autre partie se déshydrogénant pour former H₂CO (a), comme dans le mécanisme énoncé ci-dessus. A la différence des autres études, il observe, sur le catalyseur préoxydé, la formation de l'espèce formate H₂CO(a). Les auteurs³¹ expliquent ainsi la formation de CO₂ et H₂ qui se désorbent autour de 180°C. L'adsorption de méthanol sur CuO/ZrO₂³² induit aussi la production de CO₂, H₂ et H₂O, CO à 320°C en plus de la désorption de méthanol, dès 210°C, mais il est difficile d'entrer dans la complexité des réactions sur cuivre supporté car les oxygènes des supports jouent un rôle non négligeable ainsi que leur capacité à stocker de l'hydrogène (comme ZrO₂).

Il y a donc accord général³³ sur la décomposition du méthanol en méthoxy sur les différentes surfaces de cuivre, espèce stable jusqu'à ~ 100°C, et la dissociation du méthoxy ne peut produire que du formaldéhyde, du méthanol et de l'hydrogène. En effet, la liaison C-O est très difficile à casser ($\text{CH}_3\text{O}(\text{a}) \longrightarrow \text{CH}_3 (\text{a}) + \text{O}(\text{a}) \Delta\text{H} = 94 \text{ kcal /mol}^{28}$), c'est la liaison C-H qui a tendance à se rompre.

Il s'agit ensuite de connaître la structure et la charge de l'espèce méthoxy adsorbée, en particulier lorsque des expériences de mesure de potentiel de surface sont envisagées.

La structure du méthoxy sur la surface est toujours un sujet d'études car il y a des incertitudes sur l'orientation de l'axe C-O par rapport à la surface. Sur Cu(111), Ricken *et al.*³⁴ ont montré que l'axe de l'espace de surface méthoxy était perpendiculaire à la surface, ce qui est confirmé par De Carvalho *et al.*^{35,38}. Dans le cas de Cu(100) et Cu(110), la controverse^{33,35,36} existe entre une inclinaison à 30° par rapport à la normale à la surface et une orientation perpendiculaire à la surface. Sur Cu(110), il est pratiquement établi^{33,35,36} que la molécule est inclinée de 20 à 40° par rapport à la normale à la surface, mais la nature du site d'adsorption peut différer avec les auteurs. Jayasooriya *et al.*³⁶ ont présenté un modèle qui leur permet de trancher, d'après eux, dans la controverse et ils ont observé que l'inclinaison du groupe méthoxy sur Cu(100) et Cu(111) pouvait varier avec le recouvrement en méthoxy. Il semble³³ qu'il n'y ait pas d'étude sur d'autres surfaces que Cu(100), Cu(110) et Cu(111).

Du point de vue de la charge du méthoxy, Hermann^{37,38} *et al.* ont calculé les énergies d'interaction de OCH₃ avec Cu(111) modélisé par des clusters de cuivre ; il apparaît qu'il y ait un transfert de charge du cuivre vers OCH₃ et que le méthoxy devienne partiellement chargé avec des valeurs - 0,67 à - 0,64 [e]. Si le groupement est ainsi chargé négativement sur la surface, on doit s'attendre à une augmentation du potentiel de surface lors de la formation.

* Cu métallique, résultats et discussion (PdS)

Sur cuivre métallique, dès le passage sous CH₃OH à température ambiante, le potentiel augmente de façon très rapide jusqu'à sortir de la gamme d'enregistrement. C'est le comportement opposé de celui de H₂O sur cuivre oxydé (Figure 6). Si l'on arrête le passage de CH₃OH, le potentiel est réversible et revient à sa valeur de départ. Nous interprétons cette réactivité particulièrement importante du cuivre métallique comme celle d'une surface non complètement métallique mais où il reste des traces d'oxygène et des sites Cu⁰ adjacents. Les oxygènes peuvent provenir du matériau ou d'une contamination extérieure pas incomplètement traitée dans la cellule et doivent être suffisamment espacés sur la surface pour permettre l'adsorption optimale²⁵.

L'augmentation de potentiel de surface et la connaissance de l'interaction de CH₃OH sur Cu (voir ci-dessus) nous laisse envisager la formation d'espèces méthoxy sur la surface. Cette addition est réversible à température ambiante et il semble que le H dissocié puisse se recombinaison avec le méthoxy pour une désorption de méthanol.

Si la formation d'eau a lieu entre deux groupes qui se recombinent, il est probable qu'à cette température, en l'absence de flux d'eau, elle se désorbe instantanément et n'ai pas d'influence sur la variation de potentiel de surface dominée par la présence de méthoxy. Par ailleurs, l'adsorption étant réversible dans ce cas, il est possible que l'hydrogène s'adsorbe plutôt sur le cuivre métallique qui doit être en quantité majoritaire sur la surface, bien que l'on se trouve à une température inférieure à la température citée dans la littérature (77°C)^{25,30} pour la formation de H(a) à partir du méthoxy, l'oxygène n'étant là que pour faciliter la décomposition de la molécule. Proche du groupe méthoxy, le H(a) est alors facilement disponible lors de la recombinaison de la molécule en l'absence de flux méthanol. Nous ne présentons pas d'enregistrements à plus haute température.

** Cu oxydé, résultats et discussion (PdS)*

Nous observons à température ambiante deux comportements de surface correspondant à une réactivité beaucoup moins grande de la surface oxydée : les premières adsorptions correspondent à une variation positive rapide de $\Delta\Phi$ qui se stabilise à une valeur palier. La désorption est réversible (Figure 8). Au bout de deux à trois séquences similaires, à température ambiante, les courbes de variations de potentiel de surface présentent une cinétique compétitive entre une augmentation de potentiel et une diminution de potentiel qui l'emporte. Ce comportement est reproductible avec les séquences. La désorption par arrêt du flux CH₃OH correspond à un retour à la valeur initiale avec un passage par une variation négative de $\Delta\Phi$ (Figure 9).

A 130°C, une expérience présente des variations de potentiel négatives stables jusqu'à un palier puis lentement réversibles après désorption. A 200°C, les variations de potentiel débutent par une diminution rapide puis il s'ensuit une augmentation plus lente vers une valeur stationnaire. Lors de la désorption, le potentiel augmente fortement jusqu'à se stabiliser autour d'une valeur à peu près identique à la valeur initiale.

Pour interpréter les variations de potentiel à température ambiante, nous pensons à la réactivité diminuée de la surface oxydée par manque de sites Cu^o accessibles²⁵. Il semblerait

que, sur la surface oxydée, dans les premières étapes, une dissociation de CH₃OH puisse quand même se produire jusqu'à disponibilité des sites cuivre et oxygène favorables, et que la désorption de ces molécules adsorbées soient réversibles, comme dans le cas de la surface métallique.

Cependant la réversibilité ne doit pas être totale au niveau de la surface puisque la surface évolue au bout d'un certain temps de traitement. La dissociation de CH₃OH entre en compétition avec un phénomène dont la résultante est la diminution des espèces de surface chargées négativement. Nous pouvons envisager :

- que le méthanol s'adsorbe moléculairement grâce à des liaisons hydrogène sur une première couche même incomplète de méthoxy,
- qu'il y a reconstruction locale sur la surface entre les hydrogènes du groupe méthoxy adsorbés et les oxygènes de l'oxyde en surface de façon à diminuer la charge négative de surface et augmenter le potentiel de surface.

La formation d'eau soit par recombinaison de 2 groupes OH(a) soit par adsorption de méthanol sur OH(a) ne doit pas avoir une influence qui permette d'inverser ainsi le sens de la variation de potentiel de surface car il reste sur la surface, dans les deux de réactions envisagées, un centre chargé négativement qui participe à une augmentation du potentiel de surface et non à une diminution.

Quelque soit l'hypothèse la surface n'évolue pas au niveau de la valeur de $\Delta\Phi$ entre les séquences.

A 130°C, la variation obtenue ne correspond pas au garnissage d'une espèce chargée négativement telle que le groupe méthoxy. La température est suffisante pour que la formation de formaldéhyde ait lieu accompagnée d'une désorption d'eau et d'hydrogène. La surface se dégarnit en O(a) ainsi qu'en autre espèce chargée négativement. Il reste le formaldéhyde adsorbé dont la contribution à la surface participe à la diminution du potentiel de surface (« type H₂O sur surface cuivre métallique »).

Figure 8 : Evolutions de $\Delta\Phi$ à température ambiante sur cuivre oxydée lors des premières séquences de l'adsorption de méthanol

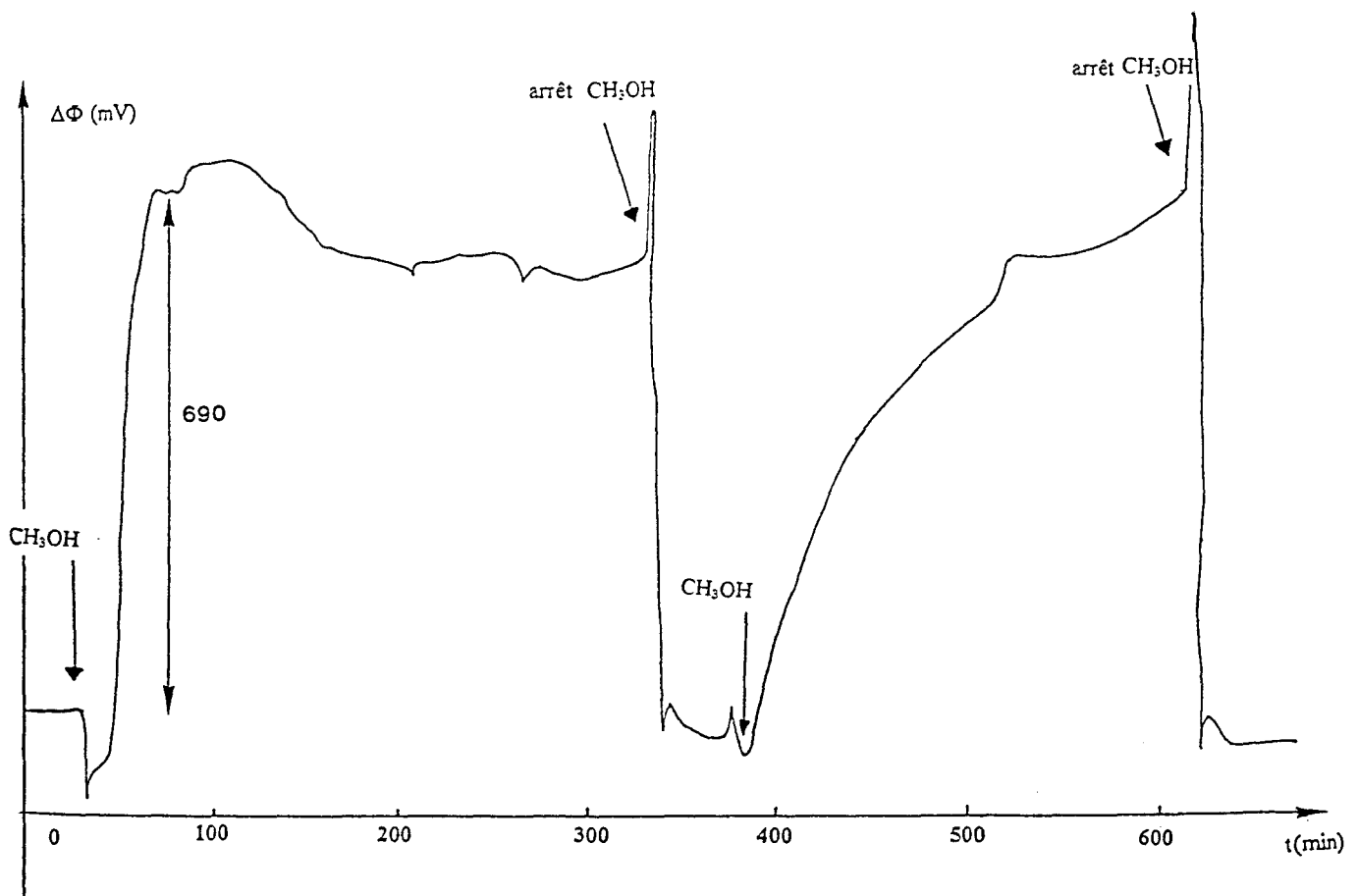
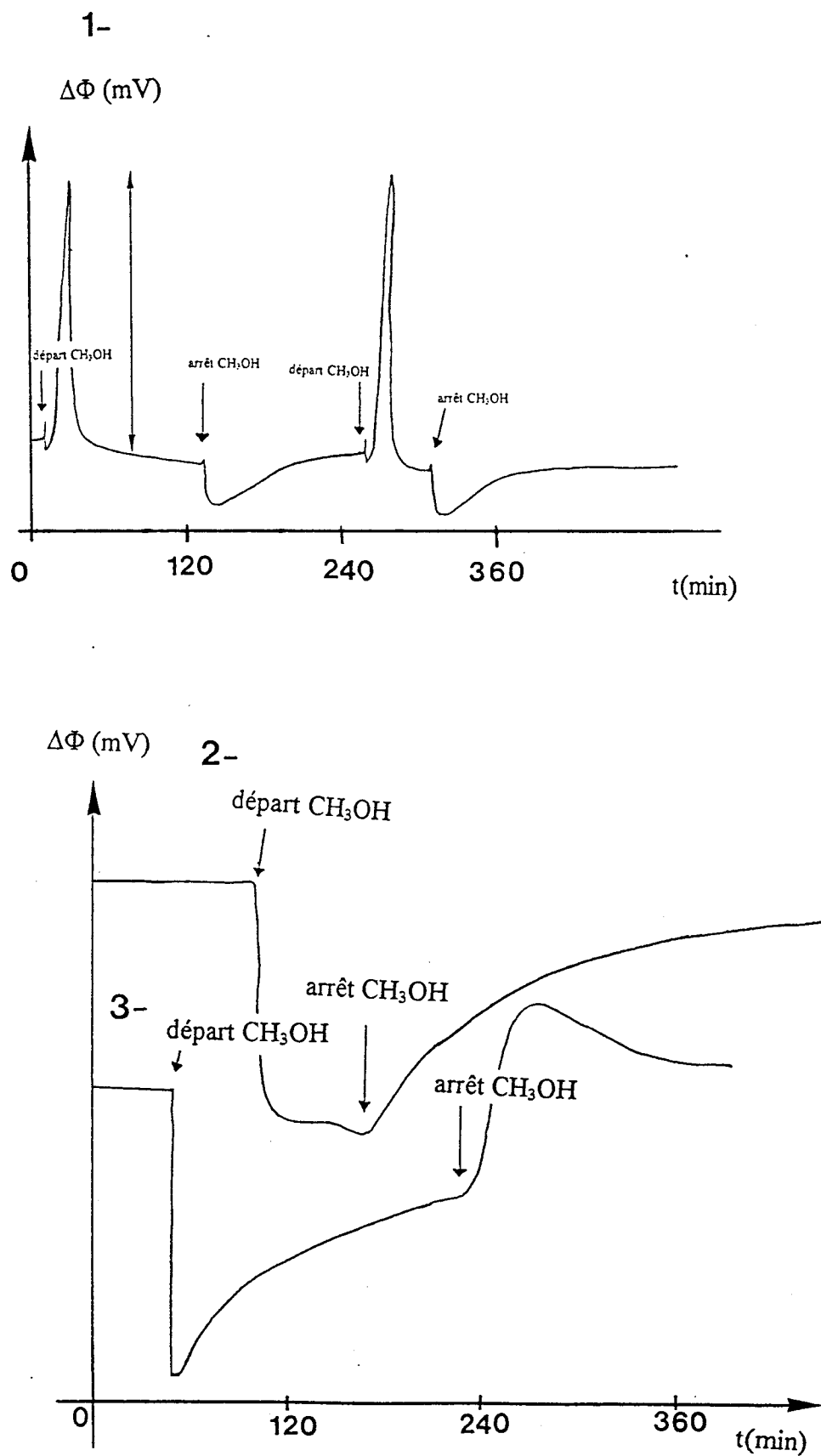


Figure 9 : Evolution des variations de potentiel de surface sur surface de cuivre oxydée en présence de méthanol, 1- à température ambiante, 2- à 130°C , 3- à 200°C .



A 200°C, le comportement est encore différent et il peut correspondre à d'autres phénomènes chimiques, comme cela est décrit²⁵. A cette température, la dissociation du méthoxy ne permet pas de stabilisation de $\Delta\Phi$ et immédiatement le potentiel décroît comme à 130°C, ce qui peut correspondre à la formation du formaldéhyde. Or la littérature²⁵ précise qu'au-dessus de 200°C, c'est l'étape de recombinaison $H(a) + OH(a) \rightarrow H_2O(g)$ qui domine²⁵. La mobilité des OH ou des oxygènes adsorbés les rend plus accessibles et ils deviennent alors plus actifs²⁵. Le regain d'importance de ces espèces peut participer à l'augmentation du potentiel de surface que nous observons. C'est aussi à partir de ces températures que la désorption de CO₂ pose problème, aussi nous ne chercherons pas davantage, à partir des seules expériences de potentiel de surface, à entrer dans le mécanisme de surface. Nous remarquons cependant que les différentes fourchettes de températures énoncées dans la littérature correspondant à des mécanismes différents qui produisent également des variations de potentiel différentes.

III-3- Etude cinétique de l'adsorption O₂ et H₂ en alternance sur cuivre métallique

Nous présentons dans ce paragraphe une étude cinétique détaillée à partir des évolutions de potentiel que nous avons observées. **Les travaux sur l'eau et le méthanol nous ont permis de chercher à corréliser les sens de variations observés avec les réactions de surfaces déjà décrites dans la littérature. Nous avons ensuite cherché à présenter des caractéristiques cinétiques et mécanistiques de la réaction d'interaction successive O₂ et H₂ sur cuivre métallique, préparé « in situ » sous hydrogène (voir chapitre II).** Dans un premier temps nous ferons quelques brefs rappels bibliographiques sur l'interaction d'oxygène et d'hydrogène avant de présenter les résultats de notre travail.

* *chimisorption d'oxygène sur cuivre*

Ce domaine a été amplement étudié^{39,40,41}, commençant par le travail de pionnier de Ertl⁴² sur Cu(110), et nous ne présenterons ici que les principaux résultats⁴³ concernant les phénomènes de surfaces et les étapes initiales d'oxydation : Hupkens⁴⁴ *et al.* ont établi, en étudiant Cu(110) par LEIS (Laser Enhanced Ionization Spectroscopy), qu'il existait deux sites différents pour l'oxygène, un site de surface et un site juste sous la première couche appelé site

de « subsurface ». Van Pruissen⁴⁵ *et al.* ont étudié la réaction de l'oxygène adsorbé sur les surfaces Cu (110) et Cu (111) avec CO et H₂ et ont conclu que lorsque l'oxygène réellement localisé en surface désorbe après avoir réagi, l'oxygène de subsurface prend la place de l'oxygène de surface. Cela montre l'importance de la nature de l'espèce adsorbé pour la réactivité de la surface et la catalyse. Yoon et Cocke⁴⁶ ont prouvé l'existence d'une troisième espèce oxygène O²⁻, couplée chimiquement à l'oxygène de subsurface.

Du point de vue des variations de potentiel de surface, Benndorf⁴⁷ *et al.* ont examiné les interactions de l'oxygène avec des faces monocristallines de cuivre et pour des températures supérieures à 60°C, trois espèces oxygènes ont été observées. La première espèce, jusqu'à ~ 10² L, correspond à un oxygène fortement lié à la surface. Ce type d'oxygène provoque une augmentation de potentiel de surface. Le deuxième type d'oxygène, pour une exposition de 10²-10⁶ L d'oxygène, est apparemment incorporé dans les sous-couches de cuivre dans la surface et correspond à une diminution de potentiel. Cet oxygène représente celui qui va pouvoir s'échanger (« place exchange ») et il est à la base de la formation du troisième type d'oxygène. Ce troisième type d'oxygène est associé à la croissance d'une couche d'oxyde de cuivre Cu(I) qui induit une augmentation du potentiel de surface. Le recuit de cet état de surface (présentant des Cu⁺ et O²⁻ analysés par signaux Auger) cause la décomposition apparente de la couche de surface de Cu₂O en Cu⁰ et atome oxygène qui s'adsorbe sous la couche de surface. Yoon et Cocke⁴⁶ ont aussi mis en valeur lors d'études par SPX la décomposition de la couche Cu₂O et le système rédox suivant :

- réduction des ions Cu (I) en Cu⁰,
- oxydation des ions O²⁻ en oxygène atomique qui s'absorbent dans la masse du cuivre.

Il y a donc une compétition entre la formation d'oxyde cuivreux et la dissolution d'oxygène dans le coeur du matériau.

* chimisorption d'hydrogène sur cuivre

L'adsorption d'hydrogène sur le cuivre est à la fois de l'intérêt fondamental et industriel, car c'est l'exemple classique d'une adsorption activée. Cette adsorption dissociative activée est aussi un bon modèle, pour Michelsen *et al.*⁴⁸ pour l'étude de la dynamique chimique de surface.

Nous allons présenter seulement quelques références concernant l'adsorption d'hydrogène sur le cuivre métallique en complément de la bibliographie de l'adsorption d'oxygène sur cuivre. Certains auteurs ont travaillé sur l'adsorption d'hydrogène sur monocristaux : sur Cu(100) Jianjun *et al.*⁴⁹ ont cherché à étudier la hauteur de la barrière d'activation entre l'état de l'hydrogène moléculaire physisorbé et l'état chimisorbé des atomes dissociés sur la surface. Il s'avère, par calculs, que cette barrière de dissociation est minimum lorsque la molécule garde son axe H-H parallèle à la surface, et que la surface est sans défaut ni impureté. Dans la réalité, les propriétés de chimisorption sont altérées par la présence d'impuretés comme Ni, Pd ou Ag, lorsque les atomes se trouvent dans les sites d'adsorption. Sur Cu(100), Rasmussen *et al.*⁵⁰ ont trouvé une énergie d'activation de 48 kJ/ mol dans la gamme de température -55/ -15 °C. Michelsen *et al.*⁴⁸ ont fait la revue des études de dynamique d'adsorption dissociative et de désorption associative sur les différentes surfaces de cuivre monocristallines. Gudkov *et al.*⁵¹ ont aussi mis en évidence l'adsorption d'hydrogène sur des surfaces métalliques de cuivre de différentes origines : hydroxycarbonate, acétate et oxyde de cuivre.

Du côté des études d'adsorption d'hydrogène sur catalyseurs, Millar *et al.*⁵² ont exposé un catalyseur Cu/SiO₂ réduit à H₂ entre 50°C et 230°C. Refroidi, l'échantillon présente un profil TPD (Thermo-Programmed Desorption) caractéristique d'une désorption d'hydrogène recombiné à 40°C. Sandoval *et al.*⁵³ ont montré que l'adsorption de H₂ sur Cu/SiO₂ était un processus activé d'énergie d'activation estimée à 44 kJ/ mol. La désorption est activée aussi et les paramètres qui la caractérisent sont en accord avec les valeurs obtenues sur monocristaux de cuivre et cuivre polycristallin.

Dans le cas de l'interaction d'hydrogène avec la surface d'oxyde métallique⁵⁴, les propriétés redox de l'oxyde sont impliquées puisque l'hydrogène peut extraire un oxygène de réseau pour produire de l'eau et un site de surface réduit. L'interaction de l'hydrogène avec des cations métalliques est souvent envisagée avec la formation de forme hydrure type M^{x+}-H. Des oxydes mixtes à base de cuivre, notamment les systèmes Cu/Cr, Cu/Al partiellement réduits par l'hydrogène peuvent également stocker de l'hydrogène⁵⁵, probablement sous forme d'hydrure. Nous n'avons pas répertorié d'expériences d'adsorption d'hydrogène suivies par mesure de variation de potentiel de surface sur cuivre métallique.

** Résultats et discussion (PdS)***1- Adsorption de O₂ ou de H₂**

Nous avons d'abord fait quelques expériences d'adsorption d'oxygène et d'hydrogène sur cuivre métallique lors d'expériences séparées. Lors de l'adsorption d'oxygène, $\Delta\Phi$ augmente, ce qui correspond à une augmentation de la charge négative de surface, comme dans le cas de l'adsorption de OH(a) ou CH₃O(a). Ce résultat est cohérent avec la présence d'espèce O^{δ-} sur la surface et cette variation a déjà été observée par de nombreux travaux de mesure de potentiel de surface et correspond en particulier à la première espèce citée précédemment⁴⁷.

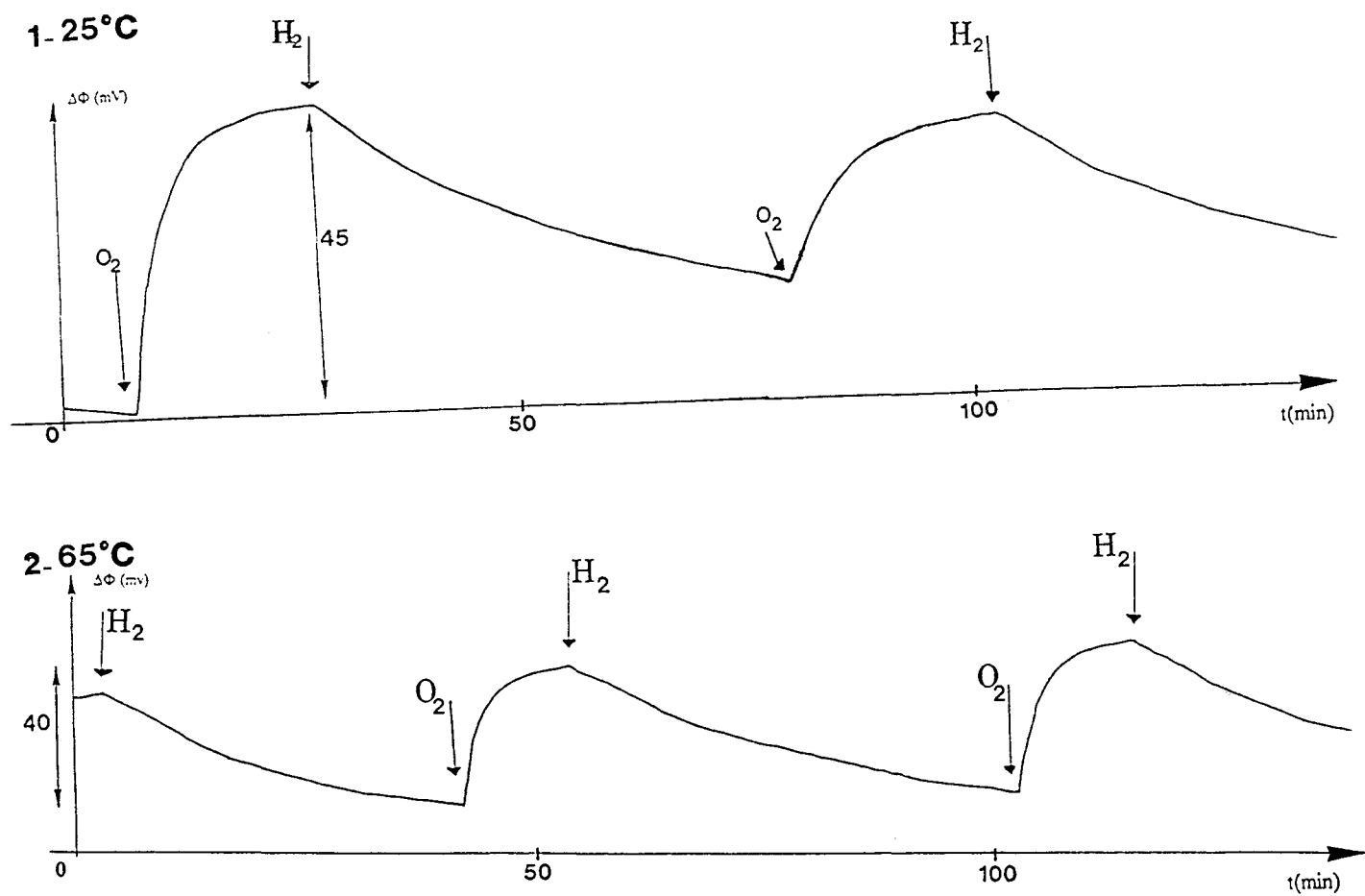
Dans le cas de l'adsorption d'hydrogène, nous avons observé une diminution de $\Delta\Phi$ non réversible après arrêt du flux d'hydrogène. La variation lors de l'adsorption correspond à un comportement « type H₂O » d'après nos expériences. Ce résultat est apparemment incompatible avec le garnissage de la surface en espèce hydrure H⁻, mais il est possible d'envisager une reconstruction de la surface avec un échange entre l'atome de cuivre et l'hydrogène adsorbé de telle sorte que H devienne un hydrogène de sous-couche et que le l'atome de cuivre partiellement chargé positivement pointe en surface. Nous savons par ailleurs¹¹⁻¹² qu'il est difficile de connaître les variations de potentiel de surface associées à H(a).

2- Cycles d'adsorption-réaction O₂/H₂

L'échantillon de cuivre est initialement réduit « in situ » à 300°C puis refroidi et mis sous argon avant le premier passage sous O₂. Puis nous avons mené plusieurs cycles d'adsorption d'O₂ suivie par H₂ de la température ambiante à 100°C. La surface n'est pas restandardisée avant chaque changement de température. La figure 10 présente des exemples d'enregistrements de variations de potentiel de surface correspondant à ces séquences.

Lors du passage sous oxygène, le potentiel de surface augmente rapidement jusqu'à un palier reproductible avec les séquences et lors du passage sous hydrogène, le potentiel diminue lentement jusqu'à sa valeur initiale qui n'est obtenue que si la durée de traitement est assez longue.

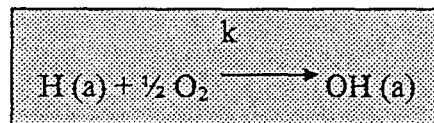
Figure 10 : Comparaison des enregistrements par mesure de variation de potentiel de surface des cycles O_2/H_2 obtenus à différentes températures sur cuivre métallique



La recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, apparemment simple d'après nos enregistrements, est en fait très complexe du point de vue théorique. Grâce aux premières expériences réalisées sur cuivre métallique lors de l'adsorption de H₂O ou de CH₃OH, nous pouvons essayer de proposer un mécanisme de surface à partir du comportement du cuivre enregistré par mesure de potentiel de surface :

* Avant traitement d'adsorption initiale, la surface est sous flux d'hydrogène et donc possède des H(a) non désorbés après arrêt du traitement et standardisation sous Ar.

* Sous oxygène, nous proposons la formation d'espèces OH(a) qui induisent une augmentation du potentiel de surface. S'il y avait formation directe d'eau moléculaire, les expériences décrites précédemment sur l'interaction avec H₂O dans le paragraphe III-1-montraient sa désorption sous flux gazeux sec. Le résultat observable ne concerne donc que l'espèce qui reste adsorbée, à savoir OH(a). Des calculs théoriques sur le groupement OH adsorbé sur Cu(111)⁵⁶ montre que dans la liaison OH-métal il y a un transfert de charge considérable de Cu vers OH et une rétrodonation plus faible de OH vers Cu. Le résultat est une charge négative de l'adsorbat qui lui donne un comportement similaire à OCH₃(a).



Les enregistrements (figure 10) montrent que les variations de potentiel associées à cette réaction sont d'ordre 1. Nous allons développer les équations cinétiques correspondantes.

On pose $[\text{OH(a)}] = \theta$

$[\text{H(a)}] = 1 - \theta$

On peut écrire :

$$\frac{d[\text{OH(a)}]}{dt} = k[\text{H(a)}] p^{\alpha} o_2$$

$$\text{soit : } \frac{d\theta}{dt} = k(1 - \theta) p^{\alpha} o_2 \quad (1)$$

Par ailleurs, la variation de potentiel de surface $\Delta\Phi$ combine les effets dus à la disparition des espèces H(a) et à l'apparition de OH(a) $\Delta\Phi_{\text{H}}$ et $\Delta\Phi_{\text{OH}}$ étant les potentiels stables obtenus initialement après traitement hydrogène ou sous flux d'oxygène après l'évolution détaillée ci-dessus :

$$\Delta\Phi = \theta \Delta\Phi_{\text{OH}} + (1 - \theta) \Delta\Phi_{\text{H}}$$

$$\text{soit } \Delta\Phi = \theta (\Delta\Phi_{\text{OH}} - \Delta\Phi_{\text{H}}) + \Delta\Phi_{\text{H}}$$

$$\text{ou encore } \theta = \frac{\Delta\Phi - \Delta\Phi_H}{\Delta\Phi_{OH} - \Delta\Phi_H} \quad (2)$$

La dérivée s'écrit $\frac{d\Delta\Phi}{dt} = (\Delta\Phi_{OH} - \Delta\Phi_H) \frac{d\theta}{dt}$ (3)

En combinant (1), (2) et (3), on obtient l'expression cinétique de la variation de potentiel de surface :

$$\frac{d\Delta\Phi}{dt} = k (\Delta\Phi_{OH} - \Delta\Phi_H) \left(1 - \frac{\Delta\Phi - \Delta\Phi_H}{\Delta\Phi_{OH} - \Delta\Phi_H}\right) p^\alpha O_2$$

soit $\frac{d\Delta\Phi}{dt} = k (\Delta\Phi_{OH} - \Delta\Phi) p^\alpha O_2$

donc $\frac{d\Delta\Phi}{dt} = k_1 \Delta\Phi + k_2$ (4)

avec $k_1 = -k p^\alpha O_2$

et $k_2 = k p^\alpha O_2 \Delta\Phi_{OH}$

L'équation (4) permet de retrouver une cinétique d'ordre 1 pour la réaction, ce qui justifie les hypothèses proposées pour mener ce calcul. De ce résultat, nous pouvons déterminer k et calculer l'énergie d'activation de cette étape : nous obtenons la valeur de 23 kJ/mol ± 5 (Figure 11). Cette valeur est faible mais nous pouvons la comparer à celles obtenues pour d'autres réactions citées dans la littérature concernant l'interaction d'une molécule diatomique avec de l'oxygène adsorbé. Dans le cas de la réaction de CO avec O(a) sur Cu (110)^{43,56-58} qui obéit à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, l'énergie d'activation Ea est de 25 kJ/ mol ; de même CO avec O(a) sur Cu(111)⁴¹ obéit au même mécanisme cinétique avec Ea = 18-20 kJ/ mol. L'ordre de grandeur de notre résultat expérimental est le même.

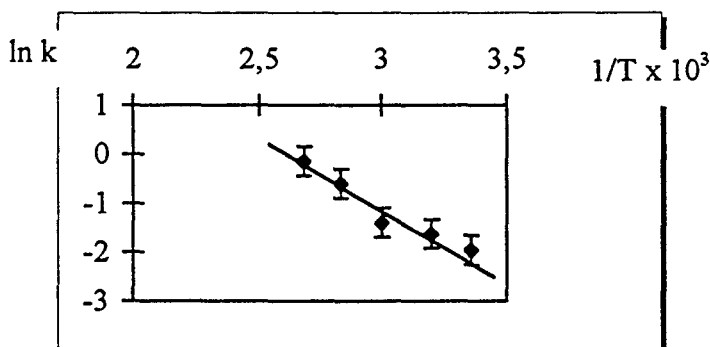


Figure 11 : Calcul de l'énergie d'activation de la réaction $H(a) + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow OH(a)$ sur cuivre métallique.

* Sous hydrogène, nous n'avons pas de formation de nouvelles espèces chargées négativement en surface, puisque nous observons une diminution de la variation de potentiel de surface. Nous attribuons cette évolution à la formation d'eau qui se désorbe puisque nous ne sommes pas sous flux d'eau. Nous « régénérons » aussi les sites H(a) qui pourront à nouveau produire des OH(a) lors de la séquence suivante sous oxygène.



Nous avons déjà montré plus haut que la variation de potentiel de surface est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface, nous avons vérifié ensuite que la cinétique de cette réaction est une cinétique d'Elovich. Dans ce modèle cinétique, l'énergie d'activation de l'adsorption varie avec le recouvrement :

$$E_a = (E_a)_{\theta=0} + \theta \Delta E$$

avec $(E_a)_{\theta=0}$: énergie d'activation pour $\theta = 0$

ΔE : variation d'énergie d'activation entre 2 valeurs extrêmes $\theta = 0$ et $\theta = 1$.

θ représente le taux de recouvrement de la surface en espèces adsorbées (ici OH(a) et H(a)).

L'équation cinétique d'Elovich est la suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = \beta \exp(-\alpha\theta)(1-\theta)$$

dont la forme intégrée est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left[\frac{1}{\alpha\beta} + t \right] + \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha\beta) \text{ ou plus simplement } \theta = K \ln(t + t_0) + K'$$

et pour vérifier la linéarité de cette expression dans le cadre de nos mesures cinétiques, nous traçons la variation de potentiel V en fonction de $\ln(t + t_0)$ avec t_0 convenablement choisi.

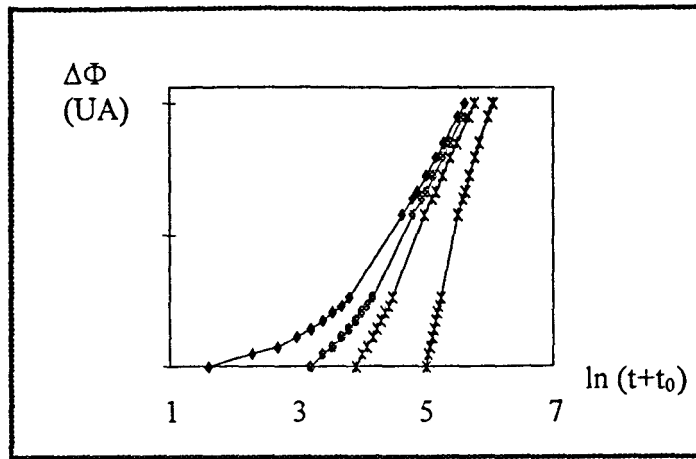


Figure 12 : Vérification de l'hypothèse de la cinétique d'Elovich à température ambiante pour la réaction $\text{OH (a)} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H (a)}$ sur cuivre métallique.

Cette cinétique d'Elovich se rencontre très couramment lors de l'interaction de H₂ avec des surfaces d'oxydes⁶⁰ et se généralise donc suite à nos expériences, à une réaction entre H₂ et une surface de cuivre recouverte de OH(a).

II-4- Conclusion

Nous avons utilisé la méthode de mesure de potentiel de surface comme méthode d'analyse de surface « in situ » pour l'étude de l'adsorption de plusieurs molécules comme H₂O, CH₃OH, O₂ et H₂ qui sont des molécules réactives présentant un intérêt dans le domaine de la catalyse ou de la corrosion du cuivre. Cette méthode nous a permis d'obtenir de nombreuses variations dépendantes de l'état initial de surface du cuivre et de l'ordre des traitements réactifs. Les interprétations des résultats sont complexes car les variations de potentiel de surface représentent un **phénomène macroscopique** de surface et est donc une **moyenne des différentes réactions de la surface**, mais il nous est possible de dégager quelques principaux résultats :

l'adsorption d'eau sur le cuivre métallique, non dissociative, réversible, induit une diminution de potentiel de surface tandis que l'adsorption de méthanol qui est réversible aussi induit une augmentation de potentiel caractéristique de la dissociation de la molécule en groupement méthoxy.

Par analogie avec ces deux molécules qui présentent des variations opposées dites « de référence », il nous est possible de faire une exploitation cinétique de l'adsorption de O₂ et H₂ sur cuivre métallique (cinétique d'ordre 1 ou cinétique d'Elovich) et les valeurs de $\Delta\Phi$ à l'état stationnaire ont permis de discuter les mécanismes réactionnels de surface.

En sens inverse, il nous est possible de reconnaître un état de surface initial du cuivre par des tests simples et peu onéreux de mesures de variations de potentiel de surface sous flux d'eau ou de méthanol, grâce aux nombreuses expériences déjà enregistrées.

C'est donc une méthode facile à mettre en oeuvre que nous allons appliquer dans la suite de notre travail à l'adsorption de molécules soufrées H₂S et SO₂.

II-5- Bibliographie

- 1 J.M.Heras, L.Viscido, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **30**, 281, 1988
- 2 P.A.Thiel, T.E.Madey, *Surface Science Reports*, **7**, 212, 1987
- 3 J.A.Rodriguez, *Langmuir*, **4**, 1006, 1988
- 4 A.Spitzer, A.Ritz, H.Lüth, *Surf. Sci.*, **152/153**, 543, 1985
- 5 C.T.Au, M.W.Roberts, *J.Chimie Physique*, **78**, 921, 1981
- 6 A.Spitzer, H.Lüth, *Surf.Sci.*, **120**, 376, 1982
- 7 A.Spitzer, H.Lüth, *Surf.Sci.*, **160**, 353, 1985
- 8 K.Bange, D.E.Grider, T.E.Madey, J.K.Sass, *Surf.Sci.*, **136**, 38, 1984
- 9 W.D.Clendening, J.A.Rodriguez, J.M.Campbell, C.T.Campbell, *Surf.Sci.*, **216**, 429, 1989
- 10 C.Mariani, K.Horn, *Surf.Sci.*, **126**, 279, 1983
- 11 J.M.Heras, E.V.Albano, M.C.Asensio, *Zeitschrift Physik. Chem. Neue Folge*, **160**, 199, 1988
- 12 J.M.Heras, M.C.Asensio, L.Viscido, *Zeitschrift Physik Chem. Neue Folge*, **140**, 117, 1984
- 13 E.Colbourn, R.A.Hadden, H.D.Vandervell, K.C.Waugh, G.Webb, *J.Catal.*, **130**, 514, 1991

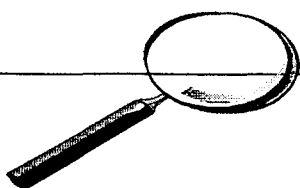
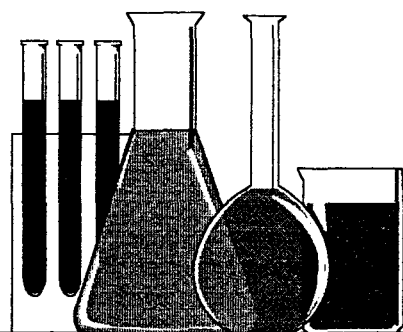
- 14 G.C.Chinchen, M.S.Spencer, K.C.Waugh, D.A.Whan, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1*, **83**, 2193, 1987
- 15 X.Xu, S.M.Vesecky, J.-W.He, D.W.Goodman, *J.Vac.Sci. Technol. A*, **11**, 1930, 1993
- 16 T.H.Ellis, E.J.Kruus, H.Wang, *J.Vac.Sci. Technol. A*, **11**, 2117, 1993
- 17 D.E.Grider, K.Bange, J.K.Sass, G.Paolucci, *Physica Scripta*, T4, 92, 1983
- 18 K.Bange, D.E.Grider, J.K.Sass, *Surf.Sci.*, **126**, 437, 1983
- 19 A.F.Carley, P.R.Davies, M.W.Roberts, N.Shukla, Y.Song, K.K.Thomas, *Appl.Surf.Sci.*, **81**, 265, 1995
- 20 P.Marcus, Deroubaix, *Surf. & Interf. Anal.*, 1992
- 21 W.Kuch, M.Schulze, W.Schnurnberger, K.Bolwin, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, **97**, 356, 1993
- 22 M.B.Hugenschmidt, L.Gamble, C.T.Campbell, *Surf.Sci.*, **302**, 329, 1994 et références citées
- 23 J.M.Heras, L.Viscido, *Appl.Surf.Sci.*, **4**, 238, 1980
- 24 D.E.Grider, K.Bange, J.K.Sass, *J.Electrochem. Soc.*, **130**, 246, 1983
- 25 S.M.Francis, F.M.Leibslle, S.Haq, N.Xiang, M.Bowker, *Surf.Sci.*, **315**, 284, 1994 et références citées
- 26 B.A.Sexton, A.E.Hughes, N.R.Avery, *Surf.Sci.*, **155**, 366, 1985
- 27 S.S.Fu, G.A.Somorjai, *J.Phys.Chem.*, **96**, 4542, 1992
- 28 J.A.Rodriguez, *Surf.Sci.*, **273**, 385, 1992
- 29 C.Barnes, P.Pudney, Q.Guo, M.Bowker, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **86**, 2693, 1990
- 30 I.Wachs, R.J.Madix, *J.Catal.*, **53**, 208, 1978
- 31 D.B.Clarke, D-K.Lee, M.L.Sandoval, A.T.Bell, *J.Catal.*, **150**, 81, 1994
- 32 D.Bianchi, T.Chafik, M.Khalfallah, S.J.Teichner, *Appl.Catal. A : General*, **123**, 89, 1995
- 33 F.P.Netzer, M.G.Ramsey, *Critical Rev. in Solid State and Materials Sci.*, **17**, 397, 1992
- 34 D.E.Ricken, J.Somers, A.W.Robinson, A.M.Bradshaw, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, **89**, 291, 1990
- 35 A.V. de Carvalho, M.C.Asensio, D.P.Woodruff, *Surf.Sci.*, **273**, 381, 1992 et références citées

- 36 U.A.Jayasooriya, C.E.Anson, O.Al-Jowder, G.D'Alfonso, P.L.Stanghellini, R.Rossetti, *Surf.Sci.***294**, 131, 1993 et références citées
- 37 K.Hermann, C.Meyer, *Surf.Sci.*, **269/270**, 326, 1992
- 38 K.Hermann, C.Meyer, *Surf.Sci.*, **277**, 377, 1992
- 39 A.Spitzer, H.Lüth, *Surf.Sci.*, **118**, 121, 1982 et références citées
- 40 A.Spitzer, H.Lüth, *Surf.Sci.*, **118**, 136, 1982 et références citées
- 41 F.H.P.M. Habraken, E.P.Kieffer, G.A.Bootsma, *Surf.Sci.*, **83**, 45, 1979 et références citées
- 42 G.Ertl, *Surf.Sci.*, **7**, 309, 1967
- 43 D.L.Cocke, G.K.Chuah, N.Kruse, J.H.Block, *Appli. Surf.Sci.*, **84**, 153, 1995
- 44 T.M.Hupkens, J.M.Fluit, A.Niehaus, *Surf.Sci.*, **165**, 327, 1986
- 45 O.P.van Pruissen, M.M.M.Dings, O.L.J. Gijzeman, *Surf.Sci.*, **179**, 377, 1987
- 46 C.H.Yoon, D.L.Cocke, *J.Electrochem. Soc.*, **134**, 643, 1987
- 47 C.Benndorf, B.Egert, G.Keller, H.Seidel, F.Thiema, *J.Vac.Sci.& Technol.*, **15**, 1806, 1978
- 48 H.A.Michelsen, C.T.Rettner, D.J.Auerbach, Springer Series in Surface Sciences, Surface Reactions, Ed. R.J.Madix, vol.**34**, p.185, 1994
- 49 X.Jianjun, J.Ping, Z.Kaiming, *J.Phys. : Condens.Matter*, **6**, 7217, 1994
- 50 P.B.Rasmussen, P.M.Holmblad, H.Christoffersen, P.A.Taylor, I.Chorkendorff, *Surf.Sci.*, **287/288**, 79, 1993
- 51 B.S.Gudkov, A.N.Subbotin, V.I.Yakerson, *Kinetics & Catal.*, **34**, 817, 1993
- 52 G.J.Millar, C.H.Rochester, S.Bailey, K.C.Waugh, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1109, 1993
- 53 M.J.Sandoval, A.T.Bell, *J.Catal.*, **144**, 227, 1993
- 54 K.H.Schulz, D.F.Cox, *Surf.Sci.*, **278**, 9, 1992
- 55 Thèse de Doctorat de Louise Duhamel, Université des Sciences & Technologies de Lille, 1987
- 56 K.Hermann, M.Witko, L.G.M.Pettersson, P.Siegbahn, *J.Chem.Phys.*, **99**, 610, 1993
- 57 F.H.P.M. Habraken, G.A.Bootsma, P.Hofmann, S.Hachicha, AM.Bradshaw, *Surf.Sci.*, **88**, 285, 1979
- 58 F.H.P.M. Habraken, G.A.Bootsma, *Surf.Sci.*, **87**, 333, 1979

- 59 G.Ertl, « Molecular Processes on Solid Surfaces », Ed. E.Drauglis, R.D.Gretz, R.I.Jaffe, p.147, 1979
- 60 C.Aharoni, F.C.Tompkins, *Adv.Catal.*, **21**, p.3, 1970

Introduction bibliographique sur les structures des espèces sulfurées adsorbées sur Cu métallique et ses oxydes

chapitre IV



IV- Introduction bibliographique sur les structures des espèces sulfurées adsorbées sur Cu métallique et ses oxydes

IV-1-Introduction

Dans le cadre de l'adsorption de molécules sulfurées telles que H₂S et SO₂ sur substrats cuivre polycristallin, nous avons tenté de trouver des éléments, dans la littérature, pour modéliser les mécanismes réactionnels de surface sur Cu⁰, Cu₂O et CuO. Les renseignements que l'on peut obtenir concernent généralement l'adsorption de H₂S ou SO₂ sur monocristaux, pour lesquels les auteurs étudient les localisations des espèces sur les surfaces et les réarrangements de surface.

IV-2-Exemples de surfaces exposées

** H₂S sur monocristaux de cuivre*

Domange et Oudar¹ ont caractérisé l'adsorption de H₂S sur des surfaces de cuivre métallique par LEED (Low Energy Electron Diffraction), dont la saturation est matérialisée par un palier sur l'isotherme d'adsorption, correspondant à la formation d'une couche complète d'atomes de soufre adsorbé.

Plusieurs expériences réalisées à différentes températures, dans des conditions variables de pression en H₂S, sur des faces d'orientation cristallines différentes leur ont permis de déterminer une valeur à saturation de $(39 \pm 4) \cdot 10^{-9}$ g de soufre fixé par cm² de surface soit $(7,4 \pm 0,7) \cdot 10^{14}$ at.S/ cm², indépendante, dans la limite de l'écart précisé, de l'orientation cristalline initiale du métal. Les faces du cuivre particulièrement étudiées sont celles de grande densité atomique (Figure 1), à savoir : Cu(100) soit $1,53 \cdot 10^{15}$ at.Cu/cm², Cu(110) soit $1,08 \cdot 10^{15}$ at.Cu/cm² et Cu(111) soit $1,77 \cdot 10^{15}$ at.Cu/cm². Dans le cadre de leur traitement par H₂S, on peut décrire l'adsorption en trois étapes successives : 1) une adsorption sur site, 2) un état transitoire et 3) une structure finale. Dans la première étape, les molécules incidentes se dissocient rapidement sur la surface propre très réactive, les premiers ions S²⁻ ainsi formés s'adsorbent donc dans les sites de coordinence maximale de la surface du cuivre. Les ions suivants se placent dans les sites libres compatibles avec une distance minimale d'approche supérieure à 3,61 Å (maille du substrat). Dans la structure finale, on observe une contraction

de la maille qui serait attribuée à la formation de liaisons latérales entre les ions S^{2-} d'une rangée par l'intermédiaire d'atomes de cuivre venus en insertion.

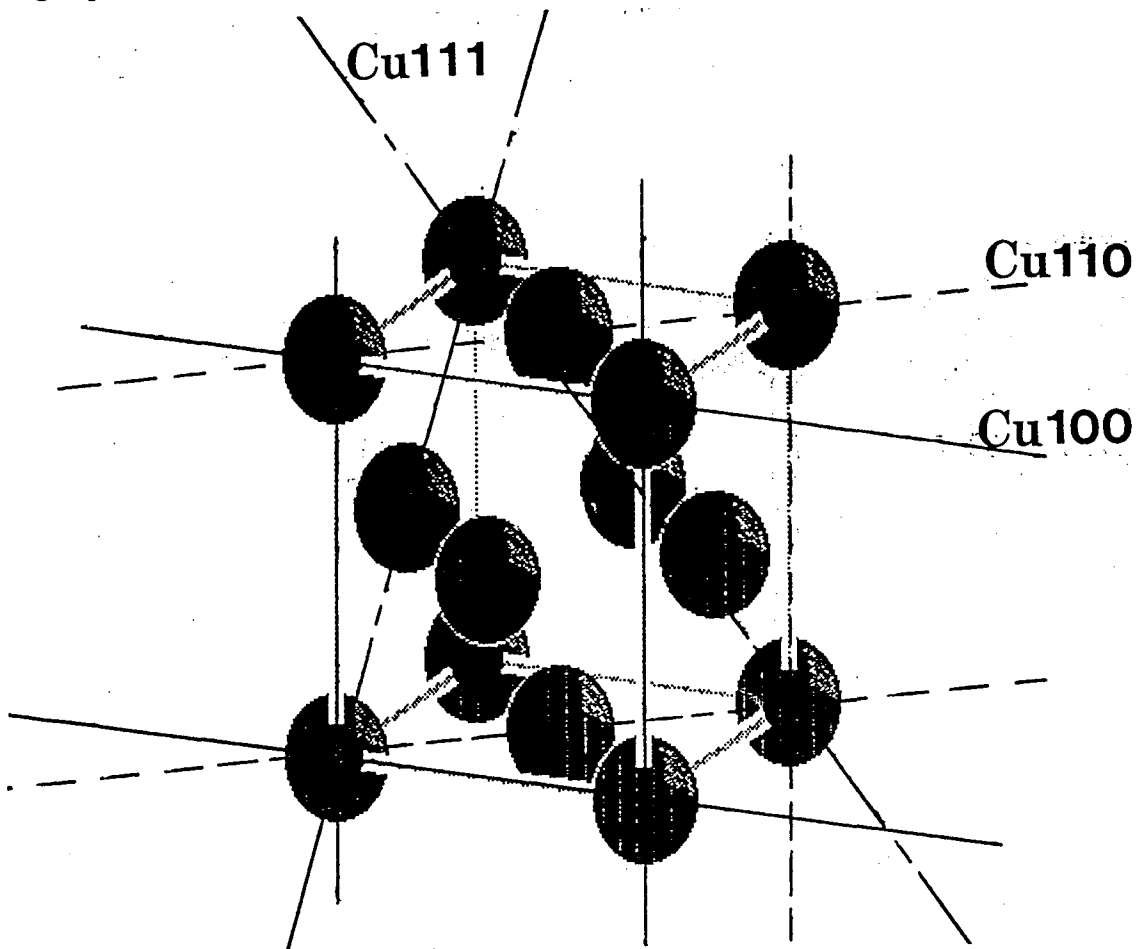


Figure 1 : maille du cuivre, réseau cfc, $a = b = c = 3,61 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, les plans de plus grande densité atomique sont visualisés.

Ainsi pour Cu (100), l'adsorption en site correspond à une localisation des atomes soufre sur des sites quaternaires de la surface à une distance minimale de $5,1 \text{ \AA}$ (N.B. le diamètre de l'ion S^{2-} est de $3,5 \text{ \AA}$ environ). Si l'on poursuit la réaction dans les mêmes conditions, on passe par un état où les atomes ne sont plus tous sur les sites. Enfin, il y a une réorganisation de la couche d'adsorption dont la vitesse semble réglée par la mobilité des atomes constitutifs, à une température donnée. Une fois cet état final atteint, des traitements plus longs à des pressions plus élevées en H_2S ne provoquent plus de changement dans le diagramme de diffraction.

La valeur de $38,5 \cdot 10^{-9} \text{ g de soufre/cm}^2$ soit $7,24 \cdot 10^{14} \text{ at.S/cm}^2$ à saturation correspond à la valeur moyenne indiquée plus haut. A partir de cet état, les auteurs ont proposé que la

monocouche est non seulement constituée d'atomes de soufre mais aussi d'atomes de cuivre venus en insertion dans le réseau bidimensionnel du soufre pour constituer un véritable sulfure de cuivre bidimensionnel adsorbé. La distance la plus courte entre atomes de soufre dans ce sulfure bidimensionnel est 3,72 Å, ce qui est légèrement inférieur à la distance dans le sulfure Cu_2S tridimensionnel 3,94 Å.

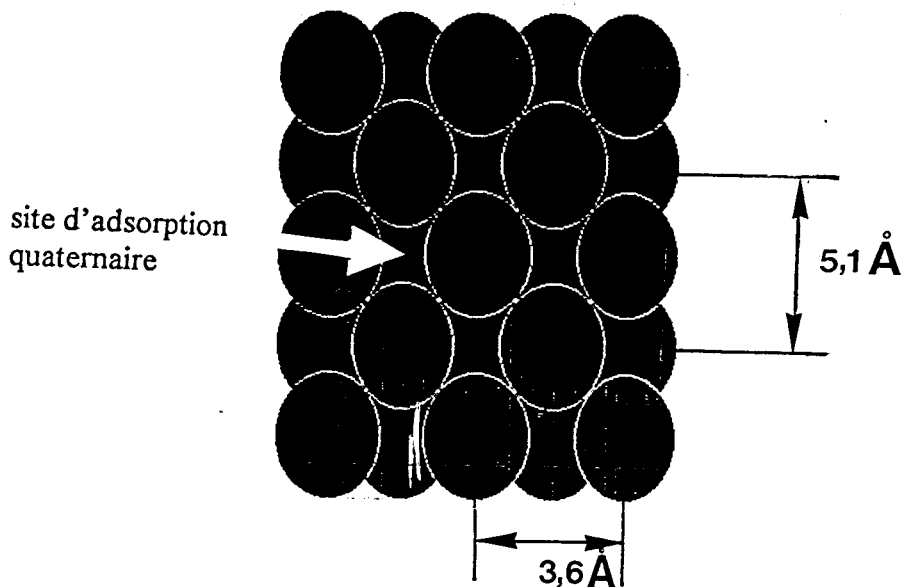


Figure 2: Face Cu(100), modèle compact, 4 mailles.

Pour Cu (110), les trois étapes successives dans l'évolution de la réaction peuvent être dégagées¹ : la distance entre ions S^{2-} évoluent de 5,1 Å à 4,26 Å, puis jusqu'à 3,85 Å. A ce stade, la saturation de la surface est réalisée pour une valeur de $38 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2$ (soit $6,96 \cdot 10^{14} \text{ at.S/cm}^2$). Les auteurs considèrent qu'ils ont obtenu un recouvrement complet en sulfure bidimensionnel. Il correspond en fait, par rapport aux atomes de Cu exposés, à un taux de recouvrement θ de $6,96 \cdot 10^{14} / 1,08 \cdot 10^{15} = 0,64$.

Atrei *et al.*² ont travaillé sur cette même face par LEED et SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et ont conclu que les atomes S adsorbés occupent le même site d'adsorption quel que soit le recouvrement en soufre.

Les calculs montrent que le soufre se trouverait alors dans un site binaire avec une longueur de liaison S-Cu de $2,37 \text{ Å} \pm 0,03$. Cela correspond au schéma suivant : 1 atome soufre lié à 5 atomes cuivre à égale distance, 4 au-dessus et 1 dessous (Figure 3).

Dans le cas de la face Cu(111), les trois étapes sont respectées pour Domange et Oudar¹ jusqu'à un état final de saturation en soufre de $40,4 \cdot 10^{-9}$ g/cm² de surface, soit $7,62 \cdot 10^{14}$ at.S/cm² (taux de recouvrement $\theta = 0,43$). Là encore, les auteurs ont admis que la couche d'adsorption était mixte et pouvait être considérée comme du sulfure de cuivre bidimensionnel.

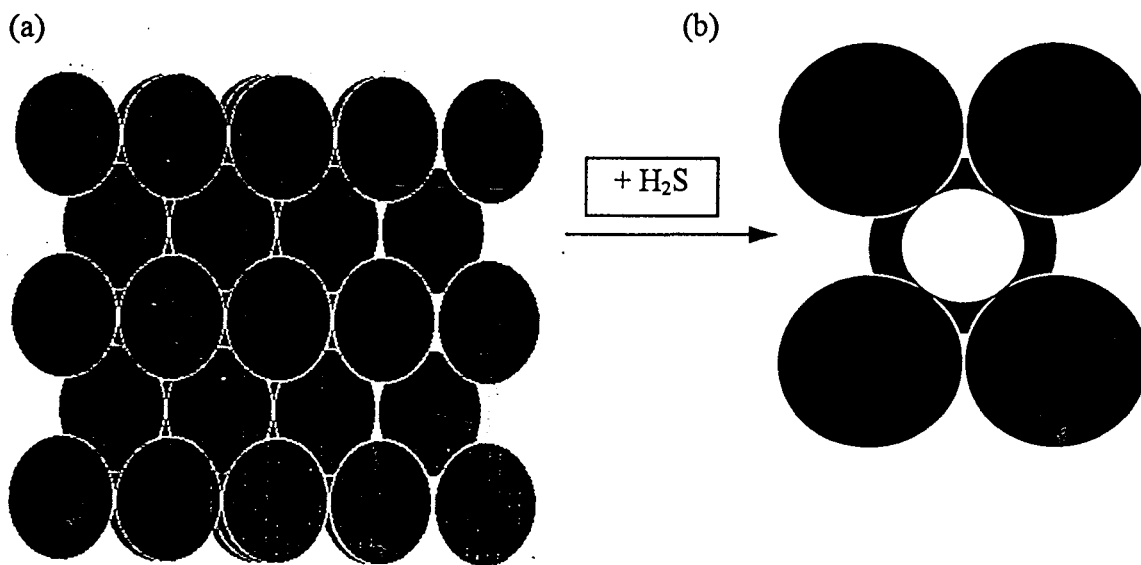


Figure 3 : (a) Face Cu (110), modèle compact, 8 mailles, (b) : Cu(110) traité par H₂S², 1 maille

ronds noirs : Cu, rond blanc : S

Dans cette structure, deux atomes de soufre sur trois se trouvent au-dessus de sites ternaires et le troisième soufre se trouve en dessous, les distances entre les atomes de soufre sont très légèrement inférieures (3,90 Å) aux 3,94 Å du sulfure cuivreux dans le plan (111). Ruan *et al.*³ ont observé par STM (Scanning Tunneling Microscopy) l'évolution de la face (111) avec une exposition croissante à H₂S. A température ambiante, la chimisorption de soufre sur cette face permet la formation de deux phases différentes suivant le taux de saturation. La première phase correspond à 4 atomes Cu par maille et la deuxième (structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19^\circ$) à trois atomes Cu par maille (Figure 4). Deux des atomes S résident dans des positions ternaires du réseau de cuivre et le troisième atome S se trouve dans un site top au-dessus de la dernière couche de Cu.

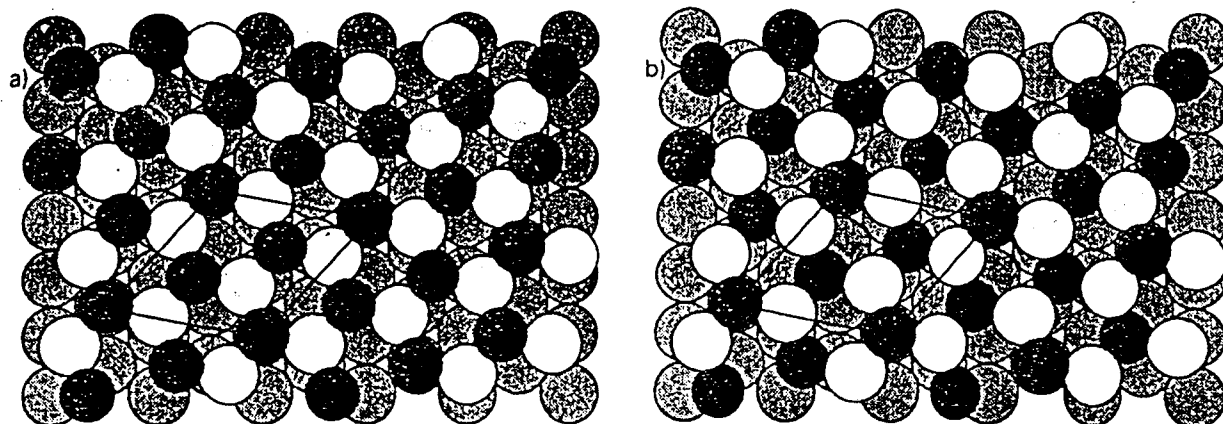


Figure 4: Deux modèles proposés pour la phase structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19^\circ$ de S sur Cu(111)³. Les ronds noirs correspondent aux atomes S, les atomes Cu sont représentés par les ronds gris foncés (substrat) et blancs (couche de surface). (a) et (b) sont des modèles similaires mais dans (b), les atomes S sont à des hauteurs différentes : l'atome S en site top se trouve au-dessus de la couche de Cu de surface tandis que les deux atomes S en position ternaire se trouvent entre les atomes Cu du substrat et ceux de la couche de surface.

** H₂S sur surfaces oxydées*

Cu₂O possède une structure cubique. Les ions oxygènes forment un système cubique simple dans lequel chaque oxygène est entouré d'un tétraèdre d'ions Cu⁺, et chaque atome de cuivre est coordonné à deux atomes oxygène. Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une seule étude⁵ de l'adsorption de H₂S sur monocristal d'oxyde de cuivre I, la face Cu₂O(111). Cette face est non-polaire, c'est à dire que dans la dernière couche, se trouvent à la fois des ions oxygène et des ions cuivre possédant des insaturations de coordination.

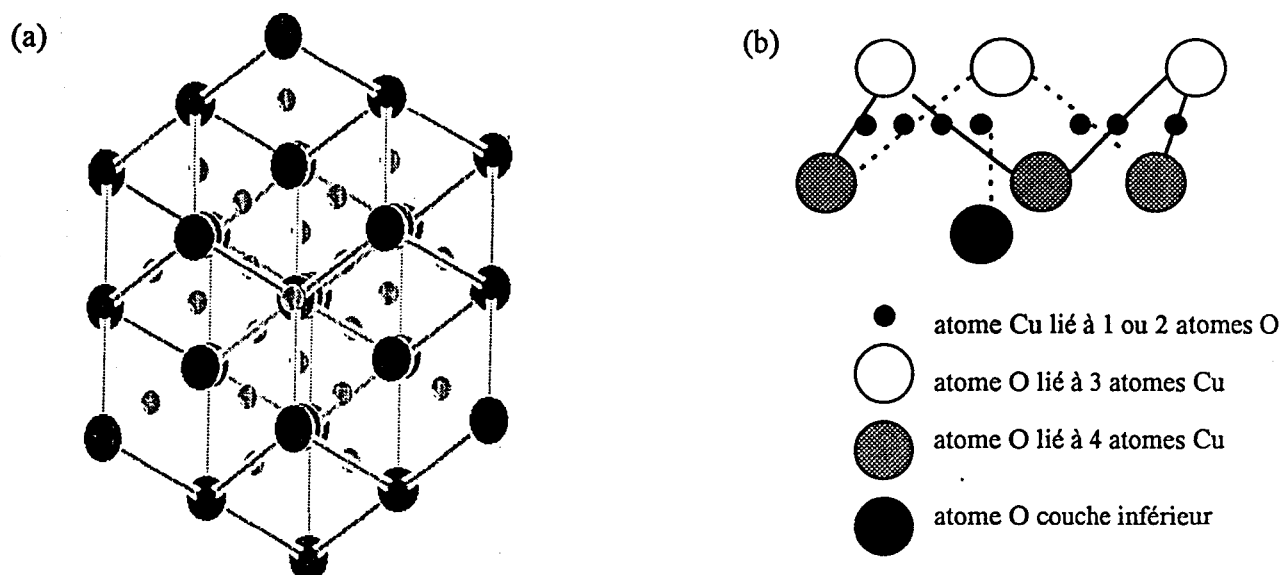


Figure 5 : (a) structure de Cu_2O mettant en évidence le plan (111), réseau cc, $a = b = c = 4,26 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, modèle éclaté, ronds noirs : atomes O, ronds gris : atomes Cu, b) vue de côté, voir légende ci-dessus⁵.

La disponibilité des ions cuivre en dernière couche de ce plan est importante puisque les ions oxygène peuvent servir en tant que centres basiques (Brønsted) pour la déprotonation de H_2S sachant que sur un oxyde, la sulfuration semble procéder par un échange O/S. Par opposition à cette surface, la face $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ ⁶ est une surface polaire garnie exclusivement en ions cuivre (Figure 6) et sa réactivité dans la sulfuration ne doit pas être la même. En effet, l'accès aux ions oxygène par la molécule H_2S est déterminant pour la sulfuration du substrat : ainsi Lin *et al.*⁵ ont montré, à -133°C , qu'à faible recouvrement la molécule se dissocie complètement, qu'à un recouvrement intermédiaire, la molécule ne se dissocie que partiellement en HS^- car le nombre de sites oxygène diminue et, qu'à fort recouvrement, il y a une adsorption principalement moléculaire. Par ailleurs, la déprotonation de H_2S sur les sites oxydes entraîne la formation d'eau et le remplacement de l'oxygène par le soufre.

* SO_2 sur surfaces oxydées

Dans le cas de l'adsorption de SO_2 sur cuivre, nous n'avons trouvé qu'une⁷ seule étude qui met en valeur le mécanisme de l'adsorption de SO_2 sur CuO . A partir de la maille de CuO (Figure 7), sur laquelle on voit nettement la répartition des rangées d'ions cuivre et des rangées d'ions oxygène, Kent *et al.*⁷ ont proposé des mécanismes de formation des espèces sulfates et sulfites correspondant aux observations lors de l'adsorption de SO_2 sur CuO .

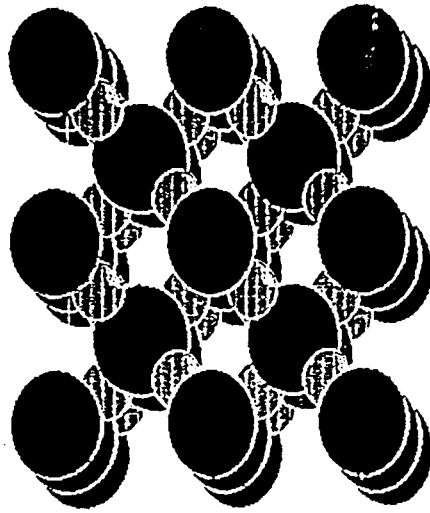


Figure 6 : Cu_2O (100)⁶, modèle compact, ronds noirs : atomes O, ronds gris : atomes Cu.

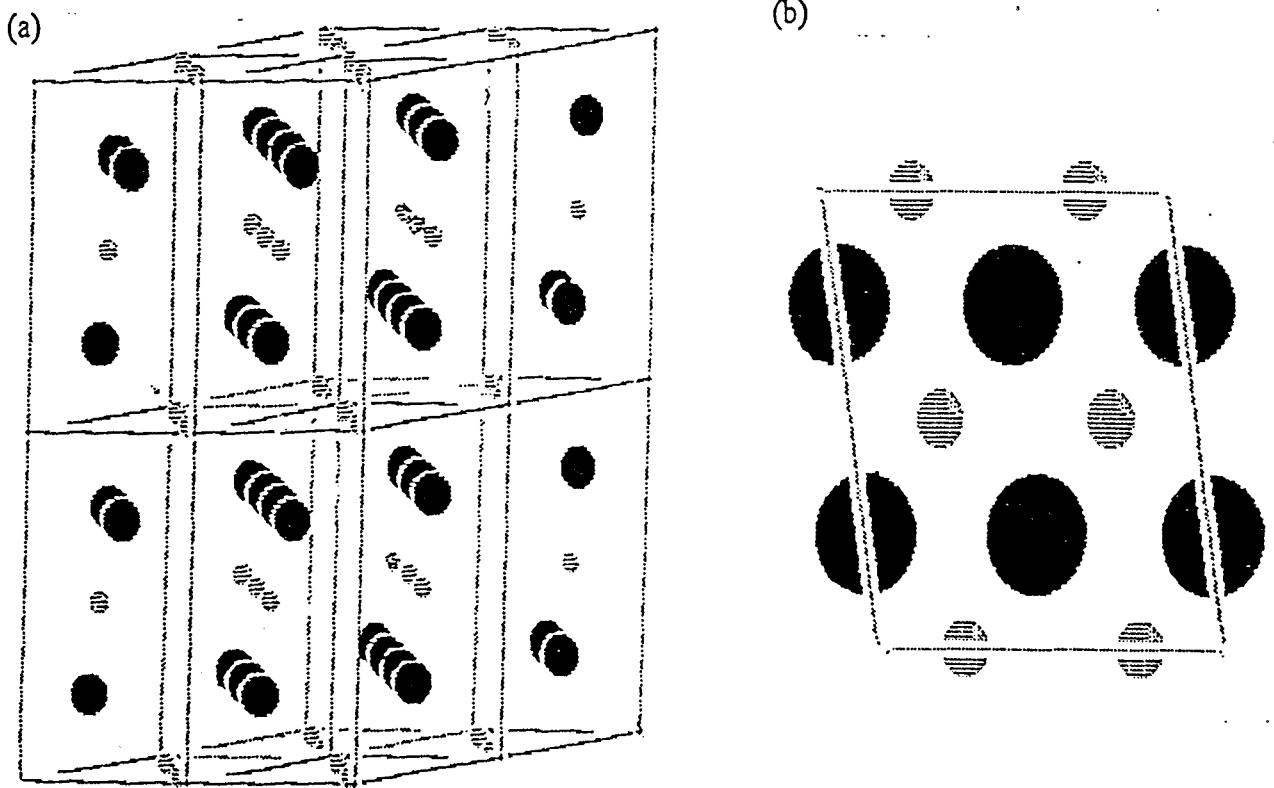


Figure 7 : Maille de CuO , réseau monoclinique, $a = 4,65 \text{ \AA}$, $b = 3,41 \text{ \AA}$, $c = 5,11 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, rangées d'atomes O et Cu, (a) : vue en perspective, (b) : vue en projection (a,c)

Ainsi pour la formation du sulfate de surface (Figure 8), SO_2 réagit avec deux ions oxygène (sous forme hydroxyle dans ce modèle) de la dernière couche, et les deux groupements OH voisins sur lesquels l'adsorption ne s'est pas faite se recombinent pour donner de l'eau, qui se désorbe et la liaison qui se forme avec l'ion cuivre lui change son degré d'oxydation (+II à +I). L'accès à l'ion cuivre voisin (Figure 9) est plus facile à cause du départ des deux groupes OH et sur cet atome l'adsorption de SO_2 permet la formation d'un sulfite, avec départ d'une seule molécule d'eau. La répartition des espèces sulfate et sulfite est donnée par la figure 10.

Ce mécanisme, présent dans la littérature, décrit les résultats de l'adsorption de SO_2 sur CuO , alors que la molécule ne s'est pas dissociée de façon prépondérante. Dans le cas de l'adsorption sur Cu ou sur Cu_2O , nous avons mis en valeur la dissociation de SO_2 et le garnissage de la surface en produits de dissociation O(a) et S(a). Il est plus difficile de représenter les sites qui, a priori vont recevoir plutôt O(a) ou S(a). On peut cependant imaginer que le recouvrement en O(a) présente des similitudes avec les premières étapes d'adsorption d'oxygène sur les faces de cuivre⁸. Besenbacher *et al.*⁸ ont revu récemment la chimisorption d'oxygène sur les surfaces de métaux comme le cuivre et présentent des schémas de répartition de l'oxygène sur les différents types de surface. Il se pourrait que, dans le cadre de la dissociation de SO_2 sur Cu, il y ait ainsi une compétition entre la sulfuration et l'oxydation du substrat.

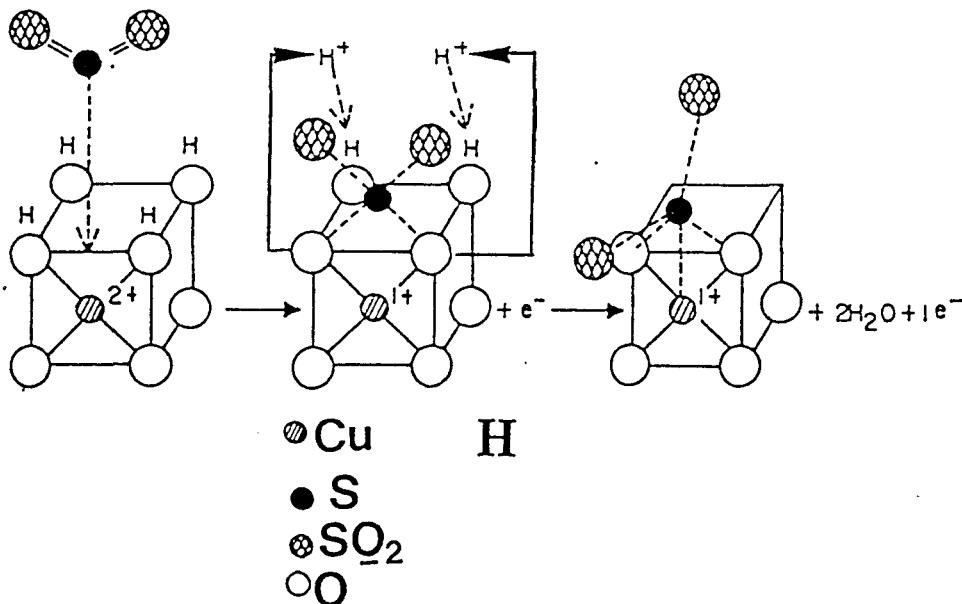


Figure 8 : Mécanisme de formation d'un sulfate adsorbé.

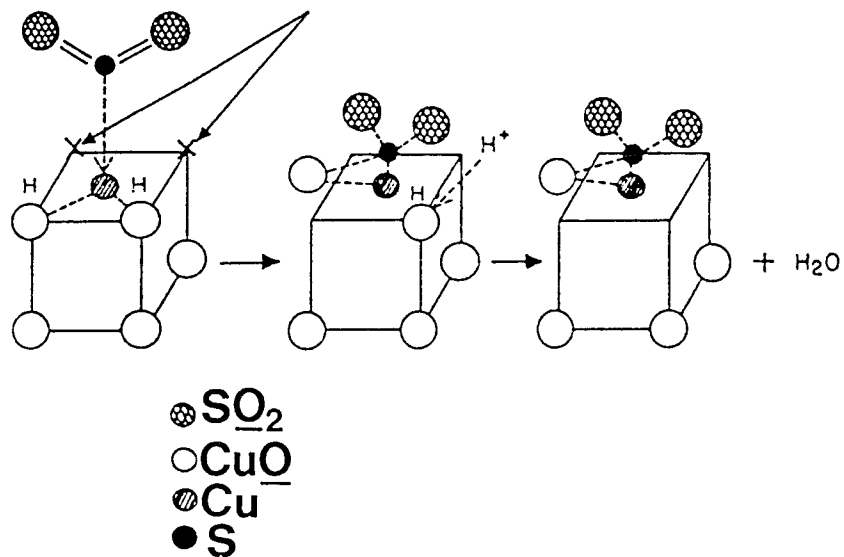
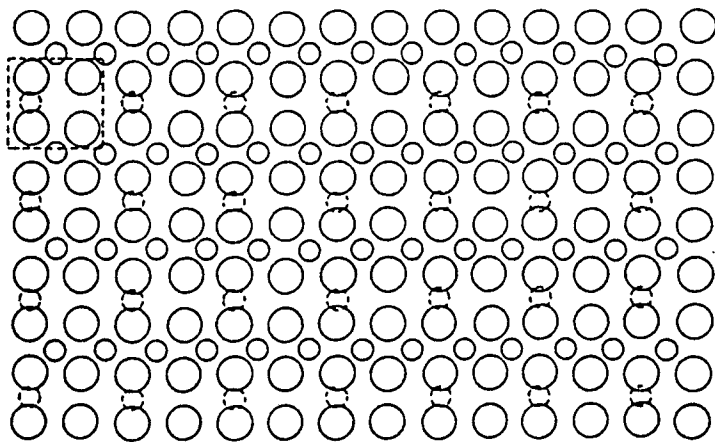


Figure 9 : Mécanisme de formation d'un sulfite de surface sur CuO

(a)



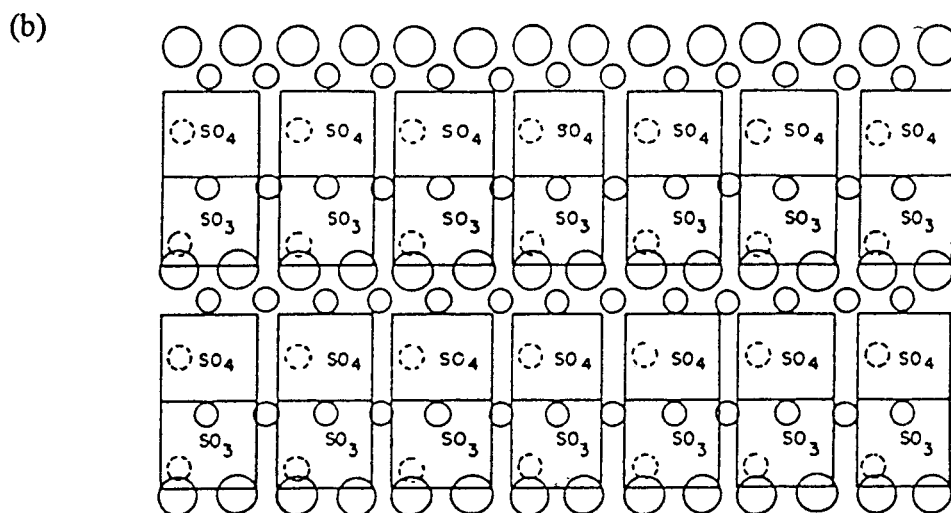


Figure 10: Comparaison des répartitions⁷ des espèces sulfates et sulfites sur la surface de CuO (110) (a) : avant traitement par SO₂ (b) : après traitement.

grands cercles : groupes hydroxyls, petits cercles pleins : atome Cu de surface, petits cercles pointillés : atome Cu appartenant à la monocouche sous la surface.

Conclusion

L'analyse des résultats bibliographiques concernant le mécanisme d'adsorption de H₂S ou SO₂ sur les surfaces monocristallines de Cu, Cu₂O ou CuO permettent de visualiser les sites sur lesquels la molécule peut réagir en se dissociant ou en se recombinant. Nous pouvons remarquer que la réactivité des plans des différentes surfaces dépend de leur nature : présence ou non de sites accessibles, d'espèces oxygène avec ou sans hydroxyles..., ce qui permet de confirmer que le matériau polycristallin présente des caractéristiques moyennes sur plusieurs plans de surface.

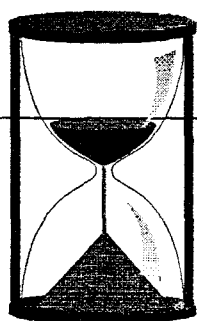
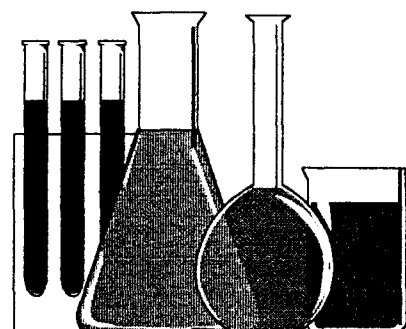
Bien sûr, la notion de défaut de surface n'est pas mise en valeur dans cette présentation des monocristaux, cependant, les défauts dus au polycristal ou au traitements de surface (polissage, décapages, durée des recuits ...) ont un rôle non négligeable lors des réactivités des adsorptions de molécules corrosives dans leurs étapes initiales, mais il est difficile de les modéliser pour comprendre leur importance. De même une hydroxylation peu ou mal contrôlée de la surface des oxydes peut avoir des conséquences importantes sur les mécanismes réactionnels et sur les espèces formées, comme nous le montrerons dans les chapitres suivants.

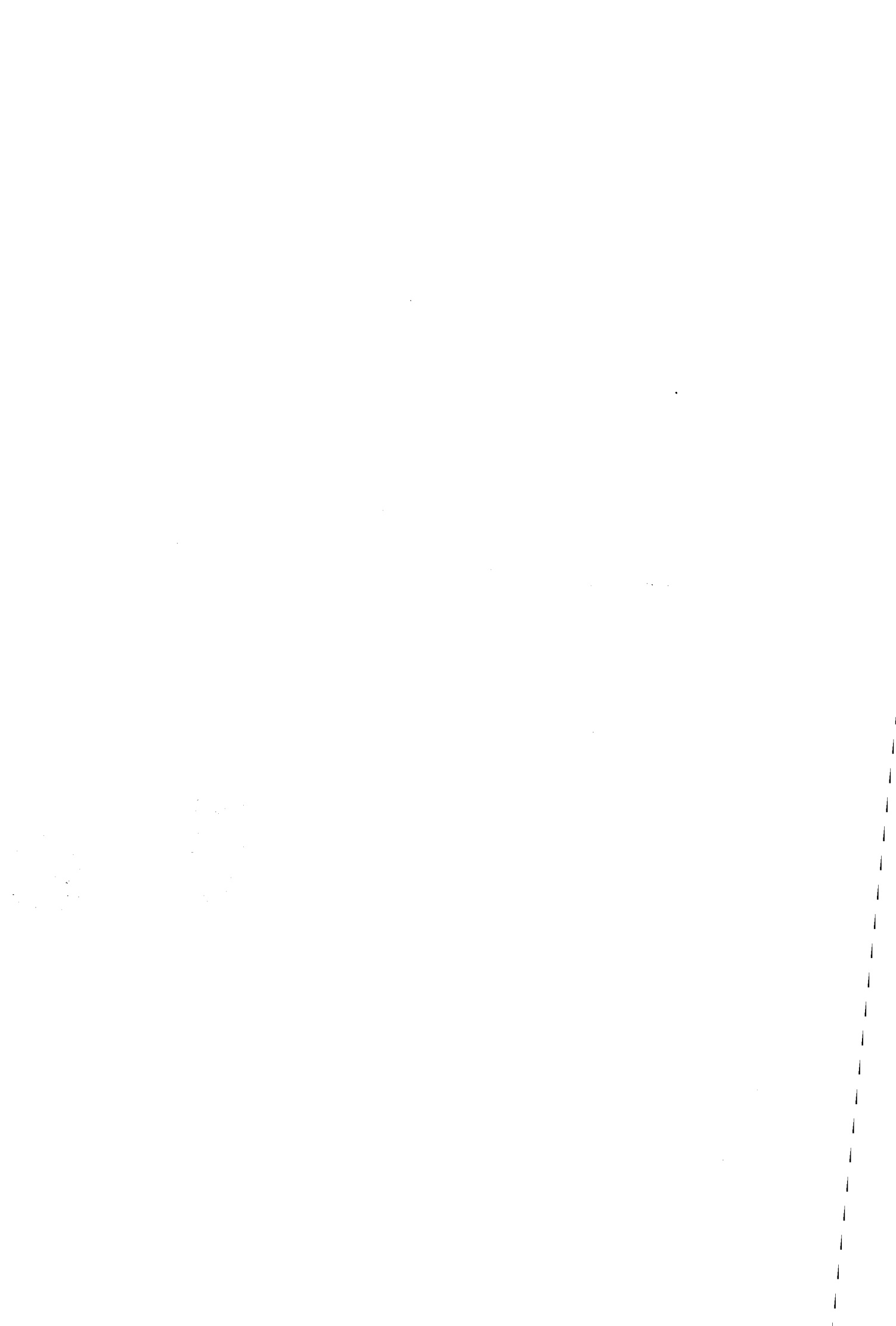
IV-3-Bibliographie

- 1 J.L.Domange, J.Oudar, *Surf.Sci.*, **11**, 124, 1968
- 2 A.A.Trei, A.L.Johnson, D.A.King, *Surf.Sci.*, **254**, 65, 1991
- 3 L.Ruan, I.Stensgaard, F.Besenbacher, E.Laegsgaard, *Ultramicroscopy*, **42-44**, 498, 1992
- 4 J.Oudar, *Catal.Rev.Sci. & Eng.*, **22**, 171, 1980
- 5 J.Lin, J.A.May, S.V.Didzioulis, E.I.Solomon, *J.Am.Chem.Soc.*, **114**, 4718, 1992
- 6 K.H.Schulz, D.F.Cox, *Surf.Sci.*, **278**, 9, 1992
- 7 S.A.Kent, J.R.Katzer, W.H.Manogue, *Ind.Eng.Chem., Fundam.*, **16**, 443, 1977
- 8 F.Besenbacher, J.K.Nørskov, *Progress in Surf.Sci.*, **44**, 5, 1993

Evolution en présence de H_2S

chapitre V





V- Evolution en présence de H₂S

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de l'interaction de H₂S avec les différentes surfaces de cuivre. La molécule H₂S est surtout considérée comme une molécule corrosive et la bibliographie de ce chapitre présente les résultats sur substrats polycristallins ou sur monocristaux de cuivre. Mais H₂S est aussi un poison des catalyseurs à base de métaux nobles et de cuivre. Oudar¹⁻⁴ et Bartholomew⁵ ont déjà présentés des revues sur l'adsorption du soufre et l'empoisonnement des catalyseurs métalliques à partir de compilations d'un certain nombre de données fondamentales concernant les modifications des propriétés de surface induites par l'adsorption du soufre sur différents métaux. **Le but premier de notre présent travail porte sur une meilleure description de la réactivité des surfaces de cuivre à l'état métallique ou oxydées de façon contrôlée, éventuellement modifiées par interactions préalables avec d'autres molécules et contaminants atmosphériques. Il doit apporter des éléments complémentaires aux données déjà acquises.**

V-1- Introduction

Dans le cas de l'adsorption de H₂S ou de la corrosion par H₂S des composés au cuivre, plusieurs études ont déjà été menées depuis un demi-siècle pour essayer de réduire les incertitudes concernant les espèces dont l'influence est prépondérante et pour comprendre les mécanismes impliqués dans les processus de sulfuration. Graedel *et al.*⁶⁻⁷ ont étudié la sulfuration atmosphérique sur cuivre polycristallin ou monocristaux sous fort ou faible taux d'humidité relative. Ils ont conclu que la formation du sulfure de cuivre Cu₂S était notablement augmentée grâce à la présence d'un film d'oxyde hydraté de ~ 2 nm sur la surface. Sharma⁸ a étudié aussi, du point de vue de la cinétique, l'influence de l'humidité relative en faisant varier son taux lors d'adsorption de H₂S sur le cuivre et ses oxydes. Par comparaison avec des expériences en atmosphère de H₂S sèche, il a conclu que, dans ses conditions expérimentales, Cu₂O protégeait le cuivre contre une progression de l'oxydation et contre la sulfuration. Mais ces films d'oxydes protecteurs ont une efficacité qui s'amenuise sous des forts taux d'humidité et en présence de H₂S. Les conclusions rejoignent donc celles de Graedel^{6,7}.

D'autres auteurs ont étudié l'adsorption de H₂S sur surfaces de cuivre monocristallines. La face Cu(111) a trouvé un certain succès dans la littérature car c'est une surface de référence pour la modélisation cinétique des catalyseurs de grande aire spécifiques du type Cu/ ZnO. Campbell *et al.*^{9,10} ont cherché à caractériser l'adsorption de H₂S de -153°C jusqu'à la



température ambiante sur Cu(111), Hinch *et al.*¹¹ ont étudié la diffusion d'espèces sulfurées à 550°C sur cette même face. C'est encore sur Cu(111) que l'adsorption à température ambiante a été suivie par STM par Ruan *et al.*¹². Ils ont proposé des aspects dynamiques de la formation des structures de phases, depuis une adsorption de quelques Langmuir (L) jusqu'à la saturation de la surface pour 600 L : à cette exposition la structure de surface est parfaitement caractérisée.

Des résultats sur les autres plans du cuivre ont également été publiés : Atrei *et al.*¹³ ont suivi l'adsorption de H₂S sur Cu(110) par SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure) dans le but d'identifier la structure locale du soufre sur la surface. Ce que nous retiendrons particulièrement, c'est que pour une exposition faible de 20 L, ils ont observé une structure de saturation de la surface par LEED (Low Electron Energy Diffraction). Dans cette structure de surface, chaque atome S est lié à 5 atomes de cuivre situés à la même distance ($2,37 \pm 0,03$ Å). Leung *et al.*¹⁴ ont travaillé sur Cu(100) par EELS (Electron Energy Loss Spectrometry), la saturation de surface se produit aussi pour une valeur faible d'exposition, 40 L, ce qui montre, la grande réactivité relative des substrats cuivre métallique, même si les comparaisons entre expositions doivent être menées avec la plus grande précaution puisqu'elles dépendent du dispositif expérimental. Leung¹⁴ mentionne aussi l'observation d'espèces sulfhydryles SH de surface à -173 °C, espèces qui se lient faiblement à la surface et peuvent se réarranger à plus haute température, notamment dès -143°C pour former S(a) et H(a). Ce point est important quant à la dynamique de formation de la couche de sulfure car il est difficile de mettre en évidence les espèces SH de surface, du moins par les spectroscopies utilisées sous vide. Pour conclure sur l'étude de l'adsorption de H₂S sur les faces de cuivre les plus denses Domange *et al.*⁴ ont étudié par LEED les faces Cu(100), Cu(111) et Cu(110) pour lesquelles ils ont observé à saturation (voir chapitre IV), à température ambiante, des structures mixtes de cuivre et de soufre qu'ils appellent « sulfure de cuivre bidimensionnel ». L'état de saturation de la surface (ou couche complète d'atomes de soufre adsorbés) a été matérialisé par un palier dans l'isotherme du taux de recouvrement tracé en fonction de $\log p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ et la structure de surface n'évolue plus au-delà d'une certaine exposition à H₂S.

Concernant les surfaces de cuivre oxydé, Moroney *et al.*¹⁵ ont voulu connaître les échanges entre le soufre et l'oxygène en adsorbant H₂S sur le monocristal modifié par une chimisorption d'oxygène : Cu(111)-O. Ils ont observé que la présence d'oxygène induisait un chemin réactionnel favorable à l'échange de surface entre le soufre et l'oxygène.

Lin *et al.*¹⁶ ont aussi fait réagir la face Cu₂O(111) et ont observé à température ambiante des sulfures de cuivre et selon eux, la force de liaison de ces espèces de surface est suffisante pour expliquer l'empoisonnement des catalyseurs Cu /ZnO.

Dans ce chapitre, nous avons porté particulièrement notre attention sur les premières étapes de l'adsorption de H₂S sur cuivre polycristallin. Les paramètres de l'étude sont la nature du substrat, cuivre métallique et oxydes de cuivre dont les préparations de surface sont présentées en chapitre II, la température de l'adsorption ou des recuits de surfaces déjà sulfurées, et l'addition de réactifs sur la couche de sulfures.

V- 2- Résultats obtenus par SPX-SIR

* Cu⁰ et Cu₂O

❖ analyse SPX à température ambiante

Durant l'adsorption de H₂S, les espèces observées sont similaires pour Cu⁰ et Cu₂O ce qui justifie une présentation groupée des résultats. Les figures 1 et 2 montrent l'évolution du photopic S 2p en fonction des expositions croissantes à H₂S dans le cas de Cu⁰ et de Cu₂O préparés in situ. Dans les deux cas, on observe un pic qui peut être assigné à l'espèce sulfure (tableau 1 : E₁ = 161,9 ± 0,3 eV) indiquant que la molécule H₂S est dissociée sur la surface dans les conditions de l'adsorption.

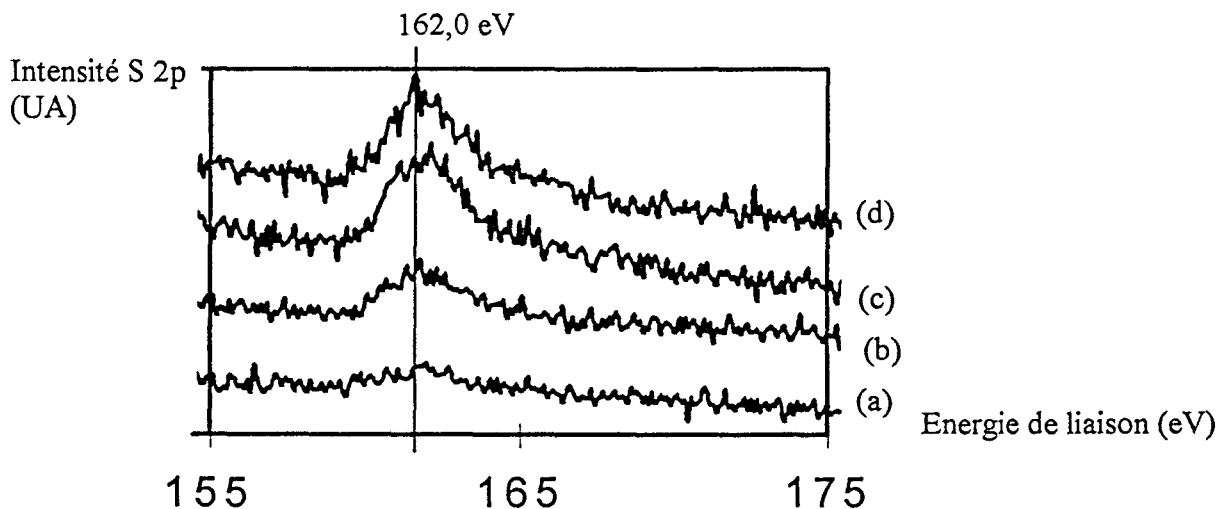


Figure 1 : Evolution du photopic S 2p avec les adsorptions de H₂S sur Cu⁰ à température ambiante (a) : D.I. Ar⁺, (b) : 3 L, (c) : 480 L, (d) : 2000 L

Intensité S 2p (U.A.)

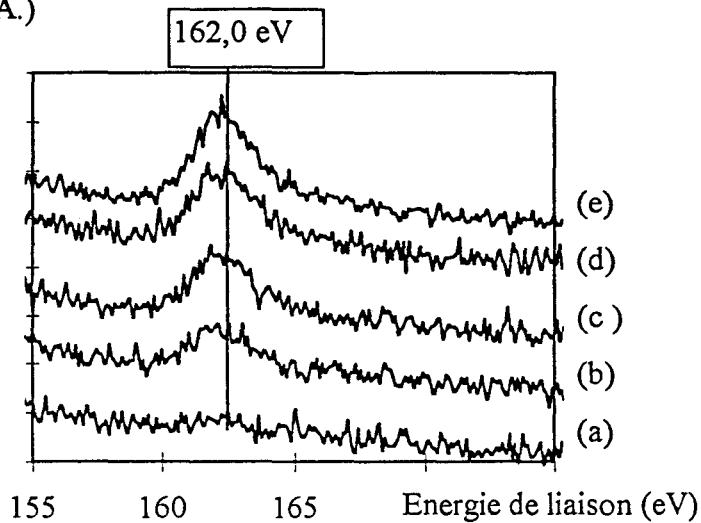


Figure 2 : Evolution du photopic S 2p sur Cu₂O avec les adsorptions à température ambiante de H₂S : (a) : 25 L, (b) : 180 L, (c) : 400 L, (d) : 480 L, (e) : 790 L.

La résolution du photopic ne permet pas d'exclure la présence de l'espèce HS⁻ pointée à 163,5 eV d'après le tableau 1, sachant que le photopic regroupe le doublet S 2p_{1/2-3/2}, ce qui rend difficile l'évaluation des éventuels épaulements au niveau des énergies de liaison. A partir des intégrations des photopics S 2p et des expositions en Langmuir, les isothermes d'adsorption, correspondant à des séquences successives d'exposition de la surface à la molécule corrosive, peuvent être tracés. La figure 3 présente les isothermes obtenus à température ambiante dans le cas de Cu⁰ et Cu₂O, et nous avons mis en évidence la différence de pentes initiales en ne portant sur le graphe que les points correspondants aux faibles adsorptions.

Les valeurs des pentes sont proportionnelles aux affinités initiales de surfaces ou encore aux coefficients de collage de H₂S sur les surfaces non encore perturbées. La valeur relevée dans le cas de Cu⁰ est nettement supérieure d'un facteur 10 environ (tableau 2) à celle de Cu₂O, ce qui indiquerait une plus grande réactivité du substrat métallique par rapport à l'oxyde Cu₂O. Les isothermes permettent aussi de relever les intensités du photopic S 2p correspondant au niveau de saturation de la surface en soufre de type sulfure. Le tableau 2 récapitule toutes les valeurs obtenues pour les différents substrats testés en présence de H₂S. La comparaison entre Cu₂O et Cu⁰ est nette : la valeur pour l'oxyde est environ deux fois supérieure à celle du cuivre métallique.

Intensité de S 2p (cps.eV)

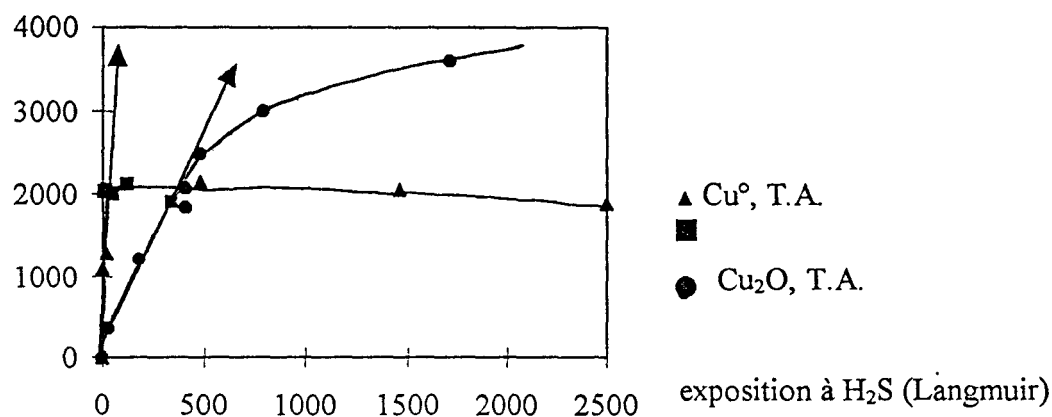


Figure 3 : Isotherme d'adsorption pour Cu° et Cu₂O à température ambiante : intensités du photopic S 2p en fonction de l'exposition à H₂S. Comparaison des pentes initiales : Cu° : 100 et Cu₂O : 10.

Au niveau des autres spectres enregistrés lors de l'adsorption, on peut relever l'absence d'évolution particulière des raies Auger CuL₂₃M₄₅M₄₅ et du photopic Cu 2p_{3/2}, ce qui indique que la perturbation induite par l'adsorption de H₂S n'a pas provoqué de changement des couches de surface en Cu₂S de manière détectable par SPX. Dans le cas de l'oxyde de cuivre Cu₂O, l'intensité du pic O 1s diminue avec les séquences d'adsorption.

❖ analyse SPX à 400°C

Dans le cas de Cu° comme de Cu₂O, l'adsorption de H₂S menée dans les mêmes conditions expérimentales ne semble pas se comporter différemment avec la température : la nature de l'espèce adsorbée est la même, il s'agit d'une espèce de type sulfure S(a) à 161,7 eV dont le niveau de saturation oscille autour de valeurs d'intensités de S 2p très comparables.

❖ analyse SIR

L'analyse SIR a aussi été utilisée pour connaître l'évolution de la dernière couche de surface après la préparation des substrats et après traitement par H₂S. Dans le cas de Cu° et Cu₂O, on détecte deux éléments chimiques : Cu à un pic de masse E/E₀ = 0,8 et O à E/E₀ = 0,45. Dans le cas de Cu°, le pic de rétrodiffusion dû à l'oxygène est assez large et de faible intensité mais cet oxygène correspond à une contamination détectée par SPX à E₁ = 531,2 eV

après décapage aux ions argon. Pour mémoire nous rappellerons que l'énergie de liaison d'un oxygène de réseau dans Cu₂O a une énergie de liaison de 530,5 eV, valeur inférieure à celle déterminée précédemment. Cette contamination de l'échantillon n'évolue pas en intensité avec le temps de traitement sous hélium, qui induit une certaine érosion de la dernière couche analysée. Cela signifie que cet oxygène est réparti dans le matériau et ne correspond pas à un enrichissement superficiel particulier. Nous avons retrouvé, pour chaque nouvel échantillon traité dans le spectromètre, une faible contamination en oxygène dont la quantité apparaît reproductible. Seuls des cycles nombreux de décapages aux ions argon et de recuits auraient pu nous permettre de supprimer sa présence. Aussi, nous avons fait un compromis entre le temps alloué au traitement de l'échantillon et la notion d'état métallique polycristallin reproductible et considéré comme « propre ». Des traces d'argon implanté dans le matériau ont été décelées par analyse SIR, ce qui nous a conduit à mener systématiquement un recuit après le décapage aux ions argon du matériau.

Après adsorption de H₂S sur les substrats métalliques et oxydés, on détecte bien entendu la présence du soufre à $E/E_0 = 0,70$. Il a alors été intéressant de suivre l'évolution de l'intensité du soufre avec le temps d'érosion sous flux He⁺ : dans le cas du cuivre métallique, l'intensité du signal relatif au soufre diminue lentement et dans le cas de Cu₂O, la quantité d'oxygène augmente lorsque celle de soufre diminue (Figure 4). Cela correspond à la reconstruction de la phase Cu₂O sur la dernière couche de surface, perturbée par la présence de H₂S lors de l'adsorption. Cette évolution de la concentration de surface du soufre, après quelques minutes de traitement aux ions hélium lors de l'analyse SIR, indique que pour les deux substrats cités, la sulfuration n'affecte que les toutes dernières couches atomiques du matériau. Ce résultat confirme l'observation par SPX, qui nous montrait que la masse du matériau n'était pas perturbée par la sulfuration, dans nos conditions de travail.

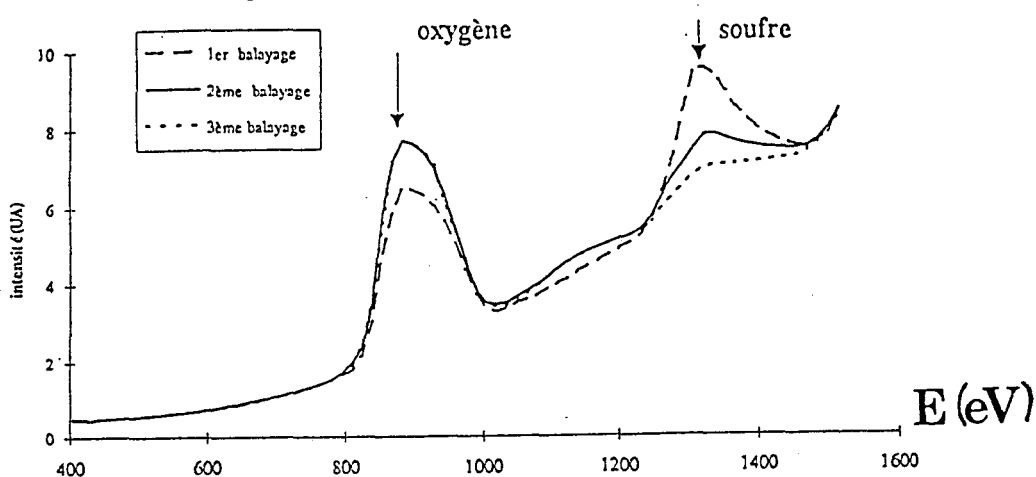


Figure 4 : Evolutions ISS du soufre et de l'oxygène sur Cu₂O avec érosion de He⁺.

* CuO

Le cas de l'oxyde CuO est développé à part car les résultats d'adsorption présentent quelques différences. La figure 5 B montre l'évolution du photopic S 2p lors des expositions croissantes en H₂S à température ambiante. On voit nettement sur l'ensemble des spectres lissés la présence de deux espèces de surface ; l'une est prédominante pour les faibles valeurs d'exposition située à 168,6 eV, l'autre est située à 161,7 eV, son intensité augmente avec les fortes expositions. D'après le tableau 1, on peut attribuer l'espèce à 168,6 eV à une espèce type sulfate que l'on notera toujours SO_x sans faire intervenir la charge de cette espèce, l'autre étant le sulfure déjà détecté sur les autres états de surface. Le tracé de l'isotherme à température ambiante montre qu'il est similaire à celui obtenu pour Cu₂O, l'aire du photopic S 2p étant prise dans sa totalité.

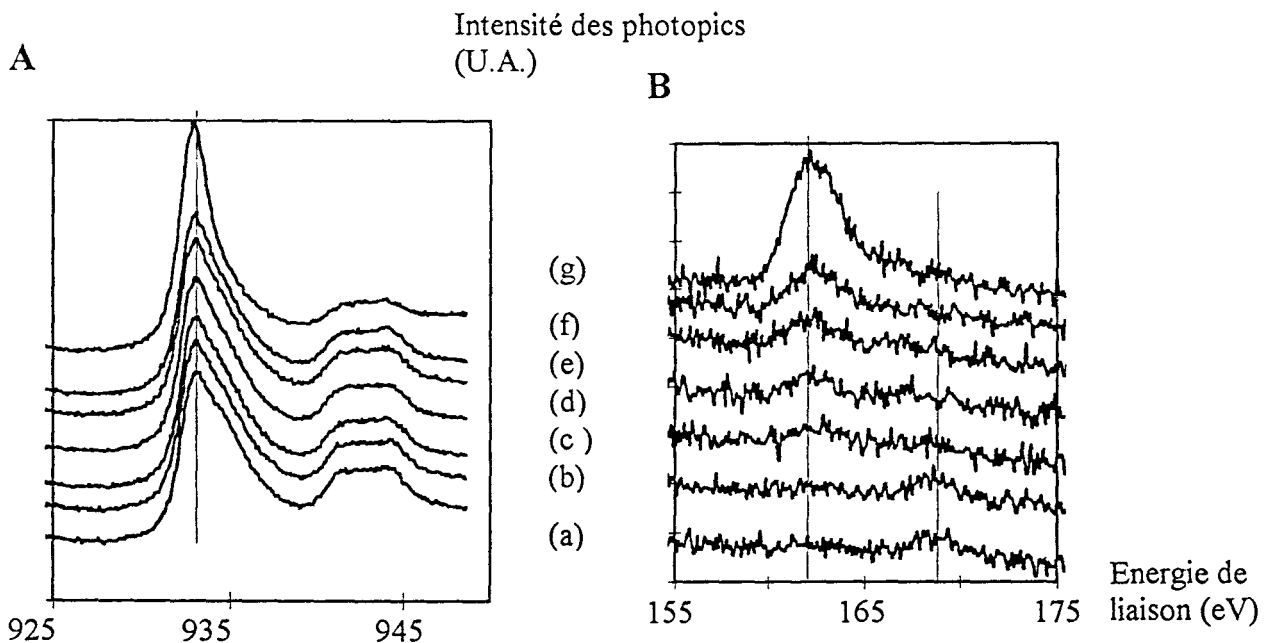


Figure 5 : Evolution des photopics Cu 2p_{3/2} (A) et S 2p (B) sur CuO avec l'adsorption de H₂S à température ambiante, (a) : 41 L, (b) : 100 L, (c) : 200 L, (d) : 360 L, (e) : 840 L, (f) 2900 L, (h) : 8700 L.

La pente initiale de la courbe (tableau 2) est légèrement plus forte que dans le cas de Cu₂O mais reste du même ordre de grandeur et le niveau de saturation élevé de la surface est identique. Dans le cas de CuO, on a des renseignements supplémentaires du point de vue spectroscopique en suivant l'évolution du satellite du pic Cu 2p (Figure 5 A). Les figures 6 et 7 montrent l'évolution du rapport du pic satellite (I_{SAT}) sur le pic principal (I_{PP}). Nous avons préféré suivre l'évolution de ce rapport plutôt que de le convertir en pourcentage d'ions Cu²⁺

de surface. En effet la valeur de 0,55 connue comme correspondant à un échantillon bien défini de CuO n'est pas transposable à toute espèce Cu²⁺ dans un environnement différent de celui du CuO ; en particulier, la structure satellite du CuSO₄ et son intensité relative par rapport à CuO sont sensiblement différentes de celles observées sur CuO. Un test de réactivité de la surface de CuO, préparée in situ, a été mené pour contrôler une éventuelle réduction à température ambiante lors d'un séjour sous UHV (Figure 6).

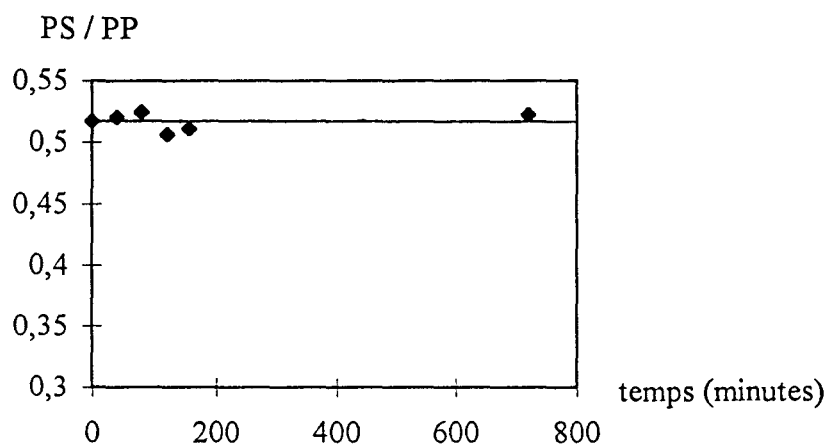


Figure 6 : Evolution du rapport pic satellite (PS) sur pic principal (PP) de Cu 2p_{3/2} en fonction du temps passé sous UHV(10⁻⁹ torr).

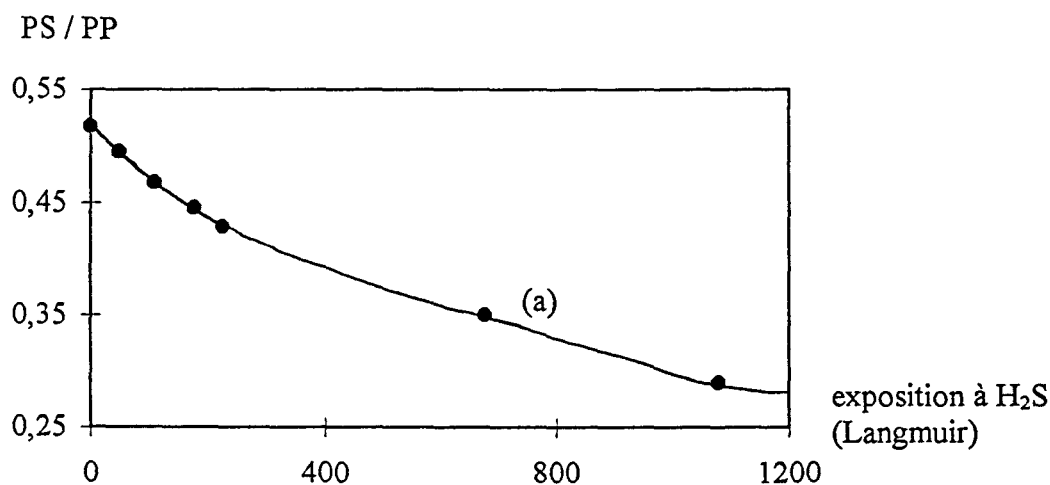


Figure 7 : Evolution du rapport pic satellite (PS) sur pic principal (PP) de Cu 2p_{3/2} en fonction de l'exposition à H₂S.(a) valeur moyenne prise entre deux spectres pris après adsorption de H₂S, avec un intervalle de 12 h, l'échantillon restant localisé sous vide dans le spectromètre.

Composés et états de surface	E _i (eV)	E _i (eV)	E _i (eV)	E _c (eV)	Références
	Cu 2p _{3/2}	O 1s	S 2p	Cu LMM	
Cu	932,8	-	-	918,5	15
Cu	932,7	-	-	918,6	16
Cu	932,6	-	-	918,8	17
Cu ₂ O	932,8	530,5	-	916,5	15
Cu ₂ O	932,5	530,1	-	917,2	18
Cu ₂ O	932,5	530,4	-	916,5	16
Cu ₂ O ^a	932,2	530,0	-		19
Cu ₂ O ^b	932,2	530,4	-		19
CuO	933,5	529,7	-	917,7	15
CuO	933,8	529,6	-	918,0	17
CuO	933,6	529,6	-	917,8	16
H ₂ S(a)/Cu ^o	933,0	-	161,8	918,5	15
H ₂ S(a)/Cu ₂ O	933,0	530,6	162,1	918,5	15
H ₂ S(a)/CuO	933,3	529,8	161,8	917,8	15
			et 168,6		
Cu ₂ S	932,6	-	161,8	918,0	17
Cu ₂ S	932,9	-	161,9	916,7	16
CuS	932,5	-	162,5	918,1	17
Cu + S(a)	932,8	-	161,6	918,5	16
Cu _{1,87} S	932,4	-	161,4	917,6	21
CuFeS ₂	932,3	-	161,3	917,8	21
H ₂ S(a)			164,0		20
HS ⁻			163,5		20
CuSO ₄	935,2	531,9	168,8	915,9	17

^a dans une ferrite de zinc et cuivre traitée par H₂O

^b dans une ferrite de zinc et cuivre traitée par H₂

Tableau 1 : Comparaison entre les données SPX d'échantillons de référence et de différents états de surface obtenus dans ce travail.

On peut dire qu'il n'y a pas d'évolution après un séjour d'une douzaine d'heures dans le spectromètre. Par opposition, la figure 7 indique la réduction des Cu²⁺ de surface en Cu⁺ avec les traitements croissants en H₂S. Cette réduction s'accroît avec le temps (12 heures sous vide) une fois que le soufre est adsorbé sur la surface.

	niveaux de saturation (U.A.)	pentés initiales des isothermes (U.A.)	exposition minimale (L) nécessaire pour observer un signal SPX
H ₂ S sur Cu° T.A. 673 K	~2 100 identique	~100 identique	~3 ~7
H ₂ S sur Cu ₂ O T.A. 673 K	~5 000 identique	~10 identique	~180 identique
H ₂ S sur CuO T.A.	~5 000	~20	<600

Tableau 2 : récapitulatif des niveaux de saturation (aires de photopics S 2p) et des pentés initiales des isothermes d'adsorption.

* *contrôle de la diffusion du soufre dans les couches de surface*

Pour connaître les profils de concentration en espèce sulfure d'après le photopic S 2p, l'évolution de son intensité a été étudiée en fonction des temps de décapage croissants par les ions Ar⁺, dont la masse supérieure à celle des ions hélium induit un pouvoir de décapage plus important. L'échantillon est sulfuré avec une exposition correspondant au niveau de saturation, d'après les isothermes d'adsorption, et il est ensuite décapé in situ par séquences entrecoupées d'analyses SPX. La figure 8 présente les résultats obtenus pour les trois principaux substrats. Après 100 secondes environ de décapage, le niveau S 2p a nettement diminué en intensité, jusqu'à une disparition du signal, dans les limites de détection de l'appareil. Dans le cas des oxydes Cu₂O et CuO, l'évolution est similaire et moins rapide que dans le cas du cuivre métallique. Un étalonnage de la vitesse d'érosion indique une vitesse d'environ 1 Å/minute, ce qui permet d'obtenir, grâce à un calcul estimatif, l'épaisseur de la sulfuration des matériaux : environ une monocouche dans le cas du cuivre métallique et autour de deux à trois monocouches dans le cas des oxydes. Dans le cadre de cette approximation, on retrouve un rapport de plus de deux entre les oxydes et le métal, rapport que l'on a déjà noté lors de la comparaison des niveaux de saturation des surfaces (tableau 2).

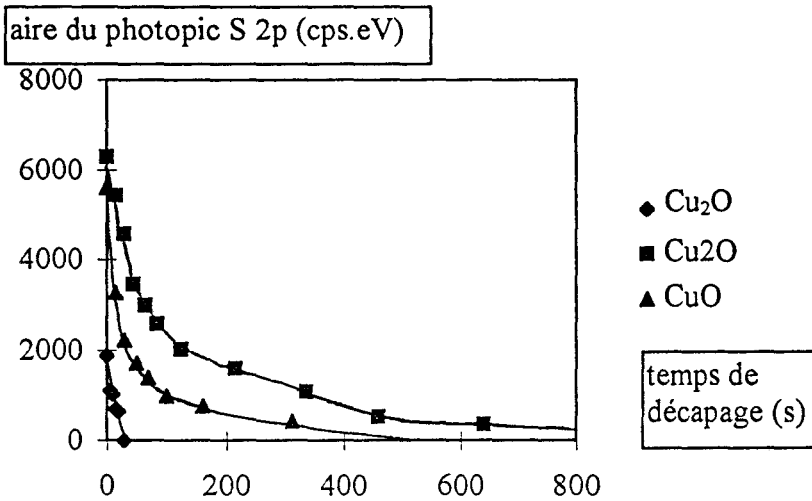


Figure 8 : Evolution du photopic S 2p avec les temps de décapages aux ions Ar⁺ (2 keV)

Un autre type d'expérience a été conduit avec les surfaces saturées en soufre : des cycles de décapage aux ions argon et de recuit sous ultra-haut vide entrecoupés d'analyses de surface par SPX. Les figures 9 et 10 présentent les intensités des photopics S 2p après décapage _ suffisamment long pour supprimer le signal S 2p_ puis après recuit, dans le but de favoriser une ségrégation en surface du soufre qui aurait pu diffuser. Dans le cas du cuivre métallique, on ne détecte pratiquement pas d'évolution après le premier décapage de la couche sulfurée.

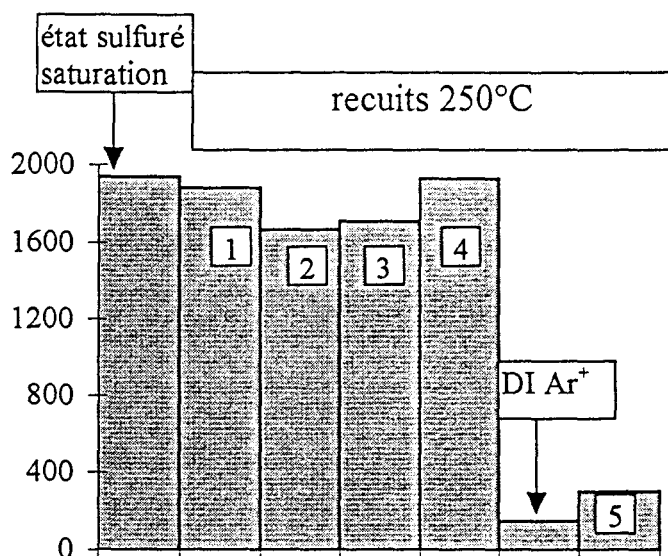


Figure 9 : Evolution du photopic S 2p sur Cu⁰ avec des séquences de recuits (numérotées de 1 à 5) et de décapage aux ions argon

Cela signifie que les recuits ultérieurs n'induisent pas de concentration particulière de soufre en surface, dans les limites de sensibilité du spectromètre. H₂S adsorbé sur le métal n'a pas ou peu diffusé dans les couches de surfaces.

Dans le cas de Cu₂O, le décapage a supprimé la partie sulfurée de la surface et le recuit qui suit a provoqué une remontée de soufre décelable par SPX. Après un deuxième décapage à l'argon, la quantité de soufre de surface a nettement diminué : on a épuisé les « réserves » en soufre du matériau. Quand on compare les quantités totales de soufre en termes d'addition des intensités de soufre S 2p analysées après les cycles décapage/recuit des surface Cu⁰ et Cu₂O, on constate que la somme est plus importante dans le cas de l'oxyde où la diffusion a été plus aisée.

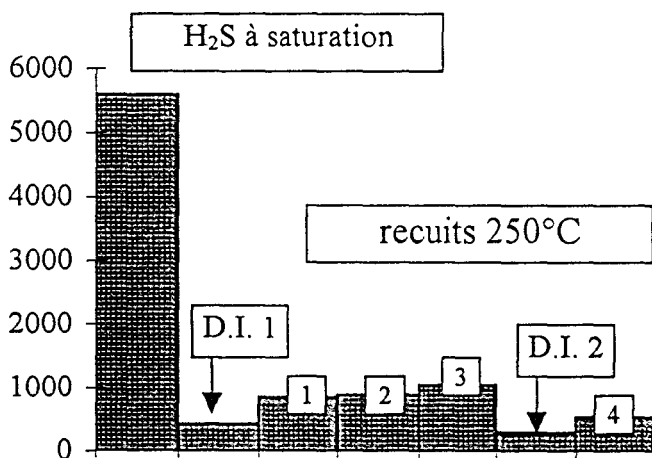


Figure 10 : Evolution du photopic S 2p sur Cu₂O avec des séquences de décapage aux ions argon et des recuits à 250°C sous UHV (numérotés de 1 à 3).

** réactivité de la couche sulfurée*

Dans le but de connaître la force de la liaison du soufre adsorbé S(a) avec la surface de cuivre, nous avons testé son comportement lors de recuits sous ultra-haut vide à 400°C et par exposition à de l'hydrogène ou de l'oxygène.

↳ Les surfaces Cu⁰ et Cu₂O sulfurées ont été testées par recuit sous vide en chambre d'analyses à 400°C. Avec les temps de traitement, les intensités du soufre S 2p n'ont pas évolué (Figures 9 et 10) ce qui signifie qu'il n'y a pas de désorption de soufre et que le soufre est solidement lié à la surface de cuivre. Le test n'a pas été réalisé sur la surface de CuO car le cuivre (II) n'est pas stable sous vide à 400°C et son état de surface aurait varié. On peut

s'attendre à ce qu'un résultat similaire à celui de Cu₂O soit obtenu, puisque les paramètres du traitement sous H₂S sont similaires à ceux de Cu₂O (tableau 2).

↳ Le traitement sous hydrogène, dans les conditions proches de celles du traitement sous oxygène de Cu₂O sulfuré (10⁻¹ torr, 400°C), ne donne pas de changement significatif pour l'intensité du soufre S 2p ni pour la nature de l'espèce soufre adsorbée au niveau des énergies de liaison : une diminution de 20% du photopic pour près de 2 heures du traitement.

↳ L'addition d'oxygène s'est faite dans les mêmes conditions que le traitement d'oxydation pour obtenir un substrat Cu₂O : en chambre dite de vide primaire du spectromètre, sous pression d'oxygène à 10⁻²-10⁻³ torr, pour des températures et temps variables.

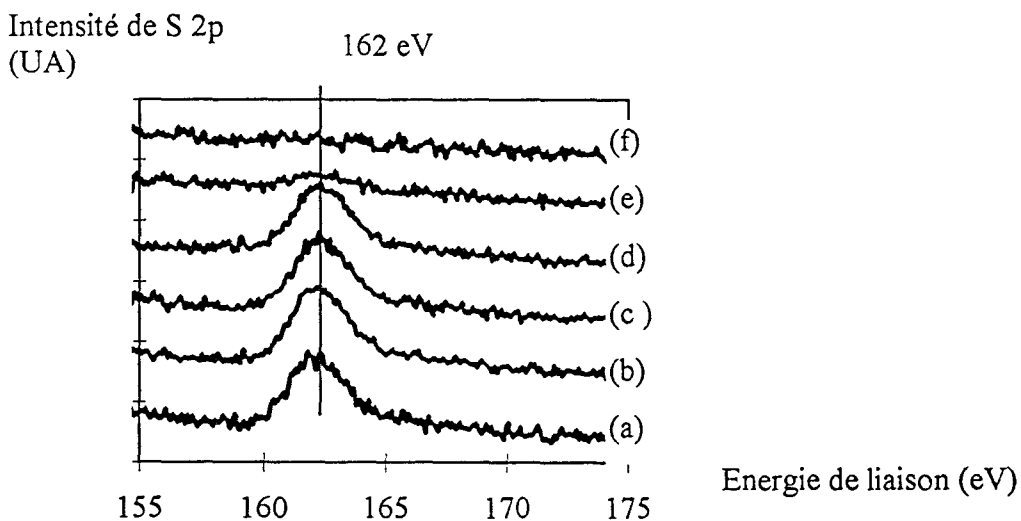


Figure 11 : Evolution du photopic S 2p sur Cu₂O sulfuré avec des traitements sous O₂ à 10⁻²-10⁻³ torr, à 350°C. (a) : Cu₂O sulfuré à 400°C, (b) : traitement O₂, 350°C, 30 minutes, (c) : idem, + 20 minutes, (d) : idem, + 20 minutes, (e) : idem, + 35 minutes, (f) : idem, + 15 minutes

Nous avons choisi des surfaces oxydées pour l'expérience sous oxygène car nous ne voulions pas que l'oxydation du substrat interfère avec l'évolution du soufre adsorbé. La figure 11 montre l'évolution du photopic S 2p en fonction du temps à 350°C, qui était la température de repère par rapport au traitement oxydant. Nous constatons une légère augmentation de l'intensité du pic S 2p après 30 minutes de traitement puis une diminution sensible jusqu'à 70 minutes de traitement. Après 105 minutes, le signal ne s'est pas déplacé mais a nettement diminué, enfin après 120 minutes, nous constatons la disparition du signal de soufre sur la

surface. Pour affiner les paramètres correspondants à la désorption, nous avons réalisé une autre expérience sur un substrat CuO où l'espèce sulfure est prépondérante et le satellite très atténué, comme il est expliqué plus haut. A 300° C, sous traitement oxydant, nous observons la diminution totale de la présence de soufre mais nous analysons une espèce oxydée du soufre vers 168 eV, qui est prépondérante après 190 minutes de traitement. En élevant la température à 350°C, le soufre a pratiquement disparu, dans les limites de sensibilité de l'analyse, au bout de 70 minutes de traitement. Une dernière expérience à 100°C et 200°C nous a prouvé, qu'en dessous de 300°C, on ne distingue pas d'évolution particulière, mais à partir de 300°C et jusqu'à 350°C, le photopic S 2p s'est déplacé aux fortes énergies de liaison à ~168 eV puis a disparu puisque l'on ne détecte plus sa présence par SPX, au bout d'un temps de réaction comparable aux autres.

Intensité S 2p (UA)

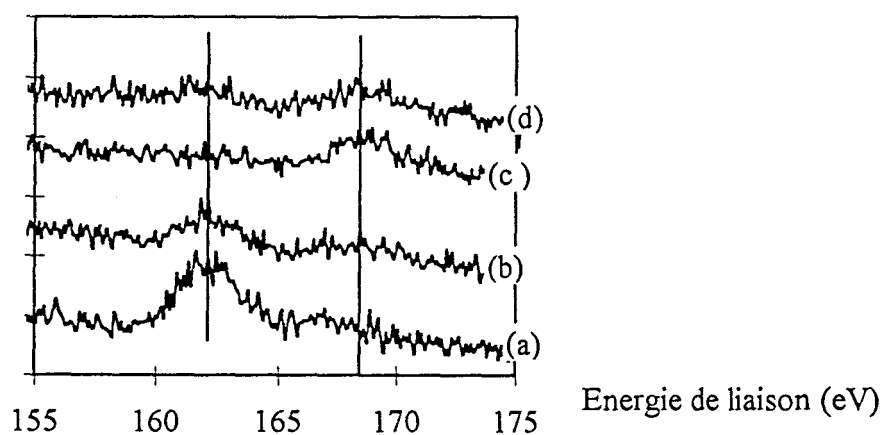


Figure 12 : Evolution du photopic S 2p sur CuO sulfuré avec les traitements oxydants à 300°C et 350°C, (a) : état CuO sulfuré à saturation, (b) : traitement O₂, 300°C, 75 minutes, (c) : idem + 115 minutes, (d) : O₂, 350°C, 70 minutes.

Ce composé oxydé du soufre (tableau 1) a déjà été observé dans le cas des premières expositions de CuO à H₂S. Pendant le même temps, le photopic Cu 2p_{3/2} subit un changement « spectaculaire » avec l'apparition d'un satellite du cuivre.

Les conditions de traitement sous oxygène ne permettent pas d'obtenir du CuO (Figure 13), on peut donc attribuer le satellite à la formation de CuSO₄ de surface lors du traitement sous O₂.

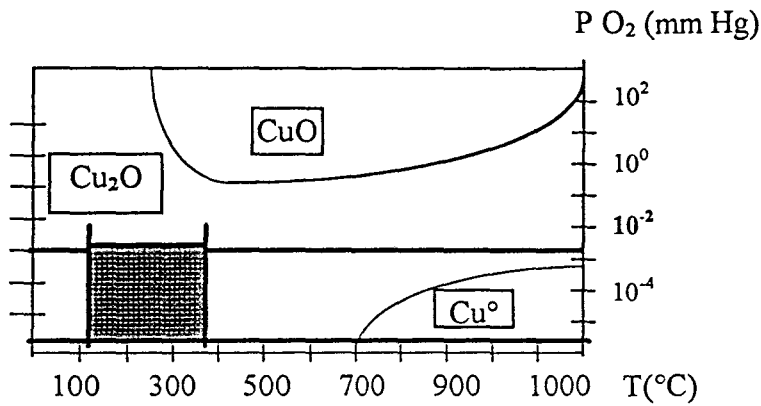


Figure 13 : Mise en valeur du domaine de travail en température et pression (Cu₂O) dans les conditions de traitement sous oxygène

V-3-Discussion

* Comparaison entre Cu[°] et Cu₂O

Le mécanisme de l'adsorption qui correspond à la présence d'espèces S(a) de type sulfure sur Cu[°] est un mécanisme de dissociation, observé à température ambiante et à 400°C. Il correspond à des données publiées sur monocristaux. Campbell *et al.*⁹⁻¹⁰ ont déjà montré qu'à température ambiante sur Cu(111), la molécule H₂S adsorbée ne se trouve plus sous sa forme moléculaire et se dissocie pour produire de l'hydrogène. En supposant que la dissociation procède par l'intermédiaire H₂S(a), ils ont calculé que la barrière d'activation pour la désorption de H₂S(a) est 1,4 kcal.mol⁻¹ plus élevée que la barrière d'activation de sa dissociation. De -123°C à -53°C, l'espèce SH(a) est un produit supplémentaire de la dissociation de la molécule mais à plus haute température, il n'y a plus que S(a) et H₂. Il reste alors sur la surface les atomes de soufre, ce qui est résumé par Graedel *et al.*⁷ dans l'équation suivante (1) :

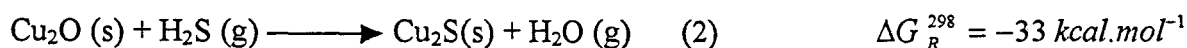


avec \oplus trou électronique

D'autres études, à plus basses températures, ont mis en évidence les différentes étapes de la dissociation de H₂S. Leung *et al.*¹⁴ ont proposé qu'au-dessus de -143°C, sur Cu(100), les espèces sulphydriques SH présentes à -173°C pouvaient se dissocier et former S(a) et H(a).

Campbell⁹⁻¹⁰, comme cela est mentionné plus haut, a détecté un pic S 2p large à une énergie de liaison de 163,6 eV à -153 °C. Cette valeur est très proche du 163,5 eV attribué par Gachet *et al.*²² à la présence d'ions de type moléculaire SH⁻ sur de l'oxyde de molybdène soumis à un traitement sulfurant et confirme, 20 degrés plus haut que dans les expériences de Leung¹⁴, la présence de H₂S partiellement dissocié en H⁺ et SH⁻. Mais lorsque la température est élevée jusqu'à 25°C, le photopic s'est affiné et a évolué vers la valeur de 162,6 eV. Cette valeur est proche de celle que nous obtenons et cela confirme la transformation lente des espèces de type SH en S(a), lesquels s'apparentent à des ions S²⁻. Campbell⁹⁻¹⁰ a conclu avec l'hypothèse que les atomes de soufre adsorbés forment une couche externe de surface au-dessus des atomes de cuivre. Cette image est compatible avec la sulfuration d'une monocouche du cuivre métallique polycristallin que nous étudions. Domange *et al.*⁴, de leur côté, ont permis de préciser le mécanisme de formation et de croissance de la couche d'adsorption du soufre sur les 3 faces denses du cuivre : l'évolution de la réaction présente, chez eux, les caractéristiques de l'adsorption dissociative de H₂S avec une localisation des atomes S²⁻ sur des sites de coordination maximale. Ils ont aussi observé l'apparition de forces attractives entre atomes de soufre adsorbés qu'ils interprètent par la présence d'atomes de cuivre venus en insertion dans la couche d'adsorption. Ils concluent à la nucléation d'un véritable composé appelé « sulfure bidimensionnel adsorbé » dont certaines structures ont déjà été présentées au chapitre IV.

Dans le cas des adsorptions d'H₂S sur Cu₂O, l'espèce soufre analysée est de même nature que dans le cas du substrat métallique : S(a) de type sulfure S²⁻. Lin *et al.*¹⁶ ont observé le même résultat par des études de photoémission menées à température ambiante. Ils ont, en outre, noté la présence d'espèces OH⁻ sur le photopic O 1s, ce qui indique que les protons adsorbés sur la surface à la suite de la dissociation de H₂S se lient au réseau des ions oxydes pour les faibles recouvrement (exposition < 0,3 L). Nous avons aussi observé que ni dans le cas de Cu⁰ ni dans le cas de Cu₂O, la température d'adsorption n'avait d'influence sur la nature de l'espèce adsorbée. Cain *et al.*²⁴ ont observé un comportement identique en suivant la structure de la formation épitaxiale de Cu₂S sur Cu(111) : les différents changements de structure analysés dans leurs expériences dépendaient essentiellement du temps d'exposition à H₂S et non de la température à laquelle l'expérience était faite. A température ambiante, les données thermodynamiques¹⁴ prédisent la réaction :



A partir de cette réaction, nous pouvons discuter la formation d'eau et de Cu₂S dans nos résultats. Les pentes initiales de l'isotherme d'adsorption sont reliées très étroitement au coefficients de collage de H₂S sur la surface dans un état non encore perturbé par H₂S et nous rappelons que nous avons observé que le coefficient de collage de Cu₂O est largement plus faible que celui de Cu°. Cela peut être dû à la formation d'eau (2) qui limite la cinétique de l'adsorption dans le cas de l'oxyde. Sur Cu₂O, le mécanisme implique la dissociation de H₂S puis le remplacement de l'ion O²⁻ par l'ion S²⁻ pour former H₂O qui se désorbe. Une de ces deux étapes est probablement l'étape limitante dans la cinétique de l'adsorption. Comme l'eau a un très faible coefficient de collage sur la surface de cuivre Cu(111) (<10⁻⁶ à 380°C), il apparaît que la désorption d'eau n'est probablement pas l'étape limitante. Donc il reste deux étapes qui peuvent imposer leur vitesse à la réaction : la dissociation de H₂S et l'échange O²⁻/S²⁻. Le mécanisme de remplacement se passe plus facilement quand sont exposés à la surface les ions O²⁻ (voir chapitre IV), ce qui sous-entend que la sulfuration dans ses premières étapes est limitée aux couches supérieures de Cu₂O, comme cela sera discuté plus loin.

* Sulfuration de CuO

L'évolution de la structure du satellite du photopic Cu 2p_{3/2} pendant l'adsorption de H₂S sur CuO ainsi que la détection d'espèces soufre oxydées (du type sulfate) aux faibles expositions de H₂S indiquent clairement que la première étape sur une telle surface se déroule suivant un système de réactions d'oxydoréduction :

- ① les ions Cu²⁺ de surface se réduisent en ions Cu⁺,
- ② simultanément, les espèces S²⁻ adsorbées s'oxydent en espèces de type sulfates. Pour les expositions plus fortes à H₂S, comme la couche supérieure est essentiellement composée de Cu⁺, le mécanisme de sulfuration correspond à celui observé sur Cu₂O.

Nous avons quantifié le photopic Cu 2p_{3/2} lorsque H₂S réagit avec la surface CuO dans le but de calculer l'épaisseur affectée par la réaction avec H₂S. Nous avons repris la formule utilisée dans l'aspect quantitatif des études SPX données dans le chapitre II, qui relie l'intensité du signal SPX à un certain nombre de paramètres instrumentaux et expérimentaux :

$$dI = FN \sigma T \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) dz$$

avec z la position de l'atome émettant sous le niveau de l'interface vide-solide

θ l'angle entre la direction des électrons émergeant et le plan de l'échantillon

σ la section de capture du niveau de coeur de l'élément analysé.

Dans ce cas particulier, la forme intégrée de l'équation est appliquée au photopic Cu 2p_{3/2} avant et après la sulfuration, de telle sorte que la profondeur affectée par la sulfuration et correspondant à la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ est donnée par

$$d = -\lambda_{Cu/Cu_2S} \ln \left(\frac{I_{Cu \text{ après sulfuration}}}{I_{Cu \text{ avant sulfuration}}} \right).$$

Nous avons choisi pour le calcul de prendre le libre parcours moyen d'un photoélectron émis par le cuivre dans une matrice Cu₂S soit $\lambda_{Cu/Cu_2S} = 10,3 \text{ \AA}$, pour le niveau Cu 2p_{3/2} car c'est l'approximation la plus proche de la réalité, même si la structure Cu₂S n'est pas détectée en tant que telle au niveau de tous les paramètres SPX. La valeur moyenne de l'épaisseur ainsi obtenue avec les différentes expériences est : $d = 3,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$. A partir de ce calcul effectué sur CuO grâce à la particularité du photopic Cu 2p_{3/2}, et en nous basant sur des niveaux de saturation similaires dans le cas des deux substrats oxydes, nous proposons que la sulfuration affecte jusqu'à deux monocouches de la structure initiale des oxydes. Ce résultat est en bon accord avec les observations suivantes :

① nous n'observons pas de changement important ni au niveau du photopic Cu 2p_{3/2} ni au niveau des raies Auger CuLMM qui aurait pu indiquer une complète transformation du substrat en Cu₂S,

② les profils de concentration de la figure 7 indiquent un gradient de concentration en soufre depuis la surface externe jusqu'à l'intérieur de l'échantillon. En nous basant sur la vitesse d'érosion de $1 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$, qui a été vérifiée avec le même réglage du canon ionique pour plusieurs substrats dans le spectromètre, nous observons qu'après 180 s, soit 3 Å enlevés, le signal S 2p est très faible, à environ 2% du signal du pic à saturation. Cette valeur de 3 Å est très proche de celle trouvée par le calcul SPX. Cette méthode de détermination d'épaisseurs par décapage ionique aux ions argon couplée à une analyse spectroscopique (cela peut être aussi l'analyse d'électrons Auger), est une des meilleures, une fois connu le taux d'érosion et pour peu qu'il n'y ait pas de décapage préférentiel marqué²⁵.

** développement sur les aspects quantitatifs : épaisseurs touchées par l'adsorption.*

Il est toujours intéressant d'approfondir la connaissance des épaisseurs des couches passives ou corrosives des films formés sur différentes surfaces métalliques car c'est un paramètre important dans la corrosion des métaux ou leur protection, dans le cas de contacts électriques par exemple. Pour compléter la discussion sur les épaisseurs touchées par la sulfuration et comparer le cuivre métallique aux oxydes, nous proposons dans le tableau 3 d'examiner les densités atomiques de surface de cuivre dans le cuivre métallique, la densité de S(a) sur cuivre métal et d'oxygène sur Cu₂O.

Si nous considérons, dans une première approximation, que l'échantillon de cuivre polycristallin avec lequel nous travaillons est décrit correctement par une combinaison moyenne des trois plans les plus denses (111), (110), (100), sa densité moyenne est de $1,45 \cdot 10^{15}$ atomes. cm⁻². Sur les trois plans retenus, nous avons obtenu dans la littérature des taux de recouvrement en soufre à saturation, variant entre 0,42 et 0,64, la moyenne est 0,5. La concentration atomique en atomes soufre correspondante est donc de $7,3 \cdot 10^{14}$ atomes.cm⁻². A partir des chiffres correspondant aux intensités des pics S 2p à saturation obtenus dans nos expériences pour Cu⁰ (~ 2100 unités d'aires), nous allons estimer la concentration atomique en soufre sur Cu₂O en faisant un calcul de proportionnalité à partir de la valeur de S 2p à saturation (~ en moyenne sur les expériences 5000 unités d'aires), soit $1,75 \cdot 10^{15}$ atome S par cm².

	Cuivre métal cfc densité atomique du cuivre (atome.cm ⁻²)	Cu ₂ O cubique densité atomique d'oxygène (atome.cm ⁻²)	adsorption de H ₂ S sur cuivre métal densité atomique de soufre (atomes.cm ⁻²)	recouvrement ¹ à saturation de la surface
paramètre de réseau	3,61 Å	4,27 Å	-	-
plan (100)	$1,53 \cdot 10^{15}$	$5,48 \cdot 10^{14}$	$7,24 \cdot 10^{14}$ (réf.1)	0,47 (réf.1)
plan (110)	$1,085 \cdot 10^{15}$	$7,77 \cdot 10^{14}$	$7,15 \cdot 10^{14}$ (réf.1) $6,96 \cdot 10^{14}$ (réf.1)	0,64 (réf.1,11)
plan (111)	$1,77 \cdot 10^{15}$	$3,16 \cdot 10^{14}$	$7,62 \cdot 10^{14}$ (réf.1)	0,42 (réf.1) 0,43 (réf.22) 0,43 (réf.10)
valeur moyenne	$1,45 \cdot 10^{15}$	$5,47 \cdot 10^{14}$	$7,43 \cdot 10^{14}$ (réf.1)	

¹ fraction, en unités d'aires, du nombre de soufre atomiques adsorbés pour une monocouche complète ($\theta = 1$) avec le nombre d'atomes métalliques du plan le plus externe.

Tableau 3 : Comparaison du recouvrement de surface en oxygène et en soufre des trois plans du cuivre métallique et de Cu₂O les plus denses.

Cette valeur est environ 3 fois supérieure à la valeur correspondant à la moyenne des densités en oxygène sur Cu₂O ($5,5 \cdot 10^{14}$ atomes O/cm²). Si l'on considère à nouveau l'hypothèse selon laquelle l'adsorption sur Cu₂O implique un remplacement des atomes oxygènes par les atomes de soufre, il est nécessaire de considérer qu'au moins trois couches successives d'oxygène de Cu₂O sont concernées par l'échange atomique. Trois couches d'oxygène correspondent en fait à une profondeur perturbée d'un paramètre de maille de Cu₂O (4,27 Å).

Cette estimation est relativement approximative mais le résultat est assez proche du calcul effectué à partir des résultats SPX sur l'adsorption de H₂S sur CuO. Ses limites, bien sûr, dépendent de la nature des plans d'exposition préférentiels de Cu^o et Cu₂O dans les matériaux polycristallins mais le calcul nécessite aussi d'admettre qu'il n'y a pas d'atténuation du photopic S 2p, lorsqu'il provient d'une couche située en dessous de l'interface vide-solide (loi de Beer). Néanmoins, par référence aux expériences menées sur des monocristaux, nous proposons que l'adsorption de soufre à saturation, dans nos conditions expérimentales, correspond à une fraction de monocouche dans le cas de Cu^o et que, dans le cas de Cu₂O et CuO, deux à trois monocouches successives d'oxygène sont remplacées par le soufre.

De plus, les expériences de profils de concentration sur les différents substrats (Figure 8) ont montré que de faibles quantités de soufre ont diffusé dans la masse. C'est ce soufre diffus qui remonte à la surface lors des recuits sous ultra-haut vide, après le décapage aux ions argon de la couche supérieure de soufre (Figures 9 et 10). Pour compléter cette information, signalons qu'Anderson *et al*²⁶ ont étudié l'adsorption du soufre sous forme d'H₂S et d'un autre composé soufré (le benzénethiol) par spectrométrie UV et ont cherché à détecter le nombre d'espèces adsorbées grâce aux points isobestiques sur la face Cu (410). Malgré la difficulté de corréler les espèces adsorbées avec le nombre de points isobestiques, ils ont analysé une première intersection des courbes pour des expositions à H₂S de 0,5 à 5 L qui correspondrait à la construction d'une couche de soufre adsorbé (type sulfure). Pour des expositions de 10 à 400 L, ils observent un second point isobestique qu'ils associent à l'incorporation de soufre dans la structure constituée d'atomes de cuivre. Par delà l'aspect diffusionnel, cette observation est en accord avec la réorganisation de la couche de soufre adsorbée en sulfure⁴ de cuivre bidimensionnel.

** réactivité des couches sulfurées**➤ sous atmosphères réductrices :*

La réactivité des couches de soufre adsorbés est testée par recuit sous vide dans la chambre d'analyses et par traitement sous atmosphère d'hydrogène. Aucune évolution particulière n'a été décelée à partir des analyses SPX dans un cas comme dans l'autre. Ce résultat est en accord avec les résultats de Campbell *et al*¹⁰, qui ont testé par recuit sous vide jusqu'à 530°C, les atomes de soufre adsorbés sur la face Cu(111) et ils ont conclu qu'ils étaient très stables. Hinch¹¹ a estimé par calcul un taux de ségrégation de S sur Cu(111) de l'ordre de 0,01 monocouche par heure à 550°C, ce qui est faible, et laisse entendre peu de variations dans nos conditions de travail. Oudar¹⁴ avait déjà montré par LEED la grande stabilité thermique sous vide des sulfures bidimensionnels à saturation : aux températures inférieures à 850°C, il n'a observé ni désorption du soufre adsorbé ni dissolution dans le réseau du substrat métallique par leurs méthodes d'analyses. Il a observé que le soufre devait se trouver à des positions de substitution du métal contrairement à de plus petits atomes comme H, C, N, O. Aussi, la diffusion du soufre dans le métal nécessite une température telle que les vacances du métal soient mobiles. Bien sûr dans le cas de défauts particuliers (dislocations), des comportements de diffusion anormaux peuvent se produire à plus basse température.

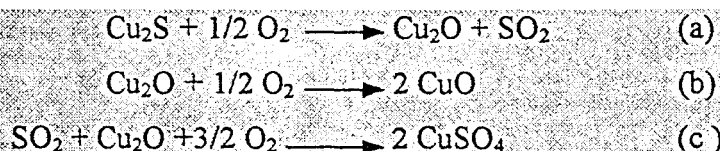
Sous hydrogène à une pression de 500 torr, les mêmes auteurs ont remarqué une légère diminution de la quantité adsorbée de soufre (~ 13%) lors d'un traitement à 363°C. L'hypothèse est la formation de H₂S à partir du soufre adsorbée mais elle est peu probable dans leurs conditions de travail, car le coefficient de collage de H₂S sur Cu(111) est de 0,017, ce qui ne donne à l'hydrogène qu'une probabilité de réaction de 10⁻⁹ pour enlever le soufre de surface.

Szymerska *et al*²⁸ ont testé le traitement sous faible pression d'hydrogène (1,2.10⁻⁴ torr) d'un échantillon de Cu(100) sulfuré à différentes températures, ils constatent que l'hydrogène induit un effet de ségrégation en surface mais cet effet décroît avec la température, de l'ambiante jusqu'à 340°C, température où l'on n'observe plus de ségrégation. Ils expliquent ce comportement en précisant que le cuivre adsorbe mal l'hydrogène par rapport au palladium ou au platine, ainsi la quantité d'hydrogène adsorbée décroît rapidement avec la température ; et donc l'effet de ségrégation du soufre grâce à l'hydrogène disparaît à hautes températures. Nos

résultats à 400°C sous hydrogène sont donc le résultat d'un équilibre très faiblement déplacé dans le sens de la désorption de H₂S.

➤ *sous atmosphères oxydantes*

↳ L'addition d'oxygène dans les conditions de l'oxydation de l'échantillon en Cu₂O s'avère être le seul traitement capable de désorber le soufre de la surface. Les analyses par séquences nous ont permis d'identifier une espèce oxydée du soufre, du type de celle observée lors de l'adsorption sur le substrat CuO. Kyotani²³ *et al.* ont étudié les étapes de la régénération de Cu₂S en CuO et ils ont proposé le mécanisme suivant :



Ils mentionnent aussi la formation de SO₃ à partir de CuSO₄ mais l'analyse par SPX ou analyse par diffraction des RX de cette espèce intermédiaire est très difficile car la pression de SO₂ est très faible, donc l'espèce n'est pas présente en quantités importantes.

Dans nos expériences de « régénération » de la surface d'oxyde par traitement sous oxygène, les étapes de (a) à (c) décrivent apparemment bien le mécanisme de surface, puisque nous détectons la présence de Cu²⁺ qui se réduisent en Cu⁺ avec la désorption probable de SO₃ ou SO₂. Cette désorption de sulfure est très sensible aux conditions de température une fois que la pression d'oxygène est fixée (~ 10⁻¹ mbar) : au moins deux phénomènes réactionnels sont impliqués dans le processus de désorption : la diffusion du soufre en surface (qui est faible à ces températures¹¹) et la désorption elle-même du composé formé en surface avec l'oxygène. A 250°C après 100 minutes de traitement, les espèces sulfures sont apparemment désorbées et on ne détecte pas d'espèces SO_x, cependant le matériau ne doit pas être complètement régénéré car tout le soufre diffus ne doit pas avoir réagi. En effet, une analyse ISS en température _ jusqu'à 430°C _ d'un échantillon Cu₂O sulfuré puis décapé montre que le soufre réapparaît en dernière couche de surface à 350°C. On peut donc penser qu'à 250°C, seule la couche de surface a réagi avec l'oxygène et comme la quantité de CuSO₄ formé ne doit pas être importante, il est délicat d'intercepter par une analyse SPX l'espèce intermédiaire, avec la sensibilité de l'appareil. Mais à plus haute température, comme 350°C, la diffusion du sulfure

augmente avec la température et se produit probablement en parallèle avec la désorption. Le renouvellement de la quantité de soufre en surface, qui peut réagir avec l'oxygène, permet une régénération plus « profonde » de Cu₂O. Dans ces conditions, il y a plus de probabilités pour intercepter l'espèce SO_x(a) et les espèces Cu²⁺ sur un enregistrement.

↳ La réaction de l'eau avec la couche adsorbée a été menée dans le but de voir si dans les conditions de l'expérience, un échange S/O pouvait avoir lieu. A température ambiante, sous flux d'argon saturé en eau (soit une pression de 233,8 torr à 25°C), il n'y a pas de changement particulier, d'après les analyses SPX. Cela peut être corrélé avec une expérience menée par Campbell⁹, qui a testé la « water gas shift reaction » à 340°C et une pression de 26 Torr de CO. La pression d'eau variait de 4 Torr à 10 Torr, mais aucun échange de surface n'a été observé.

Dans le cas où l'eau est préadsorbée sur Cu₂O avant l'adsorption de H₂S, le rapport atomique O/Cu, calculé à partir des photopics O 1s et Cu 2p_{3/2}, augmente, et nous observons un léger déplacement vers les fortes énergies de liaison du pic O 1s. Ceci confirme l'hypothèse de la formation d'espèces OH sur la surface lors du traitement.

Les espèces hydroxyles proviennent de la dissociation de la molécule d'eau : à -196°C, nous avons observé, sur un autre échantillon, une physisorption moléculaire et avec des traitements thermiques sous vide jusqu'à température ambiante, l'eau se désorbe ou bien se dissocie en groupements OH (voir chapitre III). C'est sur cet état de surface d'oxyde hydroxylé que nous observons une réduction de l'effet de la sulfuration, l'intensité des pics S 2p est environ dix fois plus faible que dans le cas du Cu₂O propre. Le taux de sulfuration correspondant est alors environ 0,3 monocouche et il doit correspondre à une compétition au niveau des sites d'adsorption : les espèces OH bloquent l'adsorption des molécules H₂S dans les conditions de l'expérience. Marcus² nous indique une expérience inverse qui met en valeur la compétition espèces sulfures /ions hydroxyles : dans le domaine de la corrosion, la couche de soufre adsorbée peut retarder la passivation d'une surface, en effet des mesures SPX ont révélé qu'en présence de S(a) l'adsorption de OH(a) n'est pas totalement inhibée mais les espèces hydroxyles sont plus diluées sur la surface, car il y a eu blocage de leurs sites d'adsorption. Il semble qu'une monocouche de soufre soit déjà une concentration critique pour cette inhibition des sites. La dilution des groupes hydroxyles rend plus difficile la réaction de recombinaison des OH et la formation du film d'oxyde. Cette remarque sur la réduction de la quantité de OH(a) est en accord avec nos résultats, en tant qu'expérience inverse. Dans le

domaine de la corrosion², cette inhibition du film passif protecteur, à la faveur d'un film de sulfures non passif, fragilise énormément un matériau (mécanisme de ségrégation anodique).

Par ailleurs, les espèces OH de surface sont particulièrement ciblées et analysées dans les études de réactivité des surfaces métalliques car leur formation peut être le résultat d'une interaction directe de H₂O avec le métal, mais elles peuvent aussi se former lors de l'interaction d'autres molécules capables de donner des protons comme CH₃OH, HCOOH, HCl, sur lesquels nous ne reviendrons pas, mais aussi H₂S. La formation de OH intervient lorsqu'une de ces molécules interagit avec une surface recouverte d'oxygène O(a) et comme cela peut être aussi le cas avec les oxydes de cuivre. Prabhakaran *et al.*²⁹ ont exposé la surface propre de Cu(110) à l'oxygène (50-100 L) à température ambiante et ont adsorbé ensuite H₂S à -193°C et -153°C. Sur Cu(110) propre, à -193°C, l'analyse de l'adsorption de H₂S est moléculaire, tandis qu'à -153°C la molécule se dissocie. Ce résultat est à rapprocher de la présence d'espèces SH détectées à -173°C par Leung¹⁴ sur Cu(100) et à -153°C par Campbell^{9,10} sur Cu(111). Sur O-Cu(110), Prabhakaran²⁹ observe l'apparition d'une bande caractéristique du groupement OH et la disparition simultanée d'une bande caractéristique du groupement SH. Au dessus de -73°C, il y a disparition de la bande OH formée. Moroney *et al.*¹⁵ ont aussi travaillé sur l'adsorption de H₂S sur un substrat Cu(111) traité à température ambiante avec 10⁻⁶ torr d'oxygène pour avoir une concentration d'oxygène de surface de l'ordre de 1.10¹⁵ atomes.cm⁻² (rappel : la densité atomique du cuivre sur Cu(111) est 1,77.10¹⁵ atomes.cm⁻²). Ils ont exposé ensuite cette surface à 7,5 L de H₂S à -168°C et constatent par SPX un pic complexe au niveau 1s de l'oxygène. Ce photopic comprend, d'après les auteurs, une composantes O(a), OH(a) et H₂O(a). Par traitement thermique à -118°C, la composante OH(a) semble disparaître, puis à -100°C, la composante H₂O(a) disparaît à son tour. Ils en concluent que l'oxygène adsorbé est impliqué dans un processus de réaction avec l'hydrogène de H₂S pour donner des espèces OH(a), qui réagissent entre elles pour former H₂O(a) qui se désorbe avec la température. Cette désorption d'eau a été remarquée par Roberts *et al.*²⁹ sur des surfaces de plomb pré-exposées à de l'oxygène et soumises ensuite à H₂S à température ambiante. Phu Sy Uy *et al.*³⁰ ont travaillé de même avec la face Cu(110) propre et pré-exposée à l'oxygène, soumise ensuite à H₂S à 300°C pour des études cinétiques. Ils ont suivi par analyses Auger ou par mesures de variations de potentiel de surface la substitution de l'oxygène par le soufre et ont noté par leur deux méthodes un temps d'induction, avant que la réaction ne démarre, qu'ils attribuent à cette substitution.

Dans nos expériences, nous n'avons pas réussi à mettre en valeur une évolution nette du côté des fortes énergies de liaison du photopic O 1s, caractéristiques de la présence de groupements OH, mais, à température ambiante et au-delà, ces phénomènes paraissent ne plus être détectables. Nous présentons cependant en figure 14 deux spectres et le tracé de leur différence pour noter l'augmentation de l'intensité de l'oxygène de l'oxyde Cu₂O lors du traitement de désorption de S(a) à 350°C sous atmosphère oxydante par rapport au spectre pris à saturation par H₂S de la surface d'oxyde. Le spectre différence met aussi en valeur la diminution de l'intensité d'une composante O 1s à une énergie de liaison de 532,0 eV environ. On pourrait envisager d'après ce spectre, qu'il y ait désorption avec la température d'une composante OH formée entre la molécule H₂S adsorbée et l'oxyde.

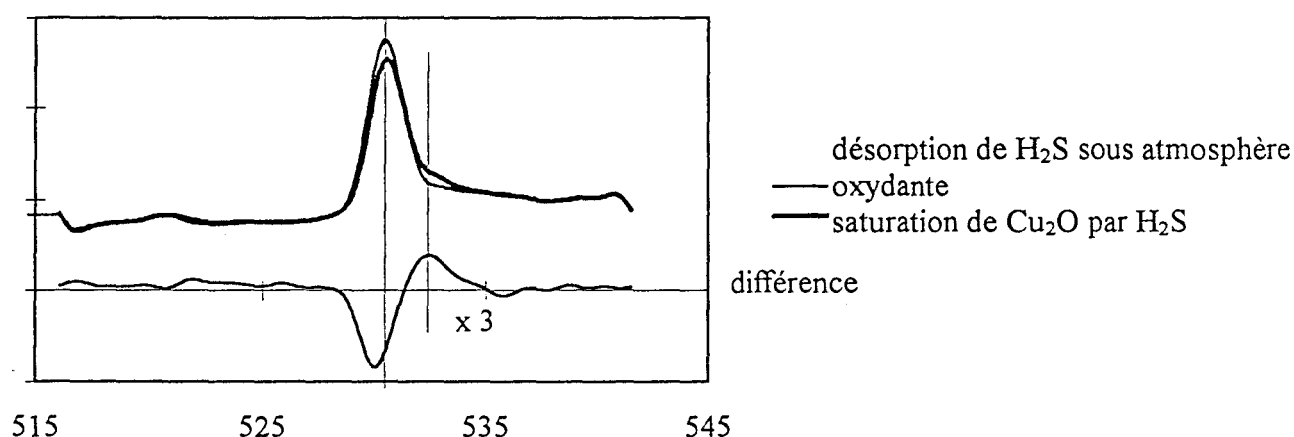


Figure 14 : Comparaison des photopics O 1s : après saturation de Cu₂O par H₂S à température ambiante/ après désorption de H₂S lors de traitements oxydants à 350°C et spectre différence.

V- 4- Mesures des variations de potentiel de surface

* Cu⁰

◇ Résultats

Nous avons étudié, par mesures de variation de potentiel de surface, l'adsorption de H₂S dilué à 5% dans N₂ sur cuivre métallique et cuivre oxydé. L'échantillon poli est introduit dans la cellule de mesure comme cela est présenté dans le chapitre II. Comme un décapage ionique n'est pas possible dans ce montage, l'état métallique est obtenu par un traitement réducteur d'une douzaine d'heures sous hydrogène à 350°C suivi d'un balayage sous gaz

neutre (Ar), une fois l'échantillon refroidi à température ambiante. Lors de cette réduction, on suit les changements de potentiel de surface pour connaître les évolutions de la réduction et avoir un certain nombre de données enregistrées pour comparaison. A l'état poli, correspondent des valeurs $\Delta\Phi$ dans la gamme 200-300 mV, fortement dépendante de l'état de surface. Sous H₂, en température, $\Delta\Phi$ augmente jusqu'à des valeurs proches de 1000 mV puis lors du retour sous gaz neutre, à température ambiante, la valeur diminue et se stabilise autour de 500 mV.

Nous étudions alors l'adsorption par séquences de H₂S dilué et d'argon seul, avec un enregistrement continu de la variation de potentiel de surface, pour comparer les effets de $\Delta\Phi$ sur le cuivre sous les deux types d'atmosphères. La figure 15 présente les valeurs relevées à l'état stationnaire de $\Delta\Phi$ sous H₂S et sous Ar à différentes températures. Il faut noter que c'est le même échantillon qui a subi les différentes séquences aux différentes températures, donc l'état métallique propre Cu⁰ ne concerne que **la première adsorption** (zone A). Pour cet état, le signal enregistré évolue très rapidement vers les valeurs positives de $\Delta\Phi$ (ceci est symbolisé par une flèche pointée vers le haut). Le retour sous Ar se stabilise à une valeur supérieure à $\Delta\Phi$ de l'échantillon propre.

Les séquences suivantes (zone B) présentent une variation négative de potentiel sous H₂S de -600 mV environ, réversible lorsqu'on passe sous flux d'argon (+595 mV) après H₂S.

Lorsqu'on élève la température (zone C), l'écart entre les valeurs sous H₂S et sous gaz neutre a diminué à 100°C (-310 mV / +280 mV), résultat que l'on retrouve accentué à 200°C, où le passage sous H₂S n'induit qu'une faible variation (-55 mV/+45 mV).

La figure 16 présente une des séquences réversibles sous H₂S/Ar à température ambiante. Il apparaît nettement que les cinétiques de réaction ne sont pas les mêmes lors de l'adsorption sous H₂S et lors de la désorption sous Ar, car on remarque la décroissance rapide de $\Delta\Phi$ sous H₂S et sa croissance plus progressive sous Ar. Les deux transformations doivent donc répondre à des modèles cinétiques différents que nous n'avons pas cherché à mettre en équations. Nous nous sommes surtout attachés, au cours de ce travail, à nous constituer « une bibliothèque » d'enregistrements de variations de $\Delta\Phi$ de différentes molécules en interaction avec des états de surface contrôlés.

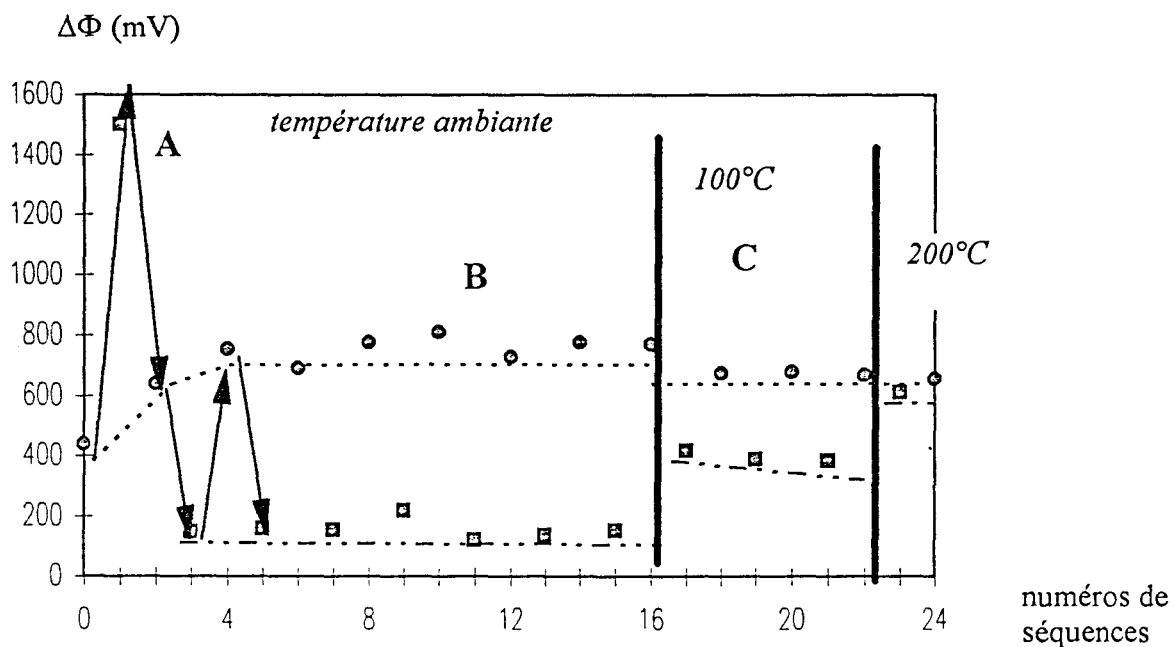


Figure 15: Evolution de $\Delta\Phi$ avec les séquences H₂S/Ar sur Cu⁰ à différentes températures

- valeurs de $\Delta\Phi$ sous flux Ar
- valeur de $\Delta\Phi$ sous flux H₂S

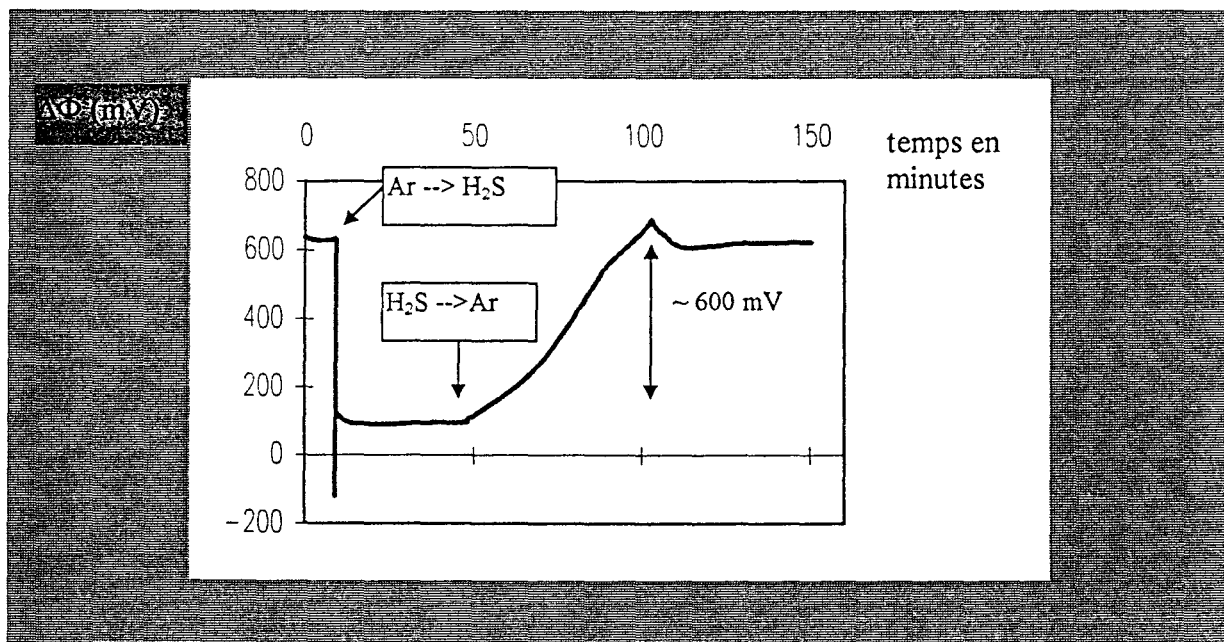


Figure 16 : Evolution du potentiel de surface $\Delta\Phi$ avec les séquences H₂S/Ar, à température ambiante, sur cuivre métallique ayant déjà adsorbé H₂S.

✧Discussion

Nous devons préciser tout d'abord que nous n'avons pas cherché à faire une discussion détaillée des valeurs absolues de $\Delta\Phi$ sous H₂S ou sous Ar, car la technique est trop sensible à l'état de surface (impuretés, polissage, rinçage etc...) et nous ne sommes pas sûrs d'avoir toujours les mêmes surfaces polycristallines dans chaque expérience. Les résultats, que nous obtenons du point de vue phénoménologique, sont suffisamment reproductibles, compte-tenu de la complexité de nos matériaux, pour comparer les évolutions que nous avons observées avec des données de référence de la littérature. En outre, les résultats obtenus par SPX sur l'interaction H₂S-Cu⁰ servent aussi de base pour procéder à cette discussion. L'essentiel des données sur les variations de potentiel de surface est issu de Oudar et collaborateurs^{1-4,32}. Ils ont caractérisé les adsorptions de soufre par mesure de variations de potentiel de surface par la méthode de Kelvin. Cependant leurs conditions de travail sont différentes des nôtres. Leurs études n'ont porté en effet que sur des **monocristaux du cuivre** pour lesquels ils ont obtenus des valeurs absolues de $\Delta\Phi$ sur l'état métallique initial propre et après adsorption du soufre. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 4 ainsi que leur différence.

Les auteurs^{3,32} notent que la saturation des différentes faces en soufre induit une augmentation du potentiel de surface, qui traduit un **transfert des électrons du métal vers l'adsorbat S(a)**. Cela était prévisible en raison du caractère électronégatif du soufre. Une surface occupée par des espèces chargées négativement voit donc son travail d'extraction augmenter. Il est intéressant de constater (tableau 4) que les amplitudes des variations $\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1$ sont assez grandes (de 0,44 à 0,70 eV) et permettent de conclure au caractère covalent dominant de la liaison entre le soufre et le cuivre, mais que l'état final est sensiblement homogène autour de la valeur $\Delta\Phi_2 = 5,09$ eV quelle que soit la surface initiale. Les auteurs ont déjà noté la variation beaucoup moins accusée du travail de sortie des électrons avec la face et l'expliquent par une coalescence des marches monoatomiques (phénomène de facettage ou striation) sous l'effet du soufre.

Les variations importantes entre les valeurs $\Delta\Phi_1$ permettent d'expliquer la difficulté d'obtenir une valeur absolue reproductible de l'état polycristallin métallique.

valeur exprimées en eV	surfaces propres ³²	adsorption H ₂ S ³² à saturation	$\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1$
	$\Delta\Phi_1$	$\Delta\Phi_2$	
Cu(111)	4,63	5,07	+ 0,44
Cu(100)	4,46	5,16	+ 0,70
Cu(211)	4,44	5,08	+ 0,64
Cu(311)	4,42	5,08	+ 0,66
Cu(110)	4,40	5,07	+ 0,67
Cu(210)	4,37	5,07	+ 0,70

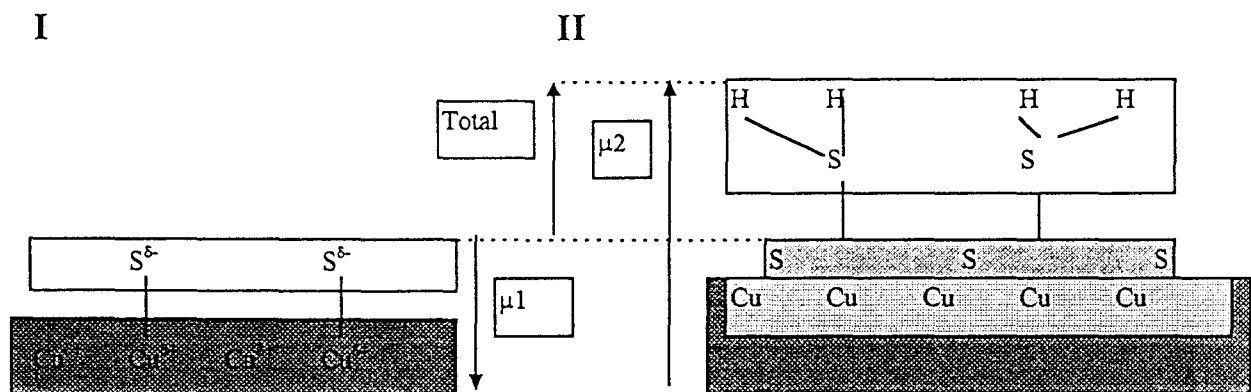
Tableau 4 : Comparaison des valeurs de $\Delta\Phi$ avant et après adsorption de H₂S chez Peralta et al³² sur faces monocristallines du cuivre.

De notre côté, lors de la première exposition à H₂S puis purge sous Ar (partie A de la figure 15), nous avons observé une variation positive du potentiel qui traduit de même le transfert électronique du métal vers le soufre. L'augmentation brutale de potentiel dès le contact avec H₂S doit être certainement reliée au processus d'adsorption/dissociation de H₂S sur l'état initial. Nos résultats, en ce qui concerne la sulfuration, sont donc en accord avec la littérature. Nous confirmons ainsi par mesure de potentiel de surface le garnissage de la surface en espèces chargées négativement S^{2-(a)}, qui correspondent au sulfure analysé par le photopic S 2p des analyses SPX.

Il semble alors que l'on puisse définir un moment dipolaire orienté de l'interface vers le solide entre les espèces négatives S(a) et espèces positives Cu de surface (convention de l'orientation des moments dipolaires dirigés des charges - vers les charges +).

Pour revenir à d'autres comparaisons avec la littérature, Anderson *et al*²⁷ ont présenté la courbe de variation de $\Delta\Phi$ (obtenue par une technique différente notée Secondary Electron Cut-Off) sur Cu(410) qui présente une variation rapide et positive de 450 mV environ, caractéristique d'espèces adsorbées chargées négativement ; les dipôles de surface restent les mêmes. Dans le cas des travaux de Phu Sy Uy *et al*.³¹, l'adsorption de H₂S à 300°C est suivie par mesure de $\Delta\Phi$ par la technique du « Mirror Electron Microscopy » sur Cu(110). Les amplitudes de variations positives varient en fonction de la pression de H₂S, la valeur la plus élevée étant environ 500 mV pour p_{H₂S} = 6,5.10⁻¹⁰ torr après 60 minutes.

Aucun auteur ne mentionne une adsorption sur la surface déjà sulfurée. Nous observons une variation rapide de $\Delta\Phi$ mais qui passe par un palier à environ -600 mV, réversible si l'on stoppe le flux de H₂S (partie B de la figure 15). La variation négative de $\Delta\Phi$ indiquerait, par analogie avec l'analyse de la sulfuration, un moment dipolaire orienté à l'inverse au niveau de l'interface (Figure 17), et une liaison chimique faible de l'adsorbat. Nous faisons donc l'hypothèse que la sulfuration est pratiquement terminée après la première exposition à H₂S mais que cette molécule peut ensuite s'adsorber réversiblement avec une orientation qui compense plus que largement le transfert de charge initial. Cette hypothèse de l'adsorption moléculaire est renforcée par l'effet de la température sur cette adsorption réversible, elle diminue avec le chauffage de la surface et n'est plus détectable après 200°C.



I : sulfuration initiale du métal par exposition à H₂S

II : Adsorption moléculaire (réversible) de H₂S sur l'état sulfuré

Figure 17 : Récapitulatif des transformations de la surface telles qu'elles sont analysées par mesure de potentiel de surface.

* *Oxyde de cuivre*

Par analogie avec le travail mené sous vide, nous avons voulu comparer les résultats de l'adsorption de H₂S par mesure de potentiel de surface sur cuivre métallique avec ceux concernant l'adsorption sur substrat oxyde de cuivre.

Un nouvel échantillon poli est introduit dans la cellule où il est oxydé « in situ » dans les conditions décrites au chapitre II. L'état de surface ne peut pas être vérifié mais nous nous sommes mis dans les conditions de température et de pression de préparation de l'oxyde Cu(I). Il est cependant possible que des îlots de CuO soient formés sur la surface.

La figure 18 présente l'évolution de $\Delta\Phi$ lors de l'adsorption de H₂S à différentes températures sur la surface d'oxyde, dont l'état n'est initial que lors de la première adsorption. Si on nomme « enveloppe » le tracé reliant les points représentant les valeurs de $\Delta\Phi$ à l'état stationnaire soit sous flux H₂S, soit sous flux d'argon, on observe que les deux enveloppes évoluent de façon parallèles dans la première partie de la figure 18 (zone A), à température ambiante. Les valeurs sous gaz inerte sont supérieures à celles sous flux sulfuré, elles augmentent jusqu'à un maximum pour se stabiliser à une valeur de $\Delta\Phi$ inférieure à celle de départ. Ensuite (zone B₁), les séries de valeurs sous H₂S ou Ar présentent les caractéristiques d'une adsorption réversible telle que celle présentée en figure 15.

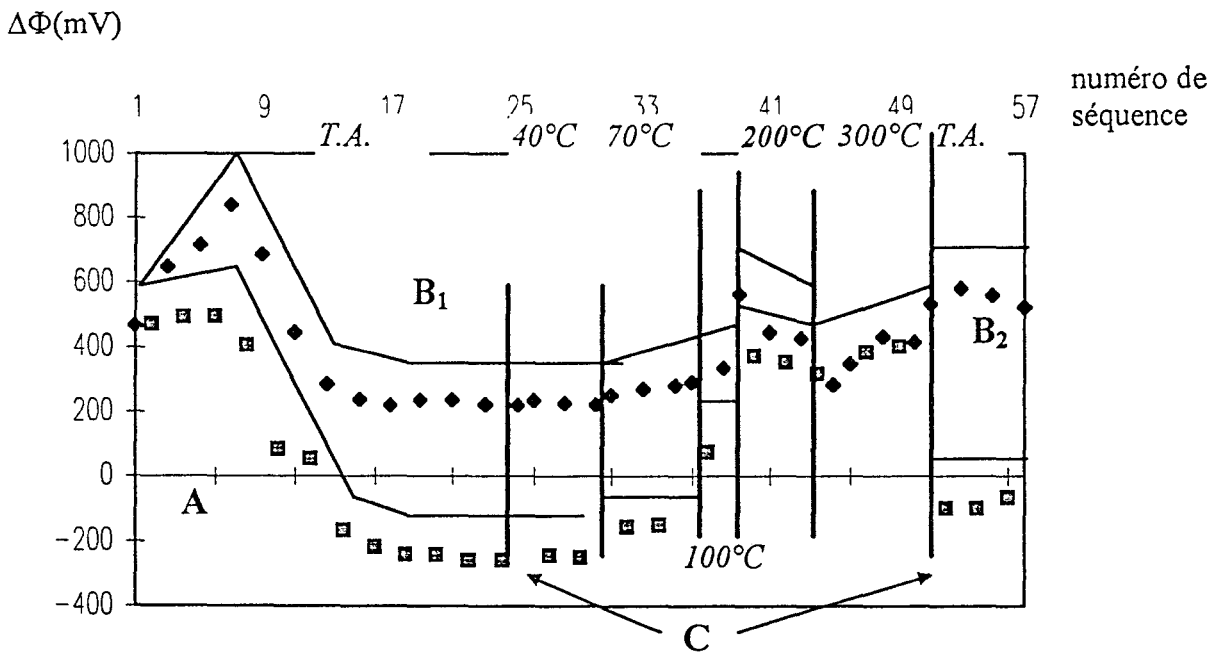


Figure 18 : Evolution de $\Delta\Phi$ avec les séquences H₂S/Ar sur Cu₂O à différentes températures

Lorsque la température s'élève à 40°C, les phénomènes observés sont quasiment identiques à ceux enregistrés à température ambiante : adsorption réversible sous H₂S d'amplitude -475 mV/ +470 mV. A 70°C, le comportement en adsorption/désorption reste comparable mais son amplitude diminue (- 415 mV/+ 430 mV).

Cet effet de la température sur l'adsorption de H₂S s'accroît avec l'augmentation de la température d'adsorption : à 100° C ± 370 mV/400 mV, à 200°C ± 95 mV/75 mV et à 300°C, les variations n'existent pratiquement plus. Cette évolution avec la température est très similaire à celle de l'adsorption de H₂S sur le substrat déjà sulfuré à température ambiante. Il faut noter aussi la légère évolution du potentiel sous Ar, qui augmente avec l'augmentation de la température du substrat. De retour à température ambiante (zone B₂), l'adsorption de H₂S reprend les caractéristiques d'une adsorption réversible d'amplitude ± 600 mV, ce qui est équivalent aux valeurs obtenues à température ambiante sur Cu°.

✧*Discussion*

Il semblerait que l'adsorption soit plus complexe sur le substrat oxyde de cuivre qui est un semi-conducteur. En effet nous détectons, pour les premières séquences d'adsorption à température ambiante, une évolution passant par un maximum pour les valeurs sous Ar mais nous n'observons pas une forte augmentation du potentiel qui correspondrait, comme dans le cas de Cu°, à un transfert d'e⁻ du métal vers l'adsorbat. Si on fait une lecture plus phénoménologique des résultats, en nous basant sur la connaissance que nous avons par ailleurs de la sulfuration d'un oxyde, nous pouvons penser que, dans un premier temps (A), il y

a substitution des atomes oxygène de surface par des atomes soufre jusqu'à l'obtention d'une couche de surface garnie en espèces S²⁻. La surface sulfurée se comporte alors (B) comme le substrat métallique sulfuré avec les séquences sous H₂S : variations de potentiel négatives, réversibles. L'amplitude des variations (- 470 mV/+ 460 mV) est cependant un peu inférieure au cas du cuivre métallique. Dans cette hypothèse, la température doit induire le même type de comportement : diminution de l'amplitude d'adsorption, et c'est bien ce qui est observé (C). De retour à température ambiante (B₂), le comportement du matériau garde celui de la zone B₁, car il y a toujours une couche sulfurée en surface, la transformation de substitution des ions O²⁻ n'a pas lieu.

Dans la littérature, Uy³¹ a travaillé sur substrat Cu(110) pré-traité à l'oxygène et a adsorbé H₂S à faible pression (jusqu'à 11.10⁻¹⁰ torr), à 300°C. Il observe des périodes dites d'induction de 1 à 13 minutes qu'il n'observait pas sur Cu(110) propre, et après 90 minutes, les variations $\Delta\Phi$ positives sont dans la gamme 60-210 mV par rapport à l'état de surface oxygéné. Uy attribue le temps d'induction au remplacement progressif des atomes d'oxygène par les atomes de soufre mais ne remarque pas de changement particulier dans les variations de potentiel de surface.

** mesures $\Delta\Phi$ sous atmosphères réactives*

① La figure 19 présente les variations de potentiel d'une surface sulfurée issue du métal en milieu réducteur. Lorsqu'on chauffe sous argon à 260°C, pendant 6 heures, à partir de l'état sulfuré à température ambiante, $\Delta\Phi$ augmente régulièrement mais pas très fortement jusqu'à 930 mV. De retour à température ambiante, la valeur de $\Delta\Phi$ mesurée est encore un peu supérieure à 970 mV. D'après les études SPX, le recuit sous gaz inerte a dû simplement aider à la restructuration de la couche sulfurée sans désorption.

C'est sur cet état « restructuré » du cuivre métallique sulfuré que nous avons étudié le passage sous hydrogène à différentes températures. A température ambiante, la variation $\Delta\Phi$ diminue sous H₂ de 75 mV, et il n'y a pratiquement pas de variation à 100°C. A 200°C, il y a une nouvelle diminution du potentiel de 190 mV, puis la surface n'évolue pratiquement plus à 300°C et 350°C.

L'arrêt du chauffage induit une augmentation de $\Delta\Phi$ de 60 mV et cela n'évolue plus de retour sous Ar. Sur ce nouvel état de surface, on mène des séquences d'adsorption et désorption sous H₂S et H₂, à température ambiante. Nous détectons deux tracés distincts pour

l'ensemble des points sous H₂ et sous H₂S, dont l'écart est de ± 580 mV environ. Ce comportement est très similaire à celui de la surface lors de séquences H₂S /Ar, il semble que l'hydrogène ne joue pas, à cette température, de rôle particulier, comme nous l'avions vu par SPX.

$\Delta\Phi$ (mV)

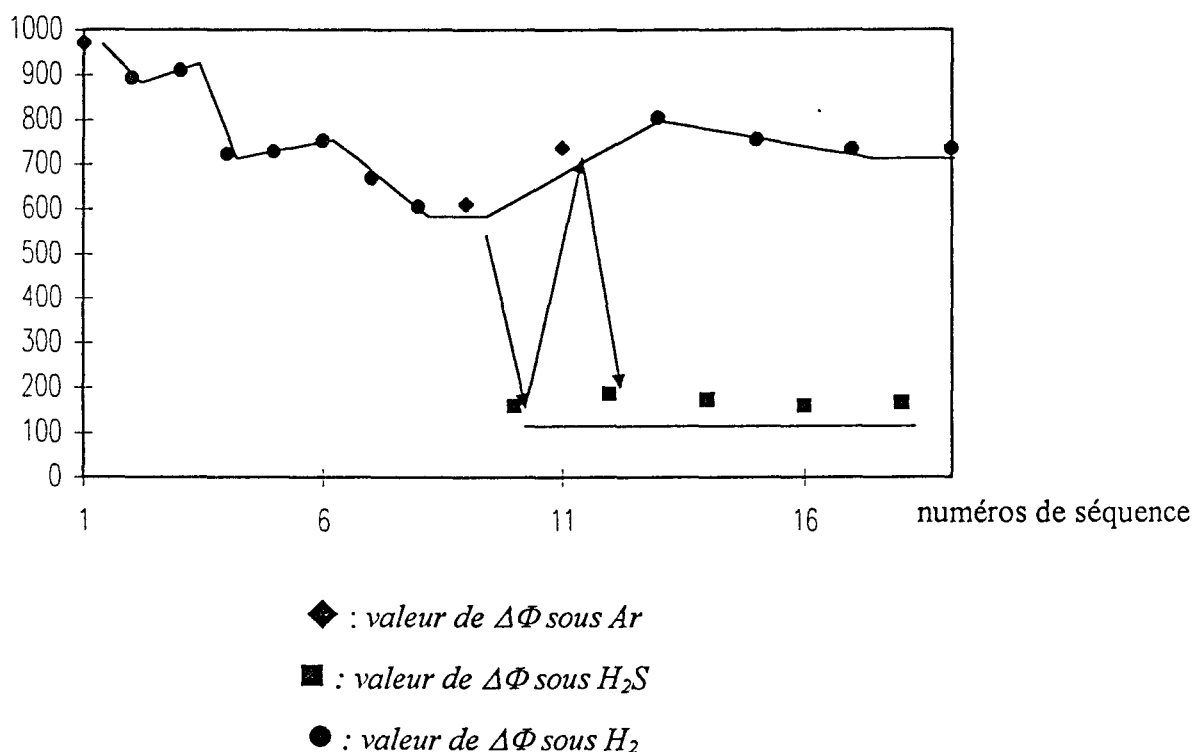


Figure 19 : Evolution des valeurs à l'état stationnaire sous H₂ et H₂S à différentes températures.

⊙ Le traitement d'une surface sulfurée sous flux d'oxygène à température ambiante fait diminuer $\Delta\Phi$ de 300 mV environ et si on chauffe l'échantillon sous oxygène, la valeur de $\Delta\Phi$ augmente jusqu'à 1030 mV à 170°C. Cette évolution en température correspond à un transfert électronique : une augmentation des espèces chargées négativement sur la surface. Ce comportement est aussi observé lorsqu'on traite une surface sous oxygène avec adsorption, sur la surface, d'espèces O^{δ-}. D'après ce qui a été fait dans le spectromètre par SPX, l'addition d'oxygène entraîne la désorption de soufre adsorbé sur un échantillon oxydé. Ici, la pression d'oxygène est nettement plus élevée que dans le spectromètre, aussi, on peut penser que l'effet d'oxydation est important sur le matériau. De retour à température ambiante, nous reprenons

les séquences H₂S/Ar et constatons sur cet échantillon déjà sulfuré, un comportement quasiment identique à celui de la figure 15, sur cuivre métallique : une adsorption réversible d'amplitude ± 600 mV environ.

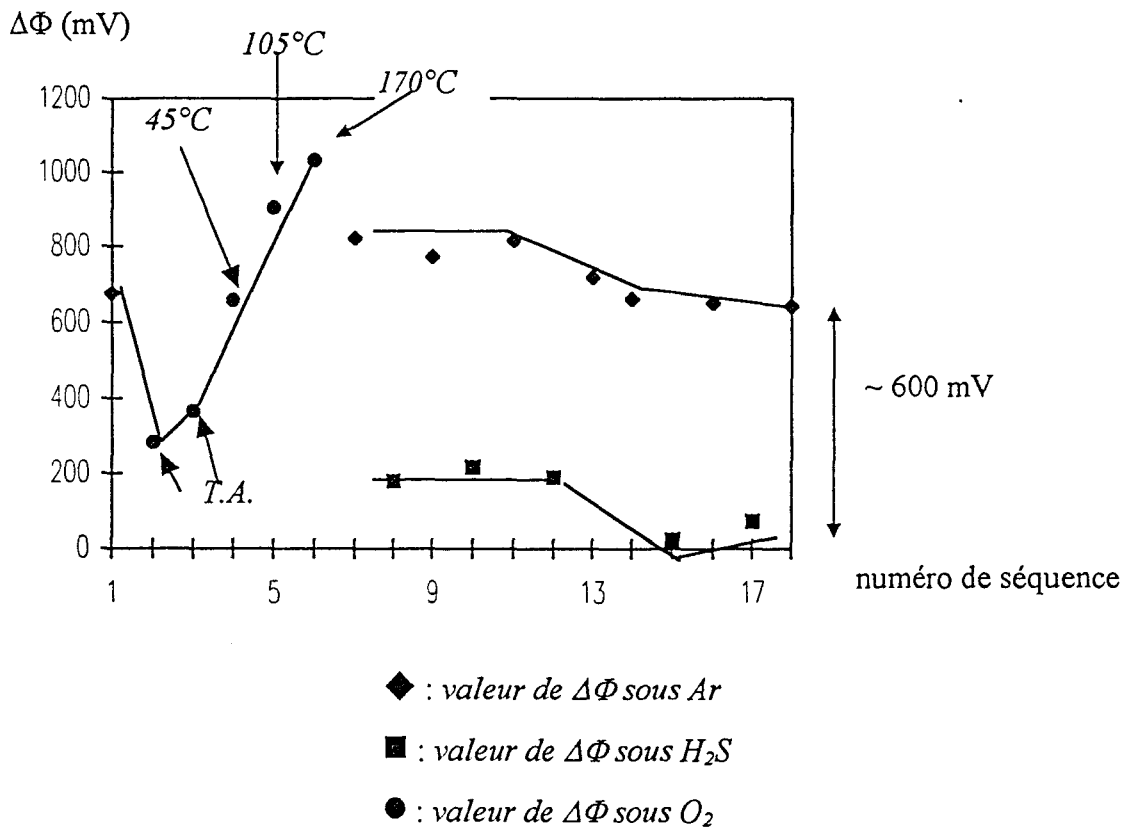


Figure 20 : Evolution des valeurs $\Delta\Phi$ à l'état stationnaire sous O₂ et H₂S à différentes températures.

Ce « test à H₂S » nous permet de dire que la couche sulfurée est toujours présente et que, si l'on reprend les premières hypothèses, on adsorbe réversiblement une espèce H₂S moléculaire sur couche sulfurée.

V-5-Conclusions

* études par spectroscopies sous vide

Nous avons mis en évidence des comportements différents lors de l'adsorption dissociative de la molécule H₂S sur substrats de cuivre, et ces comportements semblent dépendre davantage de la nature chimique du substrat que de la température, dans la gamme de la température ambiante à 400°C. En aucun cas, la molécule H₂S(a) non dissociée n'a été mise en évidence. Cu⁰ est un substrat initial plus réactif que Cu₂O ou CuO mais seule une fraction de la dernière couche de surface semble modifiée par H₂S à saturation. Par ailleurs, une faible partie des espèces sulfures a diffusé dans la masse du solide. Sur CuO, un mécanisme d'oxydoréduction se déroule sur la surface, pendant les premières valeurs d'exposition à H₂S, et les fortes expositions conduisent à la formation du sulfure déjà observé sur les autres états de surface.

Les résultats sur les oxydes sont interprétés par l'adsorption dissociative de H₂S suivie par un mécanisme d'échange O/S qui ne concerne que quelques (~2-3) monocouches externes. La préadsorption de vapeur d'eau à température ambiante sur Cu₂O, inhibe l'adsorption de H₂S sur la surface qui n'adsorbe plus qu'environ 1/10^e de la quantité de référence sur Cu₂O sec.

Les espèces adsorbées ont montré qu'elles étaient fortement liées aux différents états de surface étudiés dans ce travail, puisque, seul, un traitement oxydant en température jusqu'à 400°C a permis la réaction avec les sulfures pour entraîner la régénération de l'échantillon.

* étude par mesure de variation de potentiel de surface

La mesure de variation de potentiel de surface a été appliquée à l'étude de l'interaction de H₂S avec différents substrats de cuivre polycristallin.

La forte réactivité du cuivre métallique en présence de H₂S est caractérisée par une variation positive, rapide et importante de $\Delta\Phi$.

Ce résultat est en accord avec les variations de $\Delta\Phi$ dans le cas de substrats monocristallins sulfurés.

Les séquences suivantes de traitements montrent la formation de H₂S moléculaire sur la couche sulfurée, un état que nous ne pouvions obtenir lors d'analyses sous vide.

De même, la sulfuration du substrat oxydé permet de mettre en évidence un autre comportement des variations de potentiel de surface lors du traitement initial que nous attribuons à l'échange de surface O/S.

Le test de la sulfuration à H₂S d'une surface polycristalline de cuivre suivie par mesure de variation de potentiel de surface permet de savoir si une couche sulfurée de surface est présente ou non, quels que soient les traitements que la surface a pu subir (hydrogène, oxygène etc...).

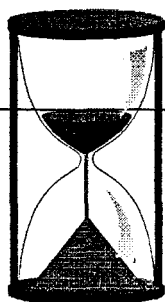
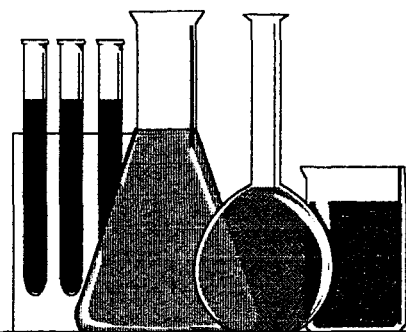
V-6- Bibliographie

- 1 J.Oudar, *Catal.Rev.Sci.Eng.*, **22**, 171, 1980
- 2 Y.Berthier, F.Delamare, E.Hondios, H.Huber, P.Marcus, A.Masson, J.Oudar, G.E.Rhead, « Adsorption on metal surfaces, an integrated approach », Edition J.Bénard, Elsevier, 1983
- 3 L.Peralta, E.Margot, Y.Berthier, J.Oudar, *J.Microsc.Spectrosc.Electron.*, **3**, 151, 1978
- 4 J.L.Domange, J.Oudar, *Surf.Sci.*, **11**, 184, 1968
- 5 C.H.Bartholomew, P.K.Agrawal, J.R.Katzer, *Adv.Catal.*, **31**, 135, 1982
- 6 T.E.Graedel, J.P.Franey, G.W.Kammlott, J.M.Vandenberg, *J.Electrochem.Soc.*, **134**, 1632, 1985
- 7 T.E.Graedel, J.P.Franey, G.J.Gualtieri, G.W.Kammlott, J.M.Vandenberg, D.L.Malm, *Corros.Sci.*, **25**, 1163, 1985
- 8 S.P.Sharma, *J.Electrochem.Soc.* **127**, 21, 1980
- 9 C.T.Campbell, B.E.Koel, K.A.Daube, *J.Vac.Sci.Technol. A* **5**, 810, 1987
- 10 C.T.Campbell, B.E.Koel, *Surf.Sci.*, **183**, 100, 1987
- 11 B.J.Hinch, J.W.M.Frenken, G.Zhang, J.P.Toenniis, *Surf.Sci.*, **183**, 100, 1987
- 12 L.Ruan, I.Stensgaard, F.Besenbacher, E.Laegsgaard, *Ultramicroscopy*, **42-44**, 498, 1992
- 13 A.Atrei, A.L.Johnson, D.A.King, *Surf.Sci.*, **254**, 65, 1991
- 14 K.T.Leung, X.S.Zhang, D.A.Shirley, *J.Phys.Chem.*, **93**, 6164, 1989
- 15 L.Moroney, S.Rassias, M.W.Roberts, *Surf.Sci.*, **105**, L249, 1981
- 16 J.Lin, J.A.May, V.Didzioulis, E.J.Solomon, *J.Am.Chem.Soc.*, **114**, 4718, 1992

- 17 A.Galtayries, J.-P.Bonnelle, *Surf. Interface Anal.*, **23**, 171, 1995
- 18 G.Deroubaix, P.Marcus, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 39, 1992
- 19 S.K.Chawla, N.Sankarraman, J.H.Payer, *J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom.*, **61**, 1, 1992
- 20 M.F.Ebel, *Surf. Interface Anal.*, **2**, 173, 1980
- 21 K.Laajalehto, I.Kartio, P.Nowak, *Appl.Surf.Sci.*, **81**, 11, 1994
- 22 R.V.Siriwardane, J.A.Poston, *Appl. Surf.Sci.*, **68**, 65, 1993
- 23 C.G.Gachet, L.de Mourgues, M.Vrinat, J.-C.Colson, A.Steinbrunn, C.Lattaud, J.-P.Bonnelle, L.Gengembre, *J.Chim. Phys.*, **84**, 543, 1987
- 24 T.Kyotani, H.Kawashima, A.Tomita, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 218, 1989
- 25 O.J.Cain, R.W.Vook, *Thin Solid Films*, **58**, 209, 1979
- 26 L.Luo, J.Zhang, S.Cai, L.Su, J.Zhang, *J.Electroanal.Chem.*, **316**, 341, 1991
- 27 S.E.Anderson, G.L.Nyberg, *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**, 325, 1985
- 28 I.Szymerska, M.Lipski, *J.Catal.*, **47**, 144, 1977
- 29 K.Prabhakaran, P.Sen, C.N.R.Rao, *Surf. Sci. Lett.*, **169**, L301, 1986
- 30 K.Kishi, M.W.Roberts, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 1721, 1975
- 31 Phu Sy Uy, J.Bardolle, M.Bujor, *Surf. Sci.*, **134**, 713, 1983
- 32 Proc. of the « XIV^e Colloque de Physique et Chimie des Surfaces Solides, Antibes, Le vide, p.83, 1978

Evolution en présence de SO_2

chapitre VI



VI- Evolution en présence de SO₂

Ce chapitre présente l'étude des espèces de surface formées durant l'interaction de SO₂ avec nos substrats habituels : le cuivre métallique polycristallin et les oxydes Cu₂O et CuO correspondants. Nous avons voulu mener une étude identique à celle de H₂S pour établir des comparaisons avec le chapitre V et mieux définir le comportement du cuivre face aux molécules soufrées gazeuses. Des résultats de spectrométrie de masse couplée à l'appareillage SPX sont mentionnés dans ce chapitre, le quadripole n'étant pas encore monté au moment de l'étude de la molécule H₂S.

VI-1- Introduction

Dans le domaine de l'étude des interactions de SO₂ avec les surfaces des solides, quatre grands domaines peuvent être dégagés :

- SO₂ est l'un des polluants atmosphériques majeurs ayant des effets particulièrement néfastes sur la santé, sur la corrosion des métaux et c'est une des origines des pluies acides¹⁻⁶,
- SO₂, produit par la combustion des fioules, essences, carburants pour moteurs diesels ou charbons qui contiennent des quantités importantes de soufre, est un poison pour certains catalyseurs⁷,
- SO₂ est un réactif impliqué dans des réactions sur catalyseurs massiques ou supportés tels que ceux intervenant dans la synthèse de SO₃, à partir de SO₂, ou le procédé Claus pour obtenir le soufre élément⁸⁻¹²,
- l'adsorption de SO₂ sur monocristaux ou sur surface polycristallines¹⁴⁻²⁰ est étudiée dans un très large domaine de température : de -193°C/- 173°C à 580°C, pour améliorer la compréhension des interactions à l'échelle de la molécule.

Dans le cas plus particulier qui nous intéresse, les interactions du cuivre avec SO₂ sont au croisement, en quelque sorte, de tous ces domaines généraux dans lesquels SO₂ intervient. Le cuivre peut être le matériau concerné par les problèmes de corrosion¹⁻² lors des différentes étapes de son utilisation, ou bien le composant directement impliqué en catalyse. Par exemple, le procédé Shell de désulfuration consiste en la réaction de SO₂ avec l'oxyde de cuivre (II) pour former du CuSO₄. Dans les études plus fondamentales de l'adsorption de SO₂ sur des

surfaces bien définies, le cuivre a une place clé dans la classification périodique des éléments.

En effet, on relève dans la littérature que l'adsorption de SO₂ se fait de façon dissociative à faible pression sur les surfaces Rh(110)¹⁴, Ni(111)¹⁵, Ni(110)^{1, 15}, le nickel polycristallin¹⁷, Pd(100)¹⁷⁻¹⁸, Pt(110)¹⁹ ou encore Pt(111)¹⁸⁻¹⁹. Par ailleurs, il existe des substrats comme l'or ou l'argent polycristallin, ou une face monocristalline Ag(110)²⁰ sur lesquels autour de $\sim 10^{-5}$ torr, SO₂

26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
	45 Rh	46 Pd	47 Ag
		78 Pt	79 Au

Tableau 1 : extrait du tableau périodique des éléments

est principalement adsorbée sous forme moléculaire, avec l'atome S interagissant directement avec les atomes métalliques exposés. La place du cuivre dans le tableau périodique des éléments (tableau 1) nous indique qu'il est intéressant, vu les résultats de la littérature concernant ses voisins, de connaître sa réactivité vis à vis de SO₂. Sun *et al*²¹ ont fait une revue de la chimie de surface de SO₂ sur substrats métalliques et ont noté une forte importance de la température de traitement sur la nature de l'adsorption entre -173°C et 25°C.

Toutes ces informations ont été obtenues sur les surfaces métalliques ou sur des catalyseurs grâce à une variété importante de techniques d'analyses, comme les techniques de spectroscopie infrarouge (IR, IR en transmission, FTIRAS : Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy), les techniques de spectroscopie de surface (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy, SPX, LEED : Low Energy Electron Diffraction, SEA), la spectroscopie Raman, la TPD : Temperature Programmed Desorption, la thermogravimétrie, la réduction cathodique, les mesures de variation de potentiel. Ces techniques, complémentaires, permettent de chercher la nature des espèces adsorbées, connaître leur réactivité sur la surface et d'étudier la désorption des espèces adsorbées dans certaines gammes de température.

Dans le cas du cuivre et de ses oxydes, les données de la littérature sur la réaction avec SO₂ sont peu nombreuses, et mettent en valeur certains débats sur la réactivité des substrats.

Sur Cu(100), Leung²¹ *et al.* ont observé par EELS du SO₂ physisorbé à -173°C mais à température ambiante, ils ont noté la dissociation de la molécule SO₂ et la formation d'espèces sulfites adsorbées. Un recuit de cette surface à 77°C a induit des changements drastiques au niveau du spectre de vibration qui prouveraient la désorption d'espèces qui seraient sur la surface de type -SO ou -SO₃. A 227°C, il n'y aurait plus d'évolution.

Sur Cu(111), Ahner²² et Baxter¹³ ont observé des espèces moléculaires respectivement à -193°C et -100°C. A températures plus élevées, Baxter *et al.*¹³ n'observaient plus d'adsorption à température ambiante et a fortiori à 200°C, ce qui est un premier résultat controversé, tandis qu'Ahner *et al.*²² constataient la saturation progressive de la surface en élément S après plusieurs cycles d'adsorption/recuits à 587°C. Une analyse LEED a caractérisé cette saturation par une structure ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R $\pm 19,1^\circ$ classique pour un recouvrement en soufre sur Cu(111). Les auteurs s'interrogent cependant sur le mécanisme de cette réorganisation de surface et sur la place de l'oxygène dissocié.

Sur cuivre polycristallin, Saleh²³ n'observait pas, comme Baxter¹³ sur monocristal, d'adsorption à température ambiante

Dans le cas des catalyseurs au cuivre déposés sur silice ou alumine⁸⁻¹¹, il semblerait que la dissociation de SO₂ soit constatée unanimement à température proche de l'ambiante. Padley *et al.*⁹⁻¹¹ ont étudié l'effet d'un prétraitement du catalyseur Cu/SiO₂ par SO₂ et ont trouvé que SO₂ se chimisorbait sur Cu⁰ à 23°C. Hutchings *et al.*¹², de même, ont conclu qu'un catalyseur Cu/Al₂O₃ traité par SO₂ à 25°C possédait des sites Cu⁰ et Cu⁺ et des espèces soufrées adsorbées. Ils en ont déduit que l'adsorption de SO₂ sur Cu/Al₂O₃ entraînait l'oxydation de la surface en Cu⁺. Centi *et al.*²³ ont aussi étudié l'adsorption de SO₂ sur Cu/Al₂O₃ à 300°C avec un mélange SO₂ + O₂ et ont observé différentes espèces sulfates qu'ils réduisent, sous flux d'hydrogène à 450°C, en SO₂ qui se désorbe.

Du côté de l'étude de l'adsorption de SO₂ sur les oxydes de cuivre, Kent *et al.*²⁵ font la revue des travaux en 1977 sur CuO : l'empoisonnement du catalyseur se produirait par la formation de sulfates ou par la chimisorption d'espèces SO₂/SO₃ selon Farranto²⁶. La présence de sulfites ou sulfates est mentionnée dans plusieurs autres travaux. A 400°C, ce serait le mécanisme d'empoisonnement²⁵ par espèces sulfates qui serait prépondérant sur un catalyseur type CuO/Al₂O₃, ce que confirmerait Fishel *et al.*²⁷. Kent *et al.*²⁵, de leur côté, ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour suivre l'adsorption de SO₂ sur CuO à température ambiante, identifier les espèces de surface formées lors de l'adsorption et déterminer leur stabilité. Ils concluent qu'il se forme en quantité à peu près égale une monocouche de sulfate et de sulfite de surface. A plus hautes températures, ils observent la formation de sulfates de cuivre massiques jusqu'à 400°C, mais à partir de cette température et jusqu'à 600°C, les sulfates se décomposent pour libérer du SO₂. Plus récemment, Baxter *et al.*¹³ ont étudié l'interaction de

SO₂ sur Cu₂O et CuO. A -100°C, SO₂ réagit sur Cu₂O à faible exposition (5 L, avec 1L = 10⁻⁶ Torr.s) pour donner une espèce sulfite adsorbée et, à plus forte exposition, (1200 L), une espèce de type Cu_xS est détectée. De nouveau à 20°C, l'espèce SO₃(a) est présente et sous recuit à 200°C, une espèce sulfure est détectable. D'un autre côté, à 200°C, il n'y a apparemment plus de réaction. Du côté de CuO, à -100°C et 25°C, l'espèce sulfite serait prépondérante et les espèces sulfates, dans cette étude, n'apparaîtraient que dans le cas de la coadsorption SO₂ + O₂.

Dans le domaine de la corrosion atmosphérique, Persson *et al.*³ ont cherché à étudier les étapes initiales de corrosion du cuivre dans des conditions plus proches de la réalité : atmosphère humide, à température ambiante, pendant 170 heures. Les analyses combinées de réduction cathodique et de SPX permettent de présenter un modèle de surface corrodée comprenant une couche d'oxyde de cuivre (I), avec une couche adjacente de sulfite et sulfate de cuivre. Eriksson⁴ *et al.* et Sydberger⁵ *et al.* ont aussi travaillé sur la corrosion du cuivre par SO₂ en atmosphère humide et ont identifié des composés complexes de cuivre (I) et (II) hydratés.

VI-2- Résultats par SPX et SIR

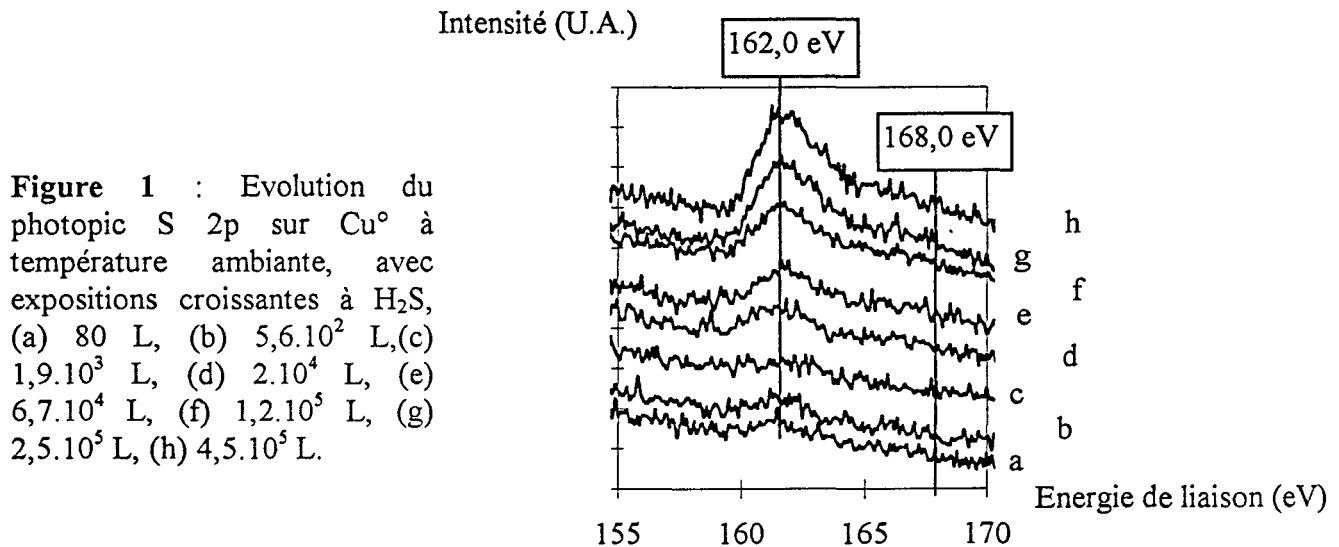
* Adsorption sur Cu°

➤ à température ambiante

Quand la surface du cuivre est soumise à des expositions croissantes de SO₂ à 10⁻⁵ mbar, plusieurs modifications dans les spectres de photoélectrons indiquent que la surface du substrat métallique est progressivement transformée. Lors des premières expositions, l'intensité du photopic S 2p augmente (Figure 1), à une énergie de liaison de 162,0 eV, ce qui est significatif de la présence d'espèces sulfures (voir tableau 2).

Dans les conditions de l'expérience, SO₂ est donc dissocié sur le cuivre métallique. A plus fortes expositions, on détecte un large épaulement au niveau des fortes énergies de liaison du pic S 2p, épaulement qui révèle la présence de soufre dans un degré d'oxydation supérieur comme un sulfite ou un sulfate. Dans la suite des résultats, cette espèce sera notée SO_x (a) ou soufre oxydé.

Leurs caractéristiques au niveau des énergies de liaison seront discutées ensuite. L'intensité du pic principal (918,6 eV) des raies Auger CuLMM diminue avec les adsorptions ce qui s'explique par une contribution plus importante du pic correspondant à l'oxyde de cuivre (I) à 916,5 eV (tableau 2).



La figure 2 représente l'évolution des photopics S 2p et O 1s intégrés en fonction de l'exposition à SO₂, à température ambiante. Clairement, cette figure montre que la densité de surface des deux espèces S et O augmente, mais la composante S 2p atteint une limite de saturation tandis que le photopic O 1s n'atteint pas une telle limite.

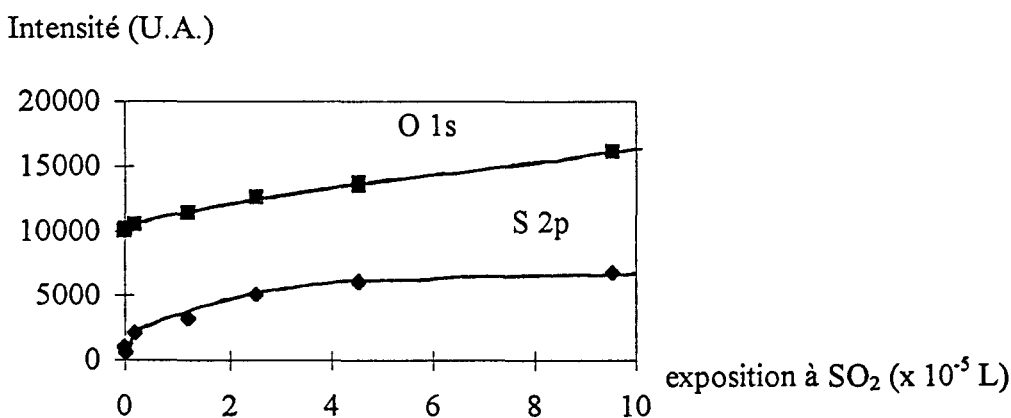


Figure 2 : Evolution des pics intégrés S 2p et O 1s en fonction de l'exposition à SO₂ à température ambiante.

En conséquence, le rapport atomique nO / nS , calculé à partir des pics O 1s et S 2p en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'atténuation du signal dans le solide, comme ces espèces sont supposées se trouver dans les couches extrêmes de la surface, n'est pas constant avec les

Composés sulfurés	Cu 2p _{3/2}	O 1s	S 2p	CuL ₂₃ M ₄₅ M ₄₅	Réf.
CuS	931.8		162.4		28
CuS	932.5		162.5	918.1	29
CuS			161.3		32
CuS			162.5		32
Cu ₂ S	932.2		162.2		27
Cu ₂ S	932.6		161.8	918.0	29
Cu ₂ S			162.2		32 et références citées
Cu ₂ S			161.8		32 et références citées
Cu ₂ S			161.3		15
S ²⁻			161.3		30
S ₂ ²⁻			162.5		30
Na ₂ S ₂ O ₃ (S-SO ₃)			162.2		31
Na ₂ S ₂ O ₃ (S-SO ₃)			167.5		31
Na ₂ S ₂ O ₄			166.4		31
Na ₂ SO ₃			166.2		31
SO ₄ ²⁻			168.5		30
CuSO ₄	935.2	531.9	168.8	915.9	29
Na ₂ S ₂ S ₂ O ₈			168.8		31
CuSO ₄			169.5		32 et références citées
CuSO ₄	935.0		169.4		27
CuSO ₄		530.8	168.0		15
ZnSO ₄			169.8		32 et références citées
Cu ⁰	932.8			918.5	notre travail
Cu ₂ O	932.8	530.5		916.5	notre travail
CuO	933.5	529.7		917.7	notre travail
SO ₂ gazeux		539.6	174.8		15
SO ₂ /Ni cond. à -196 °C		532.5	168.0		15
SO ₂ /Ni cond. à T.A		531.2	162.9 166.9		15
SO ₂ /Au cond. à -196°C			168.4		16
SO ₂ /Cu ⁰ (T.A.)			162.0 -168.0 (ε)	918.6	notre travail
SO ₂ /Cu ⁰ cond. -123°C			169.3		notre travail
SO ₂ /Cu ₂ O (T.A)			162.1 168.1		notre travail
SO ₂ /CuO (R.T.)			162.0 166.7		notre travail
SO ₂ /CuO à 100°C			162.0 168.0		notre travail

Tableau 2 : Comparaison entre les données SPX de différentes expériences de notre travail avec les données de la littérature

expositions croissantes (Figure 3). Cette évolution confirme la dissociation de SO₂ sur Cu⁰, l'adsorption laissant principalement sur la surface des sulfures, et, à un degré moindre, des oxygènes adsorbés et des groupements SO_x (a).

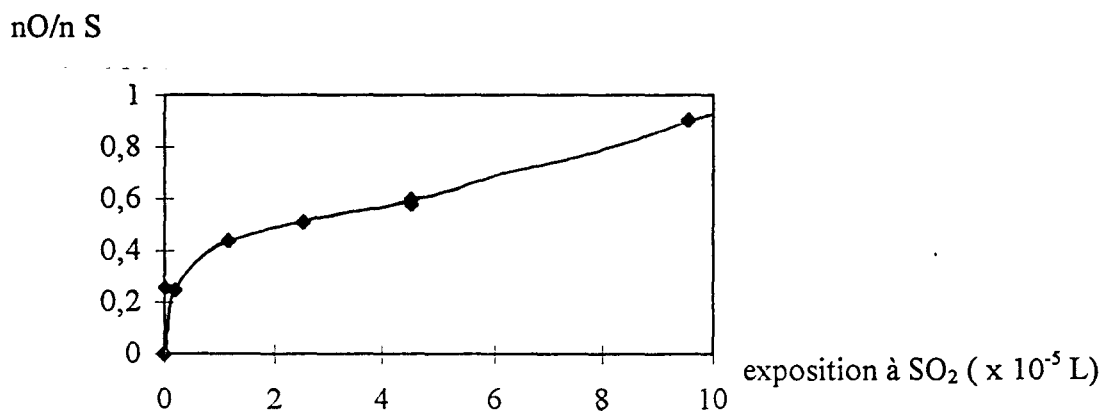


Figure 3 : Evolution du rapport atomique nO/nS calculé à partir des photopics O 1s and S 2p en fonction de l'exposition à SO₂.

Après l'adsorption de soufre à partir de SO₂ à température ambiante, la surface est soumise à des séquences de décapages ioniques aux ions argon Ar⁺ et à des recuits sous UHV (Ultra-Haut Vide). Environ 1/3 du soufre présent est éliminé par deux étapes successives de décapage ionique, tandis qu'un recuit jusqu'à 430°C restaure environ l'intensité initiale (Figure 4). Ce résultat indique que, comme dans le cas de H₂S, le soufre n'est pas seulement présent dans les couches supérieures mais qu'une certaine fraction a diffusé dans la masse.

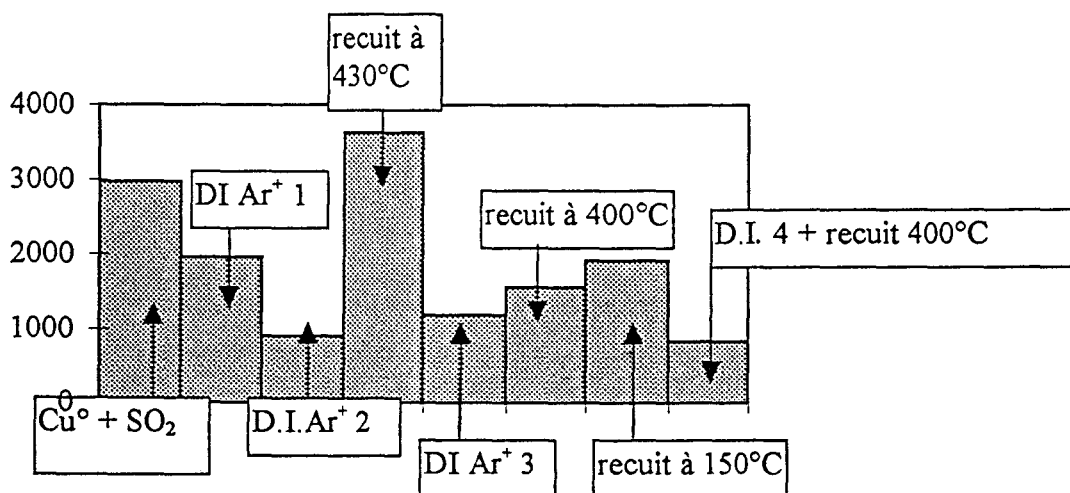


Figure 4 : Influence du décapage aux ions Ar⁺ et des recuits sur l'intensité du photopic S 2p après adsorption à saturation de SO₂ à température ambiante sur Cu⁰.

➤ à 400°C

Quand SO₂ interagit avec Cu^o à 400°C, le photopic S 2p est à nouveau situé sur le spectre à une énergie de liaison de 162,0 eV, avec une évolution de l'intensité similaire à celle obtenue à température ambiante, bien que moins importante du point de vue de la valeur à saturation. Cependant, la principale différence avec les résultats obtenus à température ambiante est qu'il n'y a pas d'épaule du côté des fortes énergies de liaison (Figure 5), ce qui signifie qu'aucune espèce de soufre oxydé ne se forme sur la surface.

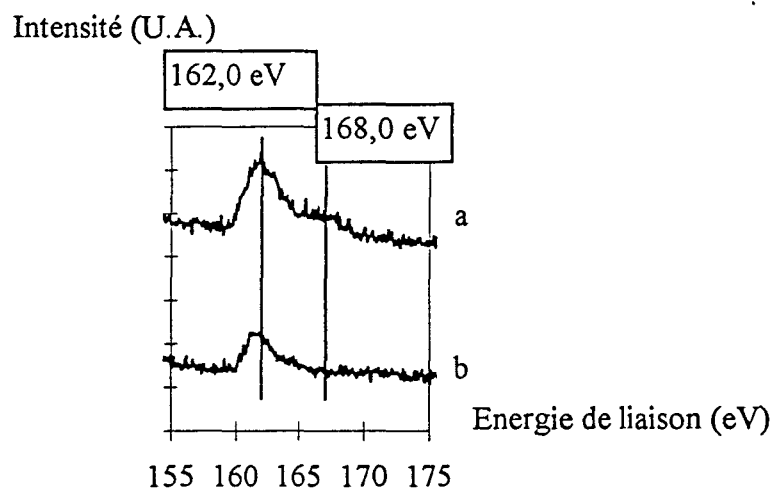


Figure 5 : Comparaison des spectres à saturation sur Cu^o (a) température ambiante, (b) 400°C.

De son côté, le photopic O 1s évolue différemment qu'à température ambiante., d'après les résultats donnés en figure 6, l'aire du pic reste à peu près constante_on peut toutefois déceler une légère diminution_avec les expositions croissantes à SO₂.

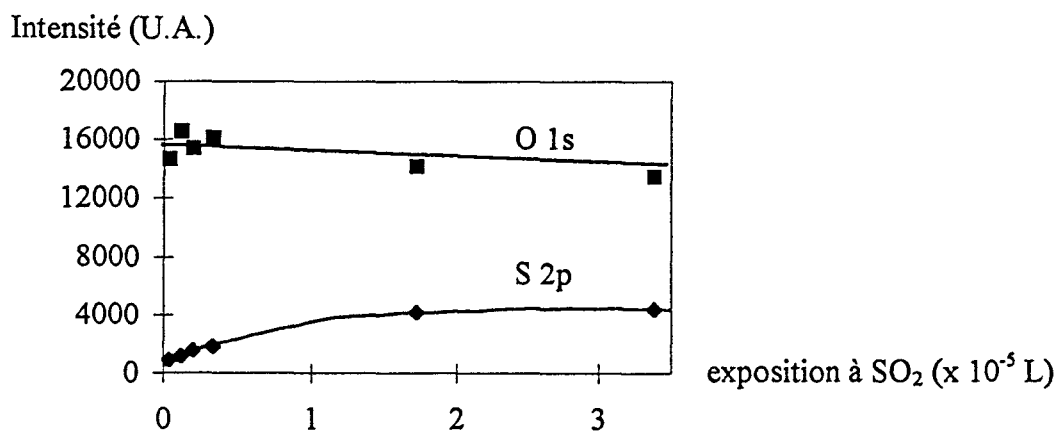


Figure 6 : Evolution des pics intégrés S 2p et O 1s en fonction de l'exposition à SO₂ à 400°C.

Ainsi, l'adsorption dissociative de SO₂ n'induit pas d'adsorption d'oxygène, qui à 400°C, peut se recombinaison pour désorber sous forme d'oxygène moléculaire.

Plusieurs recuits à 400°C sous UHV de la surface saturée en soufre à 400°C montrent que l'intensité du pic S 2p ne change pas de façon significative. Après le test en température de la réactivité de la couche sulfurée, nous avons utilisé le décapage aux ions argon sur l'état de saturation de la surface, et nous observons une diminution comme il est attendu, de l'intensité du soufre au niveau S 2p (Figure 7). De façon similaire à ce que nous avons fait avec SO₂ sur Cu° à température ambiante ou avec H₂S sur les surfaces de cuivre (chap V), nous avons mené là encore des séquences alternées de décapage aux ions argon avec des recuits pour estimer la diffusion du soufre dans le matériau. Plusieurs cycles sont nécessaires pour supprimer le soufre, dans les limites de l'analyse SPX. Ce qui confirme la diffusion du soufre dans la masse de l'échantillon. Des analyses SIR sur l'échantillon confirment la présence de soufre et d'un peu d'oxygène sur la dernière couche de surface, et les signaux ne se modifient pas durant le recuit à 430°C : les ions hélium n'ont pas un effet suffisamment décapant pendant les quelques minutes de l'analyse.

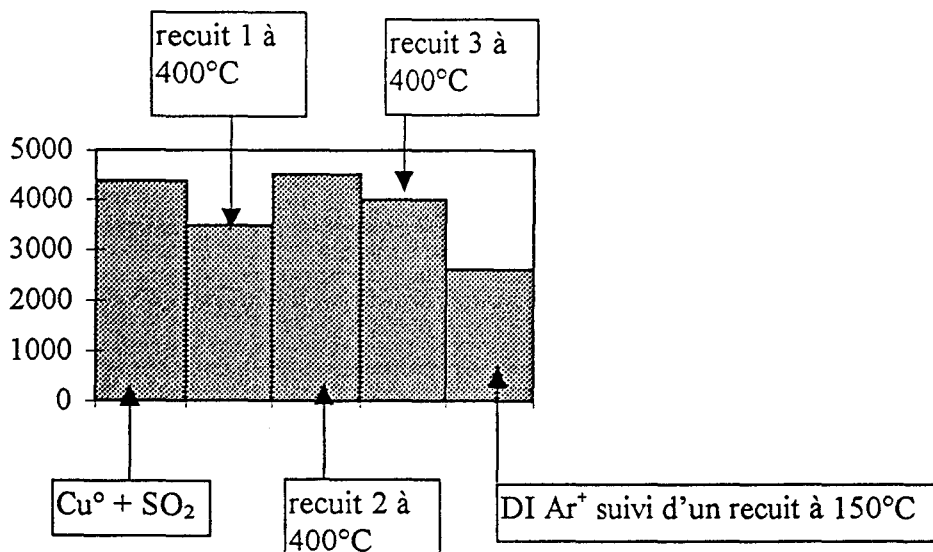


Figure 7 : Influence du décapage aux ions Ar⁺ et des recuits sur l'intensité du pic S 2p après adsorption de SO₂ à saturation à 400°C.

➤ à -130°C

Pour éviter la dissociation de SO₂, que nous avons observé dès la température ambiante sur Cu^o, des expériences ont été menées à beaucoup plus basse température. La figure 8 montre le photopic S 2p à une position en énergie de liaison de 169,3 eV après adsorption à -130°C. A partir de cette adsorption nous avons réchauffé le substrat sans rajouter de SO₂. Etape par étape (Figure 8), nous avons recuit l'échantillon jusqu'à 400°C, qui est une des températures à laquelle nous avons étudié l'adsorption. A partir de -130°C, un épaulement du spectre S 2p est détecté vers 168,5 eV (à partir de -80°C jusqu'à température ambiante), avec toujours la trace de l'épaulement à 169,3 eV. Enfin, à partir de la température ambiante, l'espèce de surface se transforme en sulfure à une énergie de liaison de 161,7 eV. Son intensité est inférieure à l'intensité initiale, ce qui laisse deviner une désorption partielle.

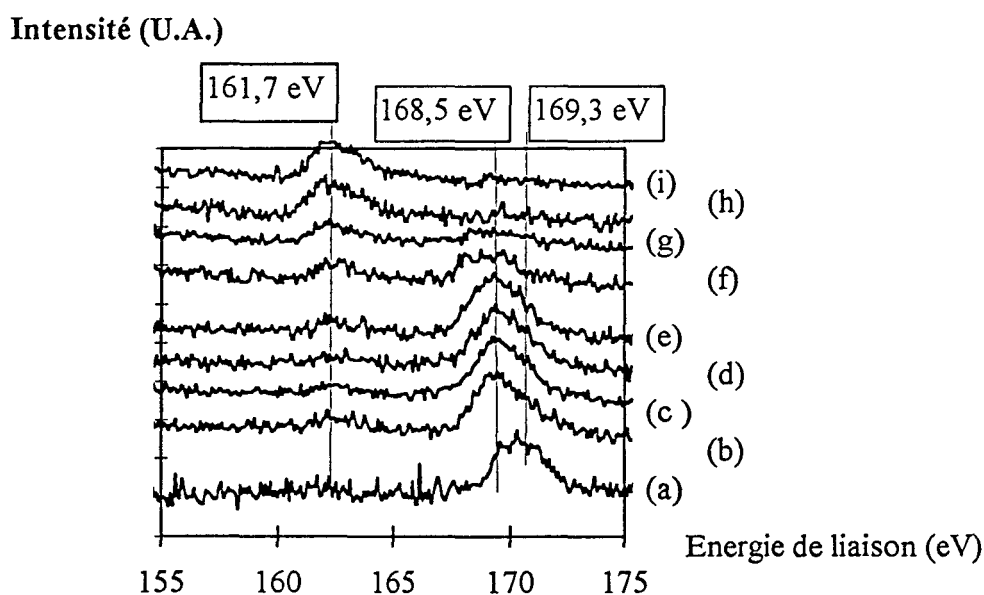


Figure 8 : Adsorption de SO₂ sur Cu^o à -130°C et évolution lors du recuit.

(a) : -130°C, (b) : -100°C, (c) : -80°C, (d) : -50°C, (e) température ambiante, (f) 100°C, (g) 200°C, (h) 400°C, (i) température ambiante.

Pour résumer, il est clair que nous avons observé l'adsorption moléculaire de SO₂ à -130°C (169,3 eV), puis, il y a eu transformation progressive en SO_x(a) puis en sulfure S(a) à 161,7 eV, en particulier au-dessus de la température ambiante. L'état final à 400°C est apparemment le même que celui observé dans le paragraphe précédent, lorsque SO₂ adsorbe

directement à 400°C sur Cu°. La principale surprise sur les spectres est apparue à température ambiante où nous décelons une espèce de soufre oxydée que l'on ne voyait pas lors de l'adsorption directe. Cette différence sera discutée en terme d'évolution dynamique de l'espèce adsorbée à partir du précurseur SO₂ condensé à -130°C.

* Adsorption sur Cu₂O

➤ à température ambiante

Dans les mêmes conditions que pour le travail sur Cu°, SO₂ est adsorbé sur un échantillon Cu₂O préparé « in situ ». Le photopic S 2p présente, dès les premières adsorptions, deux énergies de liaison caractéristiques de l'état sulfure S²⁻, comme pour Cu°, à 162,1 eV et un état plus oxydé autour de 168,0 eV. Il est difficile de trancher sur la présence ou non d'un troisième composé dont l'énergie de liaison serait intermédiaire entre les deux énergies relevées, car la résolution du spectre n'est pas assez bonne et il y a l'effet multiplet du pic S 2p. La contribution que l'on peut sembler voir entre les deux pics principaux peut aussi être la somme des contributions du sulfure et du soufre oxydé. Ce qui est particulier à cette adsorption est l'augmentation à peu près parallèle des intensités des deux espèces (Figure 9 (a) à (g)) avec l'exposition croissante de SO₂. Ceci est vérifié quand la stoechiométrie de surface de Cu₂O est vérifiée à 0,5 grâce au rapport stoechiométrique nO/nCu, déduit à partir des mesures SPX (O 1s, Cu 2p_{3/2}). Quand la stoechiométrie de surface de l'oxyde est moins que 0,5 (~ 0,41 ou 0,45), ce qui veut que la surface est défectueuse en oxygène à cause d'un décapage aux ions Ar⁺, alors les deux espèces à 162,1 eV et 168,0 eV sont toujours présentes mais la contribution de la seconde est nettement inférieure à celle du sulfure. Nous en déduisons que la réactivité de la surface est nettement dépendante de la composition en oxygène de l'échantillon: SO₂ se dissocie plus facilement en S²⁻ quand il y a des défauts en oxygène sur la surface du Cu₂O. Cela prouve aussi que la dissociation de la molécule est un processus plus favorable que l'adsorption associative. Le pic O 1s a une énergie de liaison de 530,4 eV qui correspond à celle trouvée sur du Cu₂O pur, les espèces SO_x détectées sont en trop faible quantité pour qu'elles puissent modifier la valeur du pic apparent. Il n'y a pas non plus de changement particulier pour les raies Auger CuL₂₃M₄₅M₄₅, déjà caractéristiques du cuivre (I).

Lorsque la surface est soumise à des recuits, une désorption de SO₂ est détectable par spectrométrie de masse depuis 110°C jusqu'à 450°C, grâce à l'évolution des masses 32 (O₂, S)

et 64 (SO₂). Cette désorption est plus faible lors du dernier palier de température de 320°C à 450°C. L'état final après recuit est analysé par SPX (Figure 9 (h)) : il ne présente qu'une seule énergie de liaison au niveau du photopic S 2p à 162,1 eV.

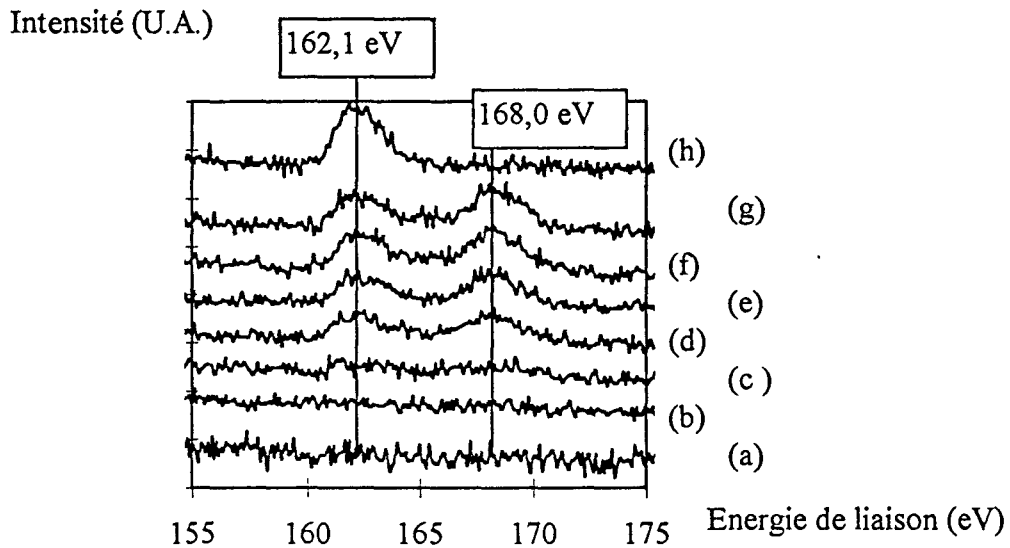


Figure 9 : Evolution de S 2p sur Cu₂O avec les expositions à SO₂ à température ambiante. (a) Cu₂O « propre », (b) $5,8 \cdot 10^3$ L, (c) $7,5 \cdot 10^4$ L, (d) $2,6 \cdot 10^5$ L, (e) $4 \cdot 10^5$ L, (f) $6,8 \cdot 10^5$ L, (g) $9,6 \cdot 10^5$ L, (h) recuit 20 mn à 400°C.

En parallèle avec ces expériences, des enregistrements SIR ont été faits sur le substrat Cu₂O soumis à SO₂ à température ambiante (Figure 10). Tout d'abord, les deux premiers spectres montrent l'évolution avec le temps de passage des ions hélium de l'état traité par SO₂, à température ambiante. Comme l'analyse SIR ne permet pas de connaître l'environnement chimique de l'élément, on ne détecte qu'un signal de masse correspondant au soufre à $E/E_0 = 0,70$. Par ailleurs, nous avons aussi un signal de masse de l'oxygène de l'oxyde à $E/E_0 = 0,45$ et du cuivre, très intense, à $E/E_0 = 0,82$. Le recuit de l'échantillon, par étapes de 100°C, entrecoupées d'analyses SIR pendant lesquelles les ions hélium bombardent la surface et l'érodent tout doucement, montre que jusqu'à 230 °C, seul l'effet d'érosion a permis la disparition du signal du soufre. Mais l'oxygène est toujours présent, cet oxygène correspond à l'épaisse couche d'oxyde Cu₂O. De 330°C à 450°C, le soufre réapparaît sur les spectres avec une intensité croissante. Cela signifie que le soufre diffus dans la masse s'est concentré en surface avec l'effet de la température, comme cela avait été remarqué pour H₂S. Une analyse SPX à la fin du traitement en température confirme la présence d'un pic sulfure à 162 eV dont l'intensité semble avoir diminué par rapport à l'état initial.

Une autre expérience SIR a été menée sur un échantillon Cu₂O qui a déjà subi un recuit à 400°C avant d'être soumis au bombardement aux ions hélium. Nous voulions refaire, sur la couche de soufre concentrée en surface, le traitement par palier de température. Il en résulte que pour des conditions de travail (en temps) du même ordre de grandeur, les signaux de l'oxygène, du soufre et du cuivre sont détectés mais n'évoluent pas avec les effets combinés du temps de passage aux ions hélium et de la température. Nous en déduisons donc qu'une fois la couche de sulfure concentrée en surface, elle se comporte comme une couche de H₂S adsorbée, il est impossible de la désorber avec la température et la faible puissance d'érosion des ions hélium ne suffit pas pour la décaper.

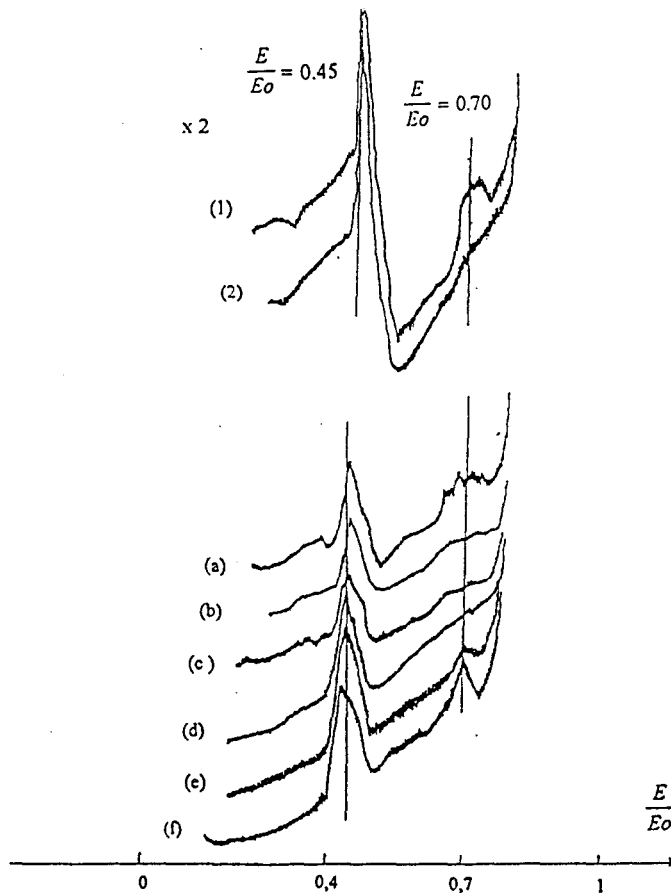


Figure 10 : Evolution avec la température, suivie par SIR, de Cu₂O après exposition à SO₂ température ambiante (He⁺, 2 keV).

(1) température ambiante, début du traitement sous hélium He⁺, (2) température ambiante, après un certain temps de décapage à He⁺.

(a) : température ambiante, (b) : 110°C début de traitement He⁺, (c) : 110°C après un certain temps de traitements He⁺, (d) : 220°C, (e) : 320°C, (f) : 450°C

➤ à 100°C

Les résultats sont différents de ceux à température ambiante au niveau de l'évolution par SPX. Dans les premières expositions un pic de faible intensité est visible dans la zone du S 2p à 166,6 eV. Puis, un pic à 162,1 eV (sulfure) apparaît avec les expositions croissantes à SO₂. Et à l'arrêt de l'expérience, le sulfure est devenu l'espèce de surface prépondérante, le soufre oxydé étant même difficilement repérable. Durant le traitement, les raies Auger CuL₂₃M₄₅M₄₅ ne bougent pas, l'état de surface restant Cu₂O, l'intensité du pic O 1s diminue durant l'adsorption à 100°C. Ceci doit être plutôt attribué à un effet de la température sous UHV, plutôt qu'à une réduction par SO₂.

➤ à 400°C

A cette température, la seule espèce observée est l'espèce sulfure à 162,1 eV depuis le début jusqu'à la fin de l'adsorption. Nous nous attendions à ce résultat puisqu'un recuit à 400°C avait déjà transformé la surface en sulfure S(a) (Figure 9 (h)). L'intensité du photopic augmente avec les expositions à SO₂, toutefois, la quantité totale n'est pas aussi importante que dans le cas de Cu°, mais se trouve dans des quantités similaires à celles nécessaires pour la saturation de Cu₂O par H₂S à température ambiante.

Adsorption sur CuO

➤ à température ambiante

Durant les premières expositions à SO₂, les espèces soufrées adsorbées sont détectées autour de 166,7 eV (Figure 11 (a)), une valeur légèrement plus basse que 168,0 eV, observée précédemment sur Cu₂O. La distribution de l'oxygène de surface doit être légèrement différente que dans le cas de Cu₂O et cela peut induire un changement dans l'environnement de l'espèce adsorbée. Avec les expositions croissantes (>7000 L), une nouvelle espèce autour de 162 eV est détectée, mais l'espèce oxydée du soufre reste l'espèce principale. Cette formation de sulfure se passe en même temps que la réduction de l'oxyde de surface, que nous déduisons grâce à la diminution du satellite du photopic Cu 2p_{3/2}, caractéristique du cuivre (II). La réduction de surface n'est pas nettement détectable au niveau des raies Auger, étant donnée le

faible écart : 916,5 eV pour Cu₂O et 917,7 eV pour CuO. Une petite évolution entre les deux valeurs est difficile à déceler. Le photopic O 1s est détecté à une énergie de liaison de 529,7 eV, ce qui correspond à l'énergie du CuO pur. Comme dans le cas de l'oxyde Cu₂O, la transformation du substrat n'affecte que les couches les plus extérieures.

Le fait le plus remarquable est la réactivité de la surface CuO par rapport à Cu₂O, qui est plus importante, car sur CuO la formation d'espèces oxydées se produit pour de plus faibles expositions (< 7.000 L) par comparaison à la valeur minimum pour détecter des espèces adsorbées sur Cu₂O (40 000 L).

Un recuit à 300°C du CuO traité par SO₂ induit la même transformation que dans le cas des autres substrats : l'espèce adsorbée oxydée se réduit sous UHV et il ne reste que l'espèce sulfure (Figure 11 (b) à (e)). Le résultat global pour le substrat CuO est un changement d'état en Cu₂O, après le recuit réducteur.

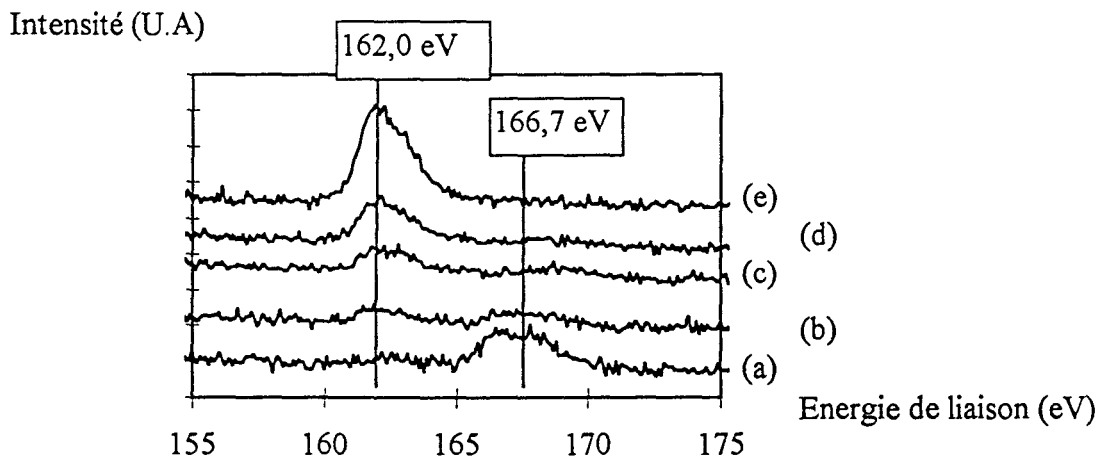


Figure 11 : Evolution de la couche de soufre adsorbé sur CuO avec la température : (a) adsorption à température ambiante, (b) : 100°C, (c) : 200°C, (d) : 300°C, (e) : 400°C.

➤ à 100°C

Comme il est difficile de travailler sous UHV avec CuO qui n'est pas stable à 400°C (Cu²⁺ se réduit en Cu⁺), nous avons essayé de faire une expérience à la température de 100°C.

Nous avons d'abord testé la stabilité de la surface CuO propre en recuisant pendant 1 heure 30 environ la surface et en entrecoupant ce traitement avec des analyses de la zone Cu

2p. Le résultat au bout de 1 heure 30 à 100°C est une réduction de 5% environ des Cu²⁺ de surface.

Forts de cette information, nous avons adsorbé SO₂ à 100°C sur CuO : dans un temps équivalent, autour de 30% des Cu²⁺(CuO) de la surface ont été réduits en Cu₂O ce qui est significatif d'un effet de SO₂ en plus de celui de la température. Au niveau des espèces de surface, les espèces SO_x(a) ou sulfure S(a) sont détectées dans des proportions similaires, ce qui donne une ressemblance avec le comportement de la surface Cu₂O traitée par SO₂ à température ambiante (Figure 12). C'est la température qui doit être suffisamment élevée pour réduire partiellement les espèces soufrées oxydées de surface.

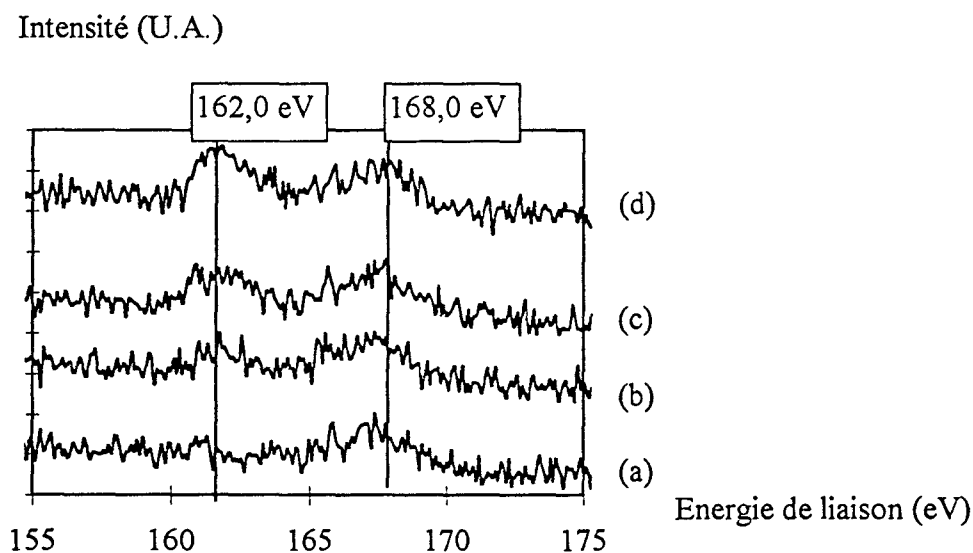


Figure 12 : Adsorption de SO₂ sur CuO à 100°C (a) : $1,4 \cdot 10^4$ L, (b) : $4 \cdot 10^4$ L, (c) : $9,4 \cdot 10^4$ L, (d) : $1,3 \cdot 10^5$ L

* Adsorption sur Cu⁰, Cu₂O, CuO pré-traitées par H₂O

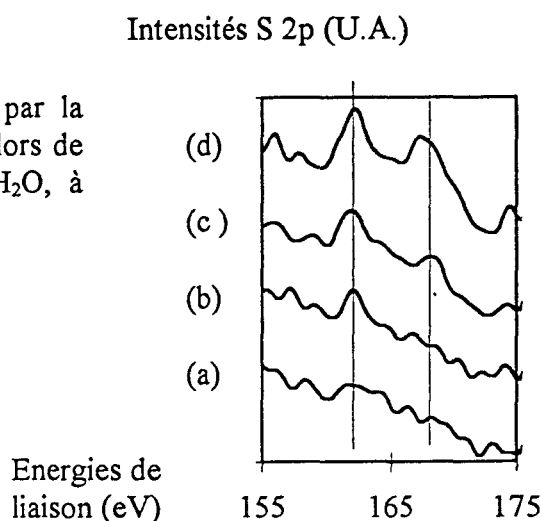
Pour détecter l'effet de l'eau adsorbée à température ambiante sur l'adsorption de SO₂, nous avons préparé « in situ » dans le spectromètre (voir chapitre II) les surfaces de Cu⁰, Cu₂O ou CuO que nous avons pré-traitées sous flux d'argon bullant dans l'eau distillée, à température ambiante, pendant 45 minutes environ, dans la chambre du spectromètre travaillant à pression atmosphérique. Comme cela a déjà été décrit dans le chapitre III, les différentes surfaces tendent à présenter une couche de surface garnie de OH et de Cu⁺. Sur ces surfaces, l'adsorption de SO₂ est détectée de manière identique au niveau des natures des

espèces (Figure 13) mais l'intensité du photopic S 2p est toujours moins importante que dans le cas de la surface « propre » d'un facteur 3 environ.

Figure 13 :

Evolution des photopics S 2p (lissés, par la méthode de la transformée de Fourier), lors de l'adsorption de SO₂ sur Cu₂O traité H₂O, à température ambiante

- (a) : 26100 L
- (b) : 57100 L
- (c) : 111800 L
- (d) : 307952 L



VI- 3- Discussion sur les résultats obtenus par spectroscopie sous vide

** Etat chimique du soufre et mécanisme d'adsorption*

Quand les quantités de SO₂ envoyées sur les surfaces exposées sont faibles et que la quantité d'espèces adsorbées n'est pas importante, il est difficile de mesurer très précisément les énergies de liaison. En dépit des améliorations apportées au tracé des spectres par le lissage informatique (voir figure 13), nous précisons qu'à faibles expositions les énergies de liaison relevées sont données à $\pm 0,3$ eV. Par ailleurs, la discussion sera toujours menée à partir des espèces de surface majoritaires même si certains recouvrements des spectres au niveau d'espèces minoritaires peuvent être détectés. Dans le tableau 2, les principales valeurs des photopics S 2p obtenues dans notre travail sont relevées et comparées à des données de la littérature. L'espèce située à 162 eV, toujours observée sur toutes les surfaces exposées, correspond au sulfure S(a) chargé négativement, qui donne une forte preuve de la dissociation de SO₂. De leur côté, les autres espèces trouvées dans la gamme d'énergies de liaison 166-169 eV, correspondent au sulfite de surface SO₃(a), au sulfate de surface SO₄(a), tous deux chargés négativement ou encore SO₂(a). Nous les avons notées SO_x(a).

Cu⁰

Sur Cu⁰, l'adsorption dissociative de SO₂ se produit à toute température sauf à -130°C où l'énergie de liaison du soufre est 169,3 eV. Cette dernière énergie correspond à un état physisorbé ou condensé de la molécule et sera discutée plus loin. A plus hautes valeurs de l'exposition à SO₂, à température ambiante, une espèce soufrée oxydée a été mise en évidence par la présence d'une faible composante à ~168 eV (Figure 1). Cette composante n'est pas visible à 400°C. En parallèle à l'adsorption dissociative de SO₂ sur Cu⁰, la surface est légèrement oxydée en Cu⁺ et on détecte de l'oxygène adsorbé. La figure 14 représente l'isotherme d'adsorption sur Cu⁰ à température ambiante. Nous avons décomposé par un logiciel approprié, pour les fortes expositions à SO₂, une composante SO_x que nous avons quantifiée. Après 1,2.10⁵ L seulement, la composante SO_x commence à croître et nous représentons le tracé des espèces S(a) dont la quantité est estimée par calcul et qui semblent peu évoluer.

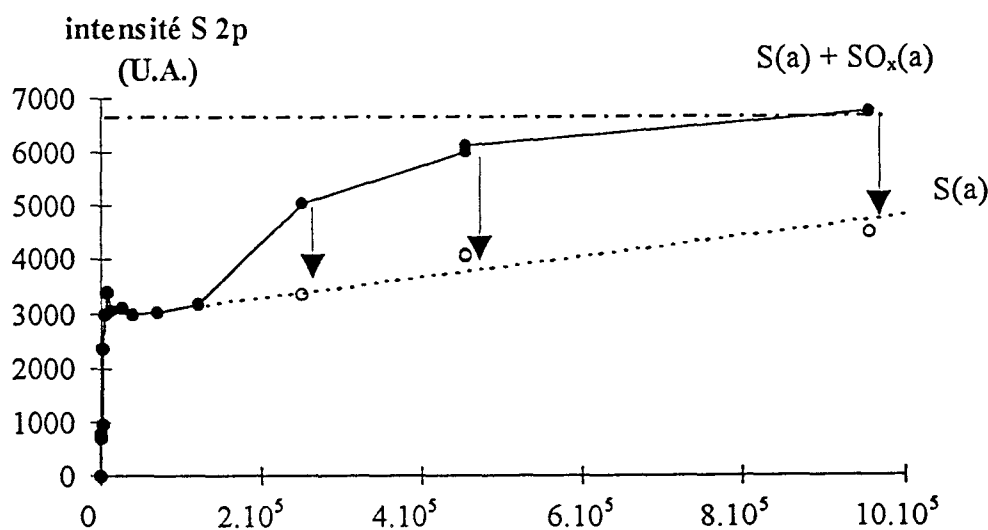


Figure 14 : Isotherme d'adsorption de SO₂ sur Cu⁰ à température ambiante

Dans la littérature, l'adsorption dissociative de SO₂ a été observée également sur le cuivre métal à l'exception de deux publications^{13, 23} dans lesquelles il est rapporté qu'aucune adsorption ne se passe à température ambiante. Leung²¹ *et al* ont étudié le système SO₂-Cu(100) par étude EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). A -173°C, ils ont observé la physisorption de SO₂ mais à température ambiante, les spectres présentaient des

caractéristiques différentes, et, par analogie avec des données obtenues sur Ag(100)²⁰ où les espèces SO₃ et SO₄ ont été reconnues, ils ont proposé le mécanisme suivant :



Par ailleurs, le recuit de la surface induit de nouveaux changements dans les spectres de vibration, dès 77°C, qui peuvent s'écrire d'après les auteurs²¹ :



Sur Cu(111), d'autres auteurs²² ont adsorbé la molécule de SO₂ à -193°C et ont suivi le recuit de la surface jusqu'à 580°C par TPD (Thermal-Programmed-Desorption), ils ont observé qu'une partie du soufre reste sur la surface probablement sous forme dissociée, et il n'est possible de l'enlever que par un décapage aux ions argon.

Nos résultats sur Cu°, indiquant la décomposition de la molécule, ne sont que **partiellement en accord** avec les mécanismes proposés ci-dessus, que nous avons indiqué pour faciliter l'argumentation. Si les réactions [1] à [3] (qui ont certainement des constantes de vitesse différentes) se produisaient dans nos conditions, trois espèces différentes contenant du soufre devraient être présentes en même temps, leur distribution dépendant de l'exposition à SO₂. Autres éléments défavorables à cette présence de SO_x(a), l'évolution des spectres S 2p (Figure 1), la stœchiométrie de surface O/S (Figure 3), et l'isotherme d'adsorption (Figure 14) indiquent clairement qu'une grande partie de l'oxygène présent dans la molécule SO₂ ne se retrouve pas sur la surface. Nous suggérons donc que le chemin réactionnel principal sur Cu° est la décomposition totale de SO₂ venant de la phase gazeuse en S(a) et oxygène atomique. A température ambiante, nous n'avons pas eu la preuve de SO₂(a). L'oxygène dissocié a l'opportunité de se recombinaison sur la surface et de se désorber sous forme O₂(g) ou bien de se chimisorber sous forme O(a). De leur côté, une partie des S(a) peuvent diffuser dans les quelques couches plus internes (probablement dans les trois monocouches qui suivent comme nous l'avons montré dans le cas de H₂S) comme on le lit sur la figure 4 grâce aux décapages

ioniques. Lorsque la quantité adsorbée augmente, la concentration de O(a) augmente également et à un certain stade d'exposition (Figure 14), certaines molécules SO₂ peuvent s'adsorber sur ces sites pour former des espèces du type sulfite comme dans la réaction [3] et/ou sulfate adsorbés. La formation de ces derniers est seulement possible si SO₂ s'adsorbe sur deux sites O(a) voisins, ce qui ne peut se produire qu'à un certain recouvrement de la surface en O(a).

Cu₂O

Sur une surface de Cu₂O dont la stœchiométrie de surface est respectée, l'adsorption de SO₂ se caractérise différemment que pour Cu⁰ : il y a évolution simultanée de S(a) et de soufre oxydé probablement SO₄(a) dès les premières expositions. (Figure 9). Si on change les conditions de préparation de la surface d'oxyde en incorporant des défauts de surface (par une séquence de décapage aux ions argon), on introduit une variante dans la répartition des espèces de surface en défaveur des SO₄(a). Sur des oxydes comme CaO et MgO²¹, des espèces S(a) et SO₃(a) ont déjà été relevées. En particulier, sur une surface MgO(100) complètement hydroxylée, Pacchioni *et al*² ont étudié l'adsorption théorique de SO₂ sur les sites Mg²⁺ acides ou O²⁻ basiques. L'interaction avec les sites acides correspond à la physisorption de SO₂ moléculaire. La formation de sulfites fortement chimisorbés est possible sur les sites oxygène : on décèle cependant une différence de réactivité entre les sites oxygène de coordination 5 qui ne sont pratiquement pas réactifs et ceux de coordination 4 où la forme SO₃²⁻ est très stable. Il y a aussi d'autres sites qui sont les défauts, les marches, les coins de faible coordination qui favorisent la formation de sulfite. D'après cette étude, SO₄(a) a aussi été envisagée, mais il n'y a pas de preuve de la formation de ce complexe de surface sur des surfaces de MgO régulières, non reconstruites, sous atmosphère non oxydante.

Dans le cas d'une étude sur Cu₂O, Baxter *et al*¹³ ont adsorbé de 5 à 1200 L de SO₂ à -100°C et ont relevé par SPX deux bandes d'énergie de liaison à ~167 eV (SO₃(a)) et à ~162eV (S(a)) représentant Cu_xS. A cette température, ils observent une dissociation de la molécule après la saturation de la surface en SO₃(a). A température ambiante, le comportement est différent, le niveau de saturation de la surface semble être nettement supérieur et la quantité de SO₃(a) plus importante. A 200°C, les auteurs n'observent plus de trace de soufre par SPX si SO₂ est adsorbé seul, ce qui est différent de nos expériences. Les auteurs proposent que

l'espèce oxydée du soufre ne soit qu'un intermédiaire réactionnel selon [5] et la molécule ne se dissocie pas directement sur la surface:



Nos résultats, au contraire, suggèrent deux chemins réactionnels pour l'adsorption de SO₂ sur Cu₂O. Quand la surface est stœchiométrique SO₂ peut s'adsorber directement sur les oxygènes de surface pour former SO₂(a) ou plus probablement SO₄(a), tandis que sur les cations exposés, avec des coordinations insaturées, la dissociation de SO₂ en S(a) se produit. Les deux réactions paraissent avoir une probabilité équivalente, si la stœchiométrie de surface de l'oxyde est correcte. Cependant, plus le nombre de vacances en oxygène augmente, plus le chemin de la dissociation paraît le plus probable. En accord avec Baxter¹³ et la réaction [5], le recuit de la surface où les SO_x(a) sont présents, provoque une décomposition en S(a) et O₂(g) (Figure 9) et peut-être favorise aussi la ségrégation en surface du soufre diffus lors de l'adsorption, comme l'ont observé ces auteurs¹³. A haute température (500°C-900°C), B. Gillot *et al.*³³⁻³⁵ ont adsorbé SO₂ sur le cuivre et ont observé la formation d'un sulfure de cuivre apparenté à Cu₂S et de l'oxyde Cu₂O. Pourtant, thermodynamiquement, le sulfure n'est pas favorisé dans ces conditions de réaction, mais cinétiquement, la vitesse de transformation du sulfure en oxyde est inférieure à la vitesse de formation du sulfure. La valeur du rapport PSO₂/PO₂ est très importante car, suivant sa valeur, le produit de réaction sera soit exclusivement du Cu₂O, soit du Cu₂S majoritaire, soit des mélanges de composés oxyde et sulfate de cuivre. Ainsi, à plus haute température, SO₂ joue le rôle double de l'oxydant et/ou de l'agent sulfurant sur le cuivre.

CuO

L'adsorption sur CuO est principalement caractérisée par les aspects suivants, dans nos expériences :

- ⓐ l'espèce soufrée oxydée se situe à 167 eV à température ambiante ou à 168 eV à 100°C et se trouve prépondérante par rapport à l'espèce située à 162 eV (Figures 11 (a) et 12 (a)),

- ② la contribution du satellite du niveau Cu 2p_{3/2} indique que la représentation de Cu²⁺ change durant l'exposition : elle augmente d'abord de 5 à 8% puis diminue de 12% de sa valeur initiale,
- ③ la réactivité de surface est plus grande pour CuO que pour Cu₂O, et finalement,
- ④ un recuit de la surface favorise l'espèce S(a) (Figure 11) en parallèle avec l'inévitable réduction partielle de CuO sous vide.

Baxter *et al*¹³. ont aussi travaillé sur CuO : ils ont noté à température ambiante une augmentation du taux d'adsorption avec l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le substrat. Lorsqu'ils travaillent sur la coadsorption de O₂ et SO₂ sur Cu₂O, ils considèrent qu'il y a d'abord formation de CuO, dont les sites plus réactifs permettent la réaction de formation de l'intermédiaire SO₃²⁻ caractérisé à une énergie de liaison de 166,7 eV. Kent²⁵ a trouvé de son côté, par infrarouge, trois espèces différentes sur la surface de CuO à température ambiante : une espèce SO₂(a) fortement chimisorbée, et des SO₃(a) et SO₄(a) en quantités équivalentes. Dans notre cas, nous avons relevé une bande large attribuée aux espèces oxydées et un peu de dissociation de la molécule. Nous ne pouvons pas éliminer l'hypothèse de SO₂(a) mais nous ne l'avons pas mis en évidence non plus. En s'inspirant des étapes d'adsorption de Kent²⁵, nous proposons le mécanisme suivant pour CuO :



Les charges négatives ne sont pas indiquées sur cette réaction, Kent²⁵ a considéré que les oxygène de la dernière couche se présentaient comme des ions hydroxyles OH⁻ plutôt que comme des ions oxygènes O²⁻. Nous avons gardé la notation O (réseau d'oxyde) et équilibré les équations avec cette écriture, la notation SO_x(a), qui ne fait pas intervenir la charge négative de l'espèce de surface, s'imposant alors. C'est à cause de la difficulté de préciser le caractère réellement ionique des espèces impliquées lors des écritures réactionnelles que nous avons préféré la notation « espèce(a) », mais il faut admettre qu'elles portent les charges de surface. Lors de la réaction [6], la composante satellite Cu 2p_{3/2} augmente légèrement à cause de la formation de « CuSO₃ » dont la structure est légèrement différente de celle de CuO³⁰. L'étape [7] suivante concernant la diminution du satellite peut être écrite ainsi :



Lorsque CuO a été soumis à suffisamment de SO₂ pour que la surface se soit réduite, elle se comporte alors comme du Cu₂O avec défauts et la formation d'espèces S(a) peut se produire comme on l'a vu.

La principale différence de ce mécanisme avec celui proposé par Kent provient de l'ordre des étapes : nous avons favorisé le maintien initial en Cu²⁺ alors qu'il présentait en étape 1 la formation de SO₄²⁻ et Cu⁺, puis nous avons présenté la réduction du substrat que l'on a suivie par SPX, alors qu'il présentait en étape 2 la formation de sulfite et de Cu²⁺. Notre dernière étape suggérée est la formation de S(a) sur le CuO réduit en Cu₂O, alors que Kent a fait intervenir en étape 3 une espèce SO₂ moléculaire, que nous n'avons pas mise en évidence.

Cas des surfaces hydroxylées

Les mécanismes d'adsorption semblent être similaires à ceux des surfaces non-hydroxylées mais les espèces hydroxyles de surface occupent probablement les défauts de surface et d'autres sites sur lesquels la molécule SO₂ s'adsorbe. Il apparaît en référence au mécanisme d'adsorption sur CuO, que le site actif oxygène se présente probablement sous la forme ion oxyde plutôt que OH⁻ comme le suggérait Kent²⁵ puisqu'une quantité accrue d'ions hydroxyles n'augmente pas la réactivité de ce substrat particulier.

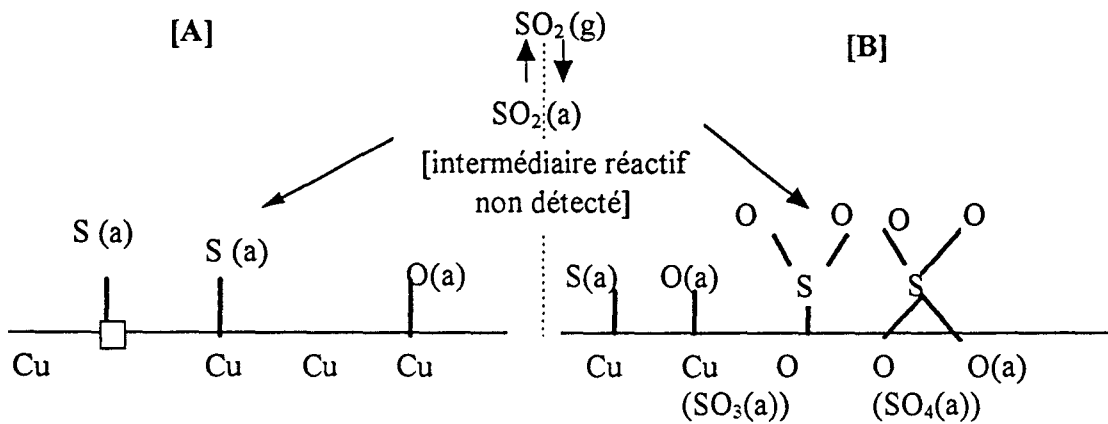


Figure 15 : Description schématique des interactions de SO_2 avec les surfaces de cuivre

[A] : Surface avec forte densité de sites cuivre exposés comme Cu° ; certains plans de Cu_2O and CuO avec vacances anioniques

[B] : Surface avec forte densité de sites oxygène exposés comme certains plans de Cu_2O and CuO et Cu° après fortes expositions à SO_2

En résumé, les interactions de SO_2 avec Cu° , Cu_2O et CuO dans la gamme de température de l'ambiante à 400°C ont été schématisées sur la figure 15 qui récapitule les points suivants :

- la molécule SO_2 en tant que telle n'a pas été mise en valeur, ni dans un état adsorbé type $\text{SO}(\text{a})$ proposé par certains auteurs,
- seules les espèces $\text{O}(\text{a})$, $\text{S}(\text{a})$, $\text{SO}_3(\text{a})$ et $\text{SO}_4(\text{a})$ ont été reconnues de façon non équivoque,
- Il existe un transfert de charge (qui n'est pas présenté sur la figure 15) entre $\text{S}(\text{a})$, $\text{O}(\text{a})$ et le cuivre, ce qui fait que les surfaces tendent à être transformées en cuivre (I) quel que soit l'état initial,
- un recuit à 400°C sous UHV décompose les espèces $\text{SO}_x(\text{a})$ soit par désorption soit par transformation en $\text{S}(\text{a})$.

Les étapes mécanistiques d'adsorption que nous avons développées et qui ne correspondent pas tout à fait aux mécanismes de la littérature peuvent être particulières à

l'état polycristallin des échantillons sur lesquels nous travaillons, qui comportent aussi, sans aucun doute, une bonne quantité de **défauts de surface**.

** Comparaison avec l'adsorption de H₂S sur les substrats cuivre*

Le tableau 3 résume les différents paramètres obtenus durant les expériences d'adsorption de SO₂ et H₂S (voir chapitre V) sur les surfaces de cuivre. A première vue, nous pouvons conclure à la **réactivité plus importante de H₂S sur les surfaces de cuivre métalliques et oxydées Cu(I) et Cu(II) par rapport à SO₂** sur les mêmes substrats. Les pentes (~ 0,1) obtenues à partir des isothermes d'adsorption dans le cas de SO₂ sont plus faibles d'un facteur ~ 100 par rapport à celles obtenues avec H₂S dans le cas des oxydes de cuivre et ~ 1000 pour Cu⁰. Dans un deuxième temps, nous pouvons classer les réactivités des substrats dans leur état initial par rapport à chaque molécule. **Pour H₂S : Cu >> Cu₂O ~ CuO** et **pour SO₂ CuO (température ambiante) > Cu₂O ~ Cu⁰**, ce qui signifie que le substrat le plus réduit est le plus réactif pour H₂S tandis que CuO est le substrat le plus réactif pour SO₂, molécule contenant de l'oxygène. Des explications peuvent se trouver dans les mécanismes d'adsorption : tous les substrats, dans lesquels l'adsorption de la molécule soufrée entraîne la formation d'une espèce stable selon un mécanisme de plusieurs étapes, présentent une réactivité moindre (dans le cas des strictes comparaisons des états initiaux). C'est le cas de H₂S sur les oxydes de cuivre où un échange oxygène/ soufre prend certainement part et est peut être l'étape limitante, et dans le cas de CuO, un système oxydo-réducteur a lieu dans les toutes premières adsorptions. C'est aussi le cas de SO₂ où la dissociation de la molécule a lieu sur Cu⁰ et Cu₂O. Mais dans l'ensemble, **il semble que les mécanismes d'adsorption soient plus complexes pour l'adsorption de SO₂** quel que soit le substrat, car l'oxygène joue un rôle d'oxydant important. L'hydrogène adsorbé ne peut avoir le rôle de réducteur d'une espèce S(a) déjà fortement réduite et très stable.

Au niveau des comparaisons des niveaux de saturation exprimés en unités d'aires arbitraires mais comparables, c'est surtout sur Cu⁰ que la principale différence est relevée. Il y a **plus de soufre** qui s'adsorbe dans le cas de SO₂ que H₂S. La présence des sites oxygène révèle une augmentation du nombre des sites d'adsorption, puisqu'à l'exception de H₂S sur Cu⁰, les valeurs sont autour de 5000 U.A. Les cycles de recuits et de décapage aux ions sous UHV donnent à peu près les mêmes résultats, il y a ségrégation du soufre diffus depuis les couches plus internes jusqu'à la surface.

	SO ₂ sur Cu ^o température ambiante 400°C	SO ₂ sur Cu ₂ O température ambiante 400°C	SO ₂ sur CuO température ambiante 100°C	H ₂ S sur Cu ^o température ambiante 400°C	H ₂ S sur Cu ₂ O température ambiante 400°C	H ₂ S sur CuO température ambiante
niveau de saturation ^a (U.A.)	$\sim 6,5 \cdot 10^3$ $\sim 4,5 \cdot 10^3$	$\sim 4,5 \cdot 10^3$ $\sim 2,5 \cdot 10^3$	$\sim 3,5 \cdot 10^3$ $\sim 2,5 \cdot 10^3$	$\sim 2 \cdot 10^3$ identique	$\sim 5 \cdot 10^3$ identique	$\sim 5 \cdot 10^3$
pent initiales ^b (U.A.)	$\sim 10^{-1}$ $\sim 10^{-1}$	$\sim 6 \cdot 10^{-2}$ $\sim 1,5 \cdot 10^{-1}$	~ 1 $\sim 10^{-1}$	$\sim 10^2$ identique	~ 10 identique	~ 20

Tableau 3: Comparaison des différentes valeurs caractéristiques de l'adsorption de H₂S et SO₂ sur des surfaces de Cu.

^a : niveau de saturation du photopic intégré S 2p

^b : pentes initiales des isothermes obtenus en traçant les intensités des photopics S 2p en fonction de l'exposition

Ce résultat est à rapprocher des profondeurs touchées par l'adsorption qui sont toutes du même ordre de grandeur (2-3 monocouches) d'après les calculs approchés réalisés à partir des niveaux Cu 2p_{3/2}.

** Transformation dynamique de la molécule SO₂ condensée*

Les résultats présentés en figure 8 donnent des informations sur les transformations de SO₂ lors du réchauffement de la surface à partir de l'adsorption de SO₂ sur Cu^o à -130°C. Le spectre initial présente un photopic S 2p plutôt bien résolu à 169,3 eV. Cette valeur doit être comparée avec d'autres résultats (tableau 1) comme lorsque SO₂ est condensé sur Ni (S 2p à une énergie de liaison de 168,0 eV), sur Au (S 2p à une énergie de liaison de 168,4 eV) ou bien avec la valeur de SO₂(g) (S 2p à une énergie de liaison de 174,8 eV). La différence d'énergie de liaison Δ entre la molécule dans la phase gaz (la référence pour l'énergie de liaison est le vide) et la molécule dans un état physisorbé ou condensé (le niveau de référence pour l'énergie de liaison est le niveau de Fermi du substrat métallique) est la somme de deux termes : le travail d'extraction du métal Φ et un terme d'énergie de relaxation extra-atomique E_{relax}^{ea} dû à l'interaction de la molécule dans l'état solide, avec son environnement moléculaire.

Considérant que $\Phi_{\text{Ni}} = 5.1 \text{ eV}^{36}$, $\Phi_{\text{Au}} = 5.3 \text{ eV}^{36}$ and $\Phi_{\text{Cu}} = 4.5 \text{ eV}^{36}$, les valeurs suivantes de $E_{\text{relax}}^{\text{ea}} = \Delta - \Phi$ sont obtenues : 1,7 eV sur Ni, 1,1 eV sur Au et 1,0 eV sur Cu. Ces faibles valeurs, moins de ~2 eV sont comparables à celles (~ 1,7 eV) obtenues pour $E_{\text{relax}}^{\text{ea}}$ dans le système O₂ (condensé)/Pt(111)³⁷⁻³⁸. Ces énergies donnent la preuve d'une espèce moléculaire physisorbée sans transfert de charge entre la molécule et le substrat. Lorsqu'on chauffe jusqu'à la température ambiante, le pic S 2p présente un épaulement à 168,0 eV. Si on reprend la première partie de la discussion sur la nature des espèces, on peut penser que cette énergie correspond à la formation de SO₄(a), cependant, il n'y a pas de preuve de la décomposition de SO₂ en S(a) à 162 eV (et O(a) à l'énergie correspondante), aussi il est fort peu probable que SO₄(a) soit présent comme il n'y a pas d'oxygène disponible sur la surface. Nous proposons alors que l'espèce détectée à 168 eV soit SO₂(a), qui garde sa forme moléculaire, avec cependant, un léger transfert de charge du cuivre vers la molécule car la position du pic S 2p est 1,3 eV plus bas en énergie de liaison par rapport au 169,3 eV de l'état physisorbé. Lors du recuit au-dessus de la température ambiante, l'évolution des spectres correspond à la formation de S(a). C'est le résultat de la décomposition thermiquement activée de SO₂. Nous notons cependant que l'allure du spectre S 2p à température ambiante n'est pas celle de celui enregistré lorsque la molécule SO₂ interagit directement avec la surface Cu⁰ à la même température. Cette différence inattendue peut s'expliquer par l'évolution dynamique de SO₂ physisorbé. On peut considérer que cet état précurseur à 169,3 eV est localisé dans un puits de potentiel loin de la surface et peu profond. Lors du recuit, il y a compétition entre le processus de restauration de SO₂ dans la phase gaz et le chemin énergétique qui consiste à passer dans un second puits de potentiel plus profond et plus près de la surface, caractéristique de l'état moléculaire adsorbé SO₂(a) à 168,0 eV, lui aussi précurseur d'une autre transformation. Lorsqu'on continue à chauffer le substrat, une fois encore, les adsorbats peuvent soit désorber, soit revenir au puits de potentiel précédent (très peu probable), soit prendre le chemin d'un troisième puits de potentiel, si suffisamment d'énergie est apportée, plus profond à nouveau et plus près de la surface, caractéristique de SO₂ dissocié qui forme S(a). Les populations de SO₂(a) et S(a) sont donc très dépendantes du franchissement de la dernière barrière énergétique entre deux puits. Dans le cas du système O₂ (condensé)/Pt(111)³⁷⁻³⁸, deux états moléculaires précurseurs de l'espèce dissocié O(a) – il s'agit de O₂ physisorbé et de O₂ moléculairement adsorbé – sont à rapprocher des états identifiés dans notre étude, à savoir SO₂ (physisorbé) et SO₂(a) qui sont précurseurs de l'espèce S(a). Dans l'hypothèse de la succession de puits de

potentiel (Figure 16), lorsque SO₂ provenant directement de la phase gaz interagit avec Cu⁰ à température ambiante, la probabilité de remplir le puits de potentiel de S(a) est plus forte et donc l'état moléculaire n'est pas observé (Figure 1).

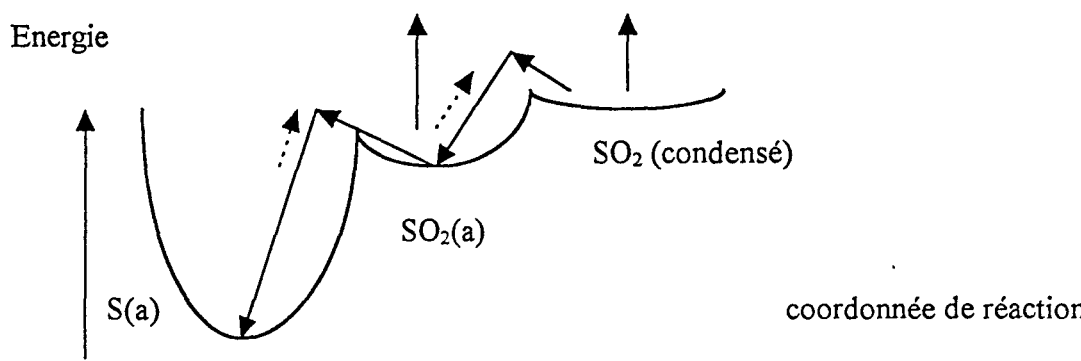


Figure 16 : Evolution dynamique de la molécule SO₂ sur Cu⁰ dans l'hypothèse de l'existence de trois puits de potentiel

VI-4-Résultats obtenus par mesure de variation de potentiel de surface, cellule non couplée

Cu⁰

◇ Résultats

Nous avons étudié, par mesure de variations de potentiel de surface, l'adsorption de SO₂ pur sur Cu⁰. Par analogie avec la précédente étude de H₂S (chapitre V), l'échantillon poli est introduit dans la cellule de mesure et il subit « in situ » le traitement réducteur d'une douzaine d'heures sous hydrogène à 350°C suivi d'un balayage sous gaz neutre (Ar), une fois l'échantillon refroidi à température ambiante. L'adsorption se fait par séquences de gaz corrosif et d'argon seul, avec un enregistrement continu de la variation de potentiel de surface. La figure 17 présente, comme pour H₂S/Cu⁰, les valeurs relevées à l'état stationnaire sous SO₂ et sous Ar à différentes températures. C'est le même échantillon qui a subi les différents cycles séquencés aux différentes températures. L'état métallique propre n'est donc concerné que par la première adsorption.

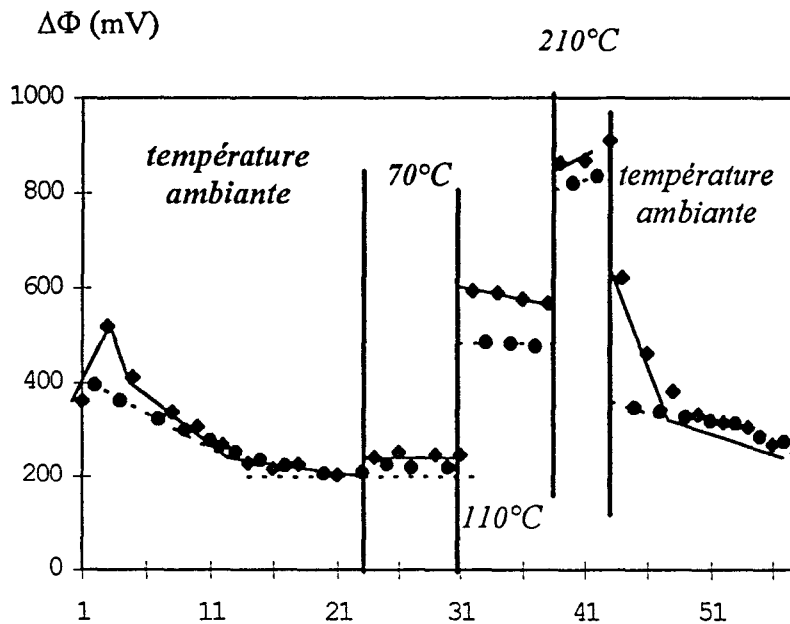


Figure 17 : Evolution de $\Delta\Phi$ avec les séquences SO₂/ Ar sur Cu à différentes températures

- valeurs de $\Delta\Phi$ sous flux SO₂
- ◆ valeur de $\Delta\Phi$ sous flux Ar

Le résultat est le suivant : il y a une évolution des valeurs sous SO₂ et sous Ar avec le nombre de cycles vers une situation stationnaire, où la variation de $\Delta\Phi$ est pratiquement nulle. Avec SO₂, $\Delta\Phi$ diminue régulièrement jusqu'à une valeur de 200 mV environ, inférieure à la valeur du premier traitement.

Sous Ar, $\Delta\Phi$ augmente après la première adsorption puis se stabilise doucement jusqu'à 200°C aussi.

Lorsque la température d'adsorption augmente, le comportement de la surface change, on retrouve un potentiel reproductible à la fois sous SO₂ et sous Ar, présentant un caractère réversible. La valeur du potentiel sous argon augmente avec la température, de 50 mV environ à 70°C, de 390 mV à 110°C et de 665 mV à 210°C, par rapport aux dernières valeurs à température ambiante. L'adsorption de SO₂ induit une diminution réversible : environ ± 30 mV à 70°C, ± 100 mV à 110°C et ± 40 mV à 210°C. De retour à température ambiante, on retrouve le comportement enregistré lors du premier traitement sous SO₂ : une évolution irréversible décroissante (par rapport à la valeur de départ du potentiel sous Ar) vers un état stationnaire de la surface, qui n'évolue plus avec le changement de gaz.

✧ Discussion

Nous n'avons relevé dans la littérature qu'un seul exemple de suivi par mesure de $\Delta\Phi$ lors de l'adsorption de SO₂ sur cuivre, c'est le travail de J.Ahner²² sur l'interaction de SO₂ sur Cu(111).

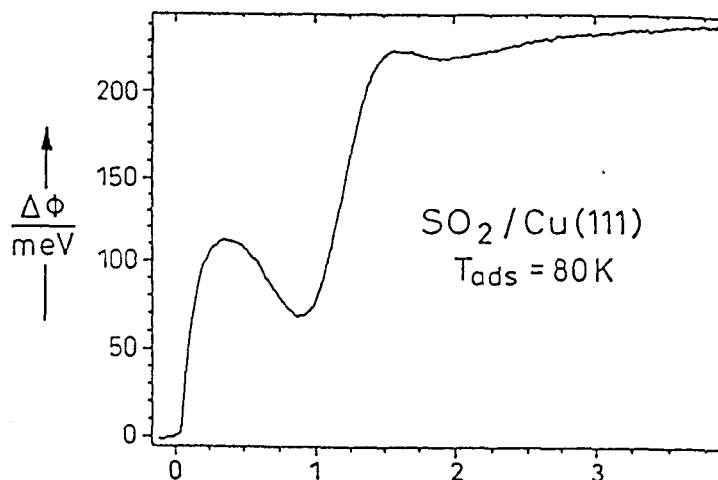


Figure 18 : Changements de potentiel de surface $\Delta\Phi$ lors de l'exposition à SO₂ sur Cu(111) propre à -193°C et $p\text{SO}_2 = 2,7 \times 10^{-8}$ mbar. Les abscisses sont données en unités de $2,2 \times 10^{-6}$ mbar.s²²

Les mesures de variations de potentiel de surface ont été faites par les expériences de MBBS (Molecular Beam Backscattering Spectroscopy). L'adsorption de SO₂ est réalisée à -193 °C : la courbe de variation de $\Delta\Phi$ obtenue (Figure 18) est complexe passant par un maximum, puis un minimum et enfin une nouvelle augmentation jusqu'à un palier. Les auteurs attribuent les différents paliers à l'occupation de la première et deuxième couche du substrat : l'augmentation du potentiel est corrélée à l'orientation du moment dipolaire de SO₂ et la diminution à une dépolarisation causée par l'interaction de l'adsorbat. Un nouvel enregistrement à -53°C donne une évolution différente avec une diminution progressive de $\Delta\Phi$. Les auteurs ont aussi fait des mesures de variations de potentiel en faisant varier la température : TP $\Delta\Phi$. La comparaison avec les expériences de désorption thermo-programmées classiques n'est pas aisée car certaines variations de $\Delta\Phi$ se produisent pour des températures où rien ne se passe au niveau de la désorption. Enfin la valeur de $\Delta\Phi$ à température ambiante et au-delà est supérieure à celle de la surface initiale ce qui prouve la présence de soufre resté sur la surface, par comparaison avec l'augmentation du potentiel dans les résultats de Oudar sur Cu(111) avec H₂S à saturation.

* Oxyde de cuivre

Par analogie avec le travail mené sous vide, nous avons étudié l'adsorption de SO₂ par mesure de potentiel sur substrat oxyde de cuivre. Un nouvel échantillon poli est introduit dans la cellule et il est oxydé « in situ » dans les conditions décrites au chapitre II, sachant qu'en plus de l'oxyde Cu₂O, il peut y avoir du CuO. La figure 19 présente l'évolution de $\Delta\Phi$ à différentes températures sur la surface d'oxyde, dont l'état n'est initial, là encore, que lors de la première adsorption.

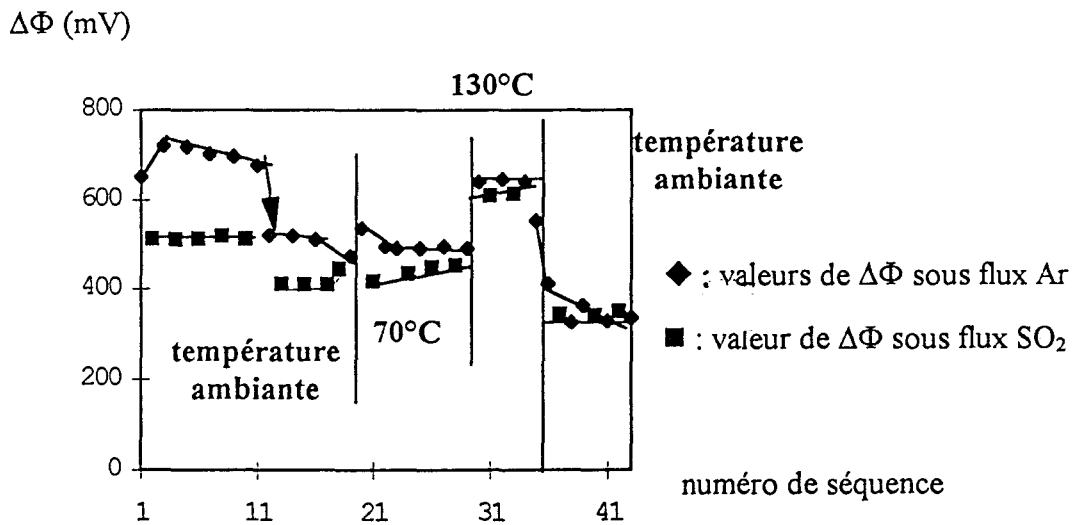


Figure 19 : Evolution de $\Delta\Phi$ sur oxyde de cuivre avec adsorption de SO₂ à différentes températures.

A température ambiante, il y a deux séries d'expériences, dont l'une est décalée vers des valeurs de $\Delta\Phi$ supérieures. Dans la première partie, l'adsorption de SO₂ présente un aspect réversible, l'amplitude de l'adsorption est de ± 190 mV environ. Après la première série l'échantillon est resté longtemps sous Ar avant de subir une deuxième séquence d'adsorption. Il semble que la surface ait évolué mais l'adsorption de SO₂ reste réversible (d'amplitude plus faible ± 100 mV) dans les mêmes conditions d'expériences. Cependant le dernier traitement sous SO₂ a duré environ 24 heures et le passage sous Ar est nettement moins réversible, une longue exposition à SO₂ ayant laissé des transformations irréversibles sur la surface. Lorsque

l'on chauffe la surface à 70°C, la valeur de $\Delta\Phi$ diminue et les adsorptions de SO₂ à cette température sont à peu près réversibles d'une amplitude de ± 40 mV. Globalement, la valeur du potentiel sous Ar n'a pas varié par rapport à la deuxième série d'adsorption sous argon, la perturbation de l'état de surface ne paraît pas trop forte à 70°C. A 130°C, le potentiel de surface sous Ar a augmenté mais l'adsorption sous SO₂ se comporte comme à 70°C avec des variations réversibles d'amplitude 30 mV environ. De retour à température ambiante, la surface n'évolue pratiquement plus et la valeur de $\Delta\Phi$ est inférieure aux valeurs à températures plus élevées.

** mesures $\Delta\Phi$ sous atmosphères réactives*

La figure 20 présente les variations de potentiel sous oxygène à différentes températures. Jusqu'à 180°C, la mesure de $\Delta\Phi$ croît sous O₂, et cet effet est amplifié lorsqu'on laisse le substrat sous O₂ à 180°C pendant 12 heures. De retour à température ambiante, $\Delta\Phi$ diminue mais ne retrouve pas sa valeur initiale. On peut penser que l'effet conjugué de la température et de l'oxygène, à pression atmosphérique ont permis une certaine désorption de molécules adsorbées, comme cela est observé sous vide (chapitre V). Cet état de surface partiellement « régénéré » est soumis à nouveau à l'adsorption de SO₂ à température ambiante. Les deux premiers traitements de SO₂ sont séquencés avec des flux d'argon, ensuite la réversibilité de l'adsorption est testée sous hydrogène et elle est vérifiée. Le comportement de la surface après traitement oxydant est très comparable au traitement de la surface initiale d'oxyde de cuivre, avec une amplitude de variation un peu plus faible de l'ordre de 100 mV. L'hydrogène ne semble pas jouer un rôle particulier à température ambiante.

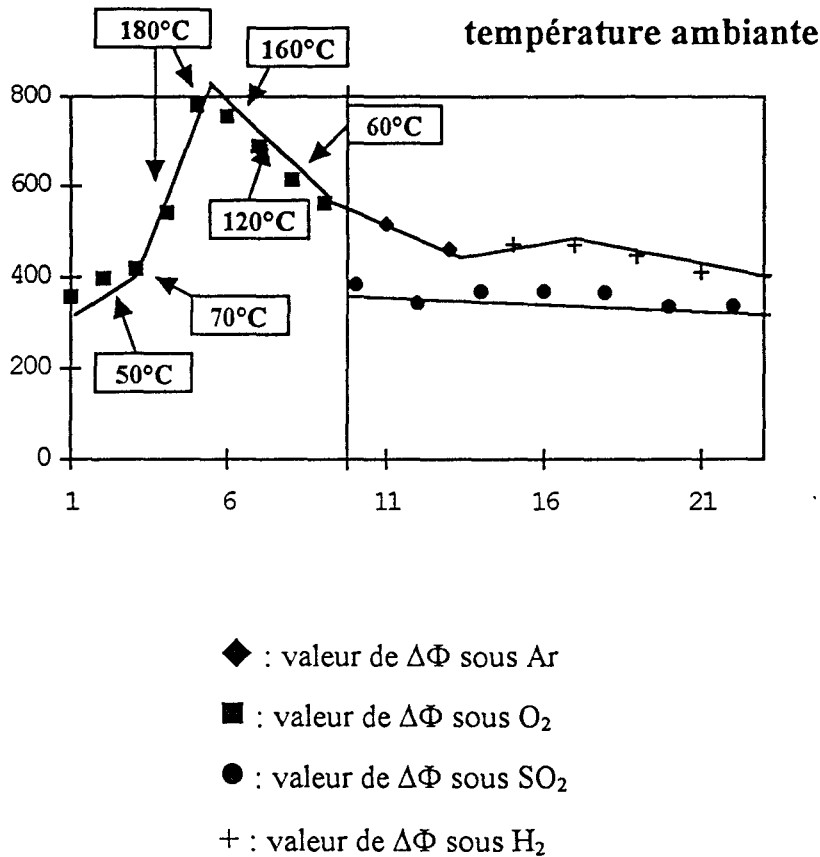


Figure 20 : Evolution de la mesure de variation de potentiel sous O₂ et H₂ à différentes températures.

VI- 5- Discussion des résultats obtenus « in situ » par mesures $\Delta\Phi$:

Nous ne présentons pas les courbes, dont les évolutions sont simples depuis une valeur initiale jusqu'à stabilisation sous SO₂ ou Ar, mais les évolutions des états stationnaires de $\Delta\Phi$ sont comme dans le cas des résultats avec H₂S.

Ainsi à température ambiante sur Cu⁰, les cycles SO₂/Ar font évoluer le potentiel jusqu'à une évolution nulle à une valeur de potentiel supérieure à celle de l'état initial. Cette évolution plus lente et réversible s'interprète, grâce aux résultats SPX, par la moindre réactivité de SO₂ sur le cuivre métallique (par rapport à H₂S) et la dissociation de la molécule suivie par une adsorption sous forme oxydée du soufre. **La surface s'organise donc jusqu'à saturation du substrat.** Ce n'est qu'en élevant la température de 70°C à 200°C, que l'adsorption de SO₂ présente un caractère réversible avec une faible amplitude positive sous flux de SO₂. Lorsque la température augmente, la surface se réduit et il y a aussi désorption de SO₂ (voir résultats SM), l'adsorption et la dissociation de SO₂ ne se fait pas facilement dans ces conditions. De retour à température ambiante, SO₂ peut se réadsorber

selon la même évolution que sur la surface initiale, ce qui peut renforcer l'hypothèse de la formation d'espèces soufre oxydées qui ont disparu lors du recuit de la surface.

Dans le cas de SO₂ sur substrat oxyde, il nous est difficile de commenter les enregistrements sachant que nous avons détecté par SPX la présence de plusieurs espèces soufre et il est difficile de dégager un mécanisme particulier, d'après les seules études de mesures de variations de potentiel de surface sur l'oxyde de cuivre.

VI- 6- Résultats obtenus par mesure de variation de potentiel de surface, cellule couplée à la spectroscopie SPX

Le montage récent de la cellule de potentiel couplée à l'analyse SPX a été réalisé dans le but de suivre de façon beaucoup plus contrôlée l'évolution du potentiel de surface. Forts des connaissances SPX et des évolutions de potentiel de surface déjà connues et présentées aux paragraphes précédents, nous avons cherché, pour une première approche du travail par techniques couplées, le système chimique, parmi ceux déjà étudiés, qui nous serait le plus intéressant à examiner. Le cas de l'adsorption de molécules telles que O₂, H₂O et CH₃OH nous a paru particulièrement délicat, car d'une part, l'analyse SPX ne permet pas de détecter l'espèce hydrogène, d'autre part, les échantillons de cuivre polycristallins contiennent toujours de l'oxygène, même si l'on fait un décapage aux ions argon. Il paraissait donc difficile, pour une première étude, de rechercher une information sur des OH(a) ou O(a) lorsque de l'oxygène de contamination était détecté avant adsorption. Par ailleurs, le principal contaminant du vide étant H₂O (cela a été vérifié de nombreuses fois avec des enregistrements par SM du barreau seul, du barreau avec échantillon, à température ambiante et après désorption à plus hautes températures), il est d'autant plus difficile de corrélérer des variations de potentiel de surface à une espèce qui peut provenir de la « contamination » du vide.

Nous avons donc choisi de mener à l'étude de l'adsorption de molécules soufrées car nous pouvons facilement travailler sur le niveau S 2p du soufre. Par manque de temps pour une étude plus complète, nous avons affiné encore le choix de notre étude en travaillant avec SO₂ plutôt que H₂S. Il est vrai que l'hydrogène de H₂S ne peut pas se détecter sur la surface, mais les arguments sur l'oxygène et la difficulté de son interprétation sont valables aussi dans le cas de SO₂. En nous basant sur les résultats obtenus avec la cellule non couplée, il paraissait que, passée la sulfuration de la surface, les signaux observés correspondent à l'adsorption réversible de H₂S(m), que nous ne pouvions pas analyser en passant sous vide. Le choix a donc été

l'adsorption de SO₂ sur cuivre métallique, car la première analyse nous permettait de faire l'hypothèse d'une évolution irréversible de la surface à température ambiante, que nous pouvions tenter de quantifier par les séquences d'analyses SPX. Nous présentons donc les premiers résultats du laboratoire sur le couplage de ces deux techniques très différentes pour des analyses « in situ » de cuivre et nous suivrons les problèmes du passage sous vide primaire et secondaire, qui méritent encore d'autres études approfondies.

** Préparation de la surface*

Le protocole de préparation du cuivre métallique a suivi celui de la préparation de l'échantillon de cuivre dans la cellule de mesure de potentiel. En effet, bien que le barreau ne soit pas le même que celui sur lequel on place l'échantillon dans le cadre des études SPX « seules », et bien qu'on ne puisse bénéficier d'une chambre de traitement sous vide secondaire équipée de la fonction de décapage aux ions argon, un décapage serait possible dans la chambre d'analyse elle-même. Cependant, l'influence du décapage sur la mesure de variations de potentiel de surface n'étant pas étudiée, nous avons préféré la réduction sous flux d'hydrogène à 300°C, à pression atmosphérique pendant une douzaine d'heures de l'échantillon poli, rincé et séché. Puis sous hydrogène, l'échantillon revient à température ambiante. Nous avons fait ce traitement deux fois sur deux échantillons différents, et suivi les variations de potentiel de surface comme premier exemple de l'utilisation du couplage des deux techniques.

Lors du premier traitement, le potentiel a évolué d'une façon similaire à ce que l'on observait dans la cellule non couplée, avec une stabilisation du signal sous hydrogène à température ambiante, puis stabilisation du signal à 50°C puis à 90°C à une valeur supérieure avec la température. A 200°C, le signal a augmenté fortement et très rapidement comme dans le cas de l'adsorption de H₂S dans l'autre cellule, lors de la première sulfuration. Au bout de quelques minutes, il n'était plus possible d'enregistrer de signal dans la gamme prévue, le traitement et la mesure ont été interrompus et l'analyse SPX a suivi cette première réduction. La surprise a été de découvrir la présence de sulfure à ~ 162 eV et ~ 168 eV sur la surface (Figure 21). Les raies Auger confirment la présence importante de Cu⁺, ce qui prouve que la réduction n'était pas complète. L'hydrogène à pression atmosphérique, et la température, ont pu conjointement faire réagir du soufre dissous dans la surface de cuivre, et H₂S ainsi formé

s'est réadsorbé avec l'affinité que l'on connaît. De l'oxygène de surface a pu jouer un rôle aussi. Nous pensons que ce changement chimique a été « détecté » d'une certaine façon lors du traitement sous hydrogène par la mesure de potentiel de surface. Cette évolution accidentelle montre bien l'intérêt de contrôler par SPX l'état de surface de matériaux dont on suit les variations de potentiel de surface.

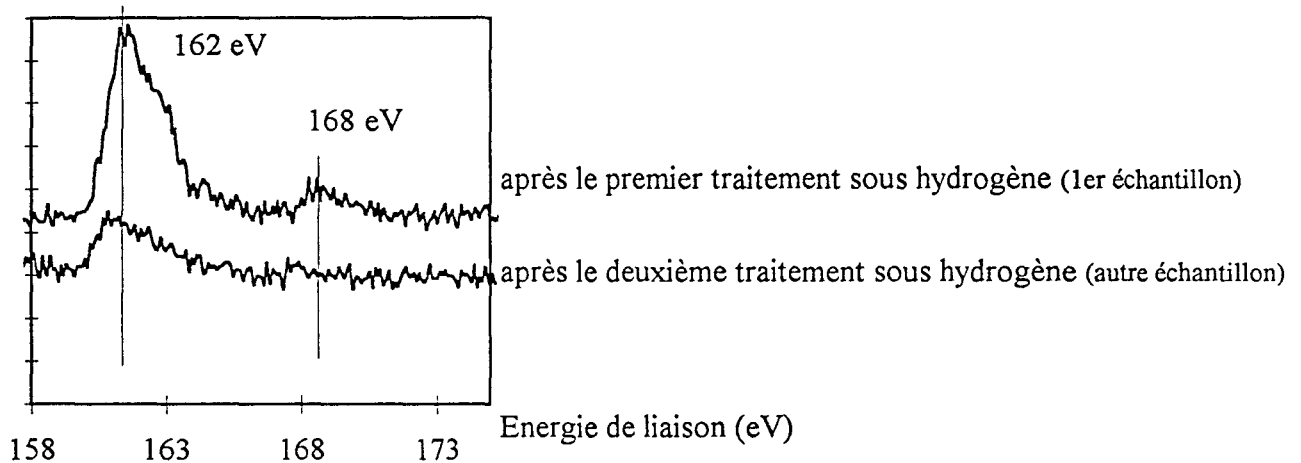


Figure 21 : Evolution des photopics S 2p enregistrés après traitements sous hydrogène des échantillons cuivre polis.

Nous avons repris le traitement de réduction pour un nouvel échantillon poli et l'évolution du traitement sous hydrogène a pu être enregistrée avec la température et le signal s'est stabilisé à toutes les températures choisies jusqu'à 300°C. A cette température, la valeur de 1020 mV est relevée, ce qui est assez proche de 960 mV obtenu dans le cas d'un traitement sous hydrogène dans la cellule non couplée. Le retour à température ambiante sous hydrogène se fait de façon similaire aussi à ce qui a déjà été observé avec une diminution du potentiel jusqu'à 710 mV. A l'analyse SPX, seules des traces de sulfures sont détectées, et c'est sur cette surface que l'adsorption de SO₂ a été réalisée.

* Mesures $\Delta\Phi$: Séquences N₂/SO₂/N₂

La figure 22 présente l'évolution du potentiel à l'état stationnaire lors d'une séquence type : N₂, SO₂ puis N₂ à nouveau et passage sous vide primaire avant analyse SPX.

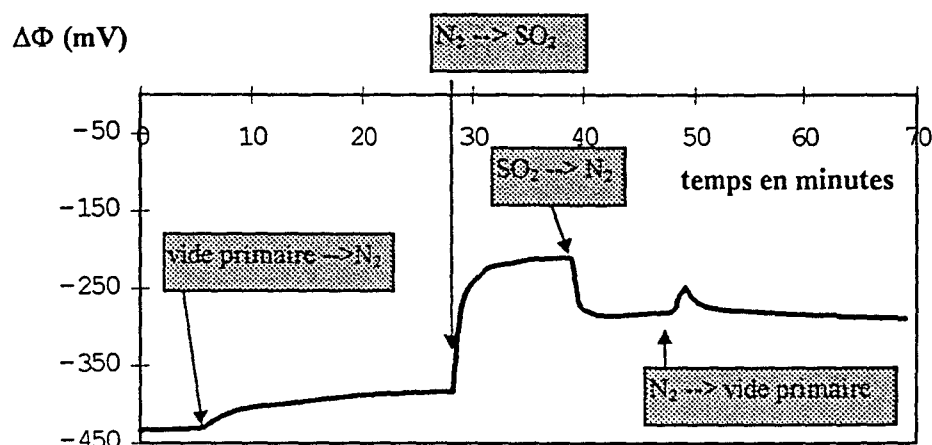


Figure 22 : Evolution du potentiel de surface avec différents traitements gazeux à température ambiante.

A partir de ces séquences renouvelées plusieurs fois, nous relevons les différentes valeurs de potentiel à l'état stationnaire pour les présenter dans le graphe suivant (Figure 23) dont l'axe des abscisses indique le nombre de séquences sous flux gazeux. Nous faisons une distinction entre les différents traitements sous N₂, soit après SPX et avant SO₂, soit après SO₂, à cause du passage sous vide, qui perturbe cette valeur. Des traits pleins relient trois séquences successives. Un premier commentaire s'impose.

Nous remarquons que, par cette mesure, chaque traitement sous SO₂ entraîne une augmentation du potentiel de surface, indiquant un transfert de charges négatives du métal vers l'adsorbat. Par ailleurs, la valeur du potentiel sous N₂ après analyse SPX est supérieure à celle après SO₂. La limite noire que nous avons tracée sépare la zone A où les variations de $\Delta\Phi$ sont importantes et la zone B où la différence de potentiel s'amenuise.

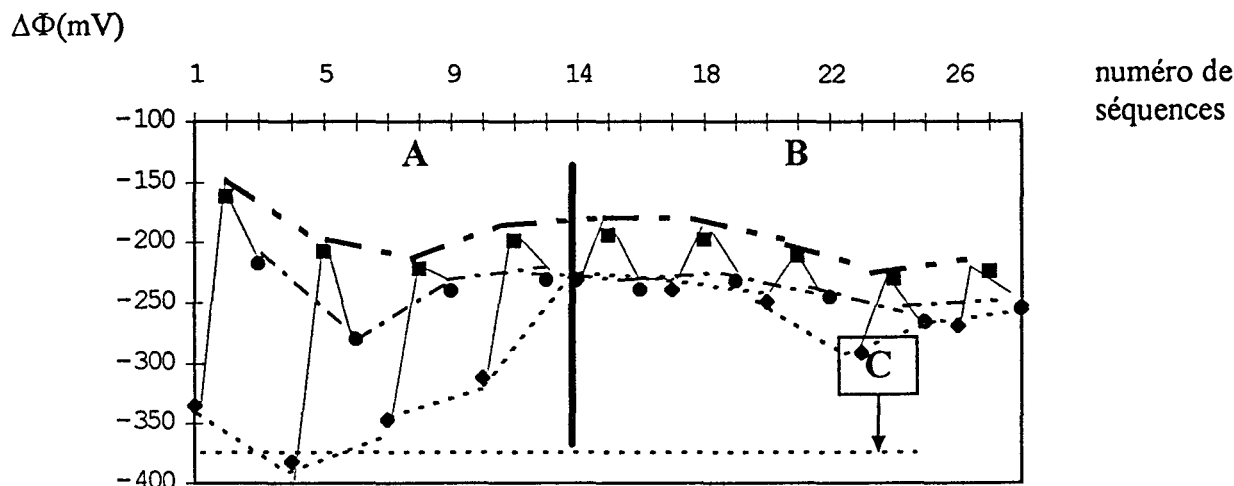


Figure 23 : Evolution du potentiel de surface avec SO₂ et N₂, les traits pleins relient les séquences successives, les traits pointillés relient les points correspondant à un traitement identique soit :

- ◆ : valeur sous N₂, après analyse SPX
- : valeur sous SO₂
- : valeur sous N₂, après traitement SO₂

On peut dire que, passé un certain nombre de traitements, l'adsorption de SO₂ est « réversible », mais il faut tenir compte du pompage en vide primaire et secondaire que subit l'échantillon. Le point C est remarquable car sa valeur de $\Delta\Phi$ sous N₂ est nettement inférieure aux valeurs voisines correspondant à la même séquence : cela peut s'expliquer par la durée (une douzaine d'heures) du traitement sous vide primaire qui a précédé le passage sous N₂. On peut penser que le potentiel sous vide tend à retrouver une valeur proche des valeurs initiales. Les autres valeurs de $\Delta\Phi$ correspondent à des temps de traitement équivalents. La figure 24 montre l'effet du passage sous vide primaire ou vide secondaire sur le potentiel de surface. Il semble qu'il n'y ait que très peu de changement de la valeur de $\Delta\Phi$ lors du passage N₂/vide primaire, en revanche, après une séquence d'analyse d'environ 1 heure sous vide secondaire et sous flux de rayons X, le potentiel sous vide primaire est inférieur à sa valeur avant analyse.

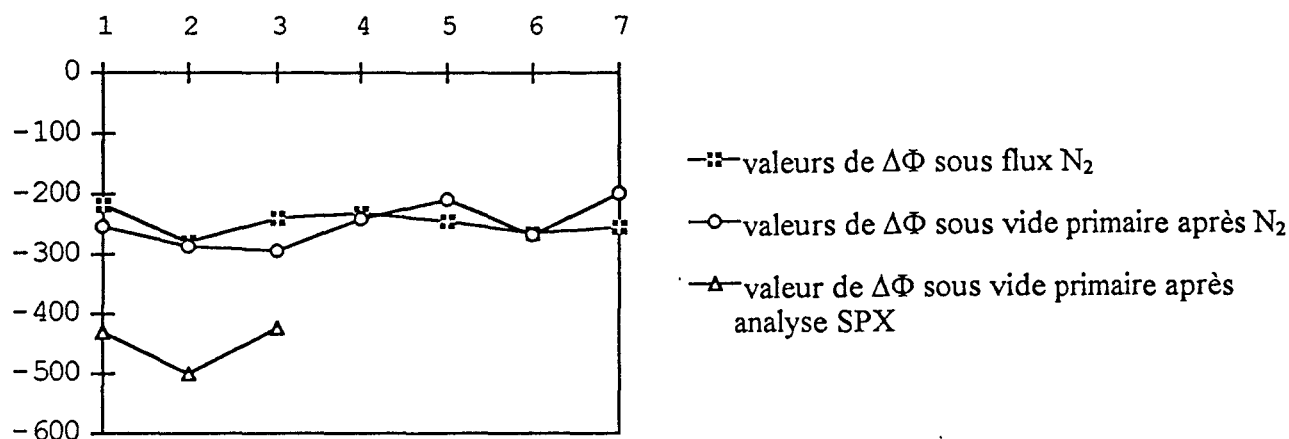


Figure 24 : Comparaison de valeurs de potentiel lors des traitements sous vide primaire ou secondaire.

Nous n'avons pas fait d'analyse SPX après chaque série pour pouvoir suivre sur le potentiel l'influence des séquences successives. Par rapport à la figure 23 (zone A et B), il semble que la figure 24 confirme l'influence du vide (secondaire ou long temps sous vide primaire) sur l'adsorption de SO₂. Le suivi d'une évolution d'une adsorption sur la surface par mesure de potentiel de surface est donc perturbé par les analyses SPX si elle sont réalisées systématiquement après adsorption du gaz réactif. Les espèces qui font varier le potentiel de surface risquent de se désorber sous vide (cas des adsorptions moléculaires détectées par potentiel de surface et non détectables lors des analyses SPX sans précaution de température) et donc les transformations de surface sont difficiles à détecter dans les changements initiaux.

** Résultats des mesures SPX intercalées*

Nous présentons en figure 25 le montage des spectres S 2p obtenues entre certaines séquences de traitements. Nous ajoutons aussi pour complément un tableau présentant l'évolution du rapport atomique nS (S 2p)/nCu (Cu 2p). Nous voyons que dès la première séquence, il y a un pic S 2p visible (en plus de la contamination initiale) mais l'intensité de ce pic évolue peu lors des séquences. Cela confirme la forte influence des passages sous vide sur l'adsorption des molécules. Par ailleurs, les raies Auger caractéristiques d'un état métallique dominant (malgré les contaminations de soufre et oxygène qui sont possibles, voir chapitre II)

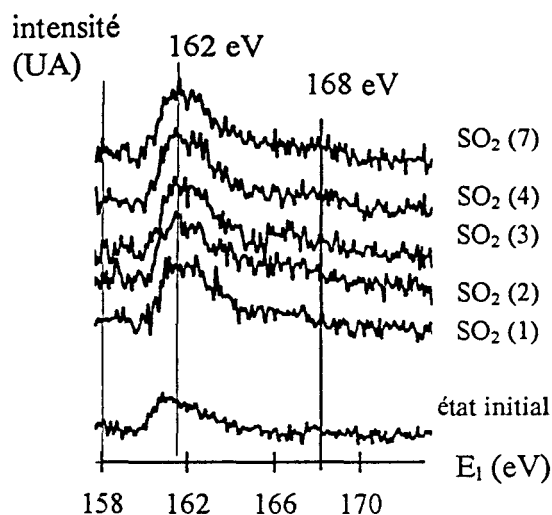


Figure 25 : Comparaison des spectres S 2p des différents traitements suivis en mesure de variation de potentiel de surface

n'évoluent pas beaucoup entre le premier et le septième traitement, comme dans le cas des traitements sous SO₂ en vide secondaire. Le peu de changements détectés par SPX à part le premier traitement correspond à ce qui est observé par mesure de potentiel, c'est à dire des séquences très reproductibles, qui diffèrent davantage à cause du séjour sous vide qu'à cause du nombre de traitements sous SO₂.

	nS (S 2p) / nCu (Cu 2p _{3/2})
état initial	0,076
1 ^{er} traitement SO ₂	0,168
3 ^{ème} traitement SO ₂	0,187
4 ^{ème} traitement SO ₂	0,187
7 ^{ème} traitement SO ₂	0,191

Figure 26 : Comparaison des rapports atomiques n S (S 2p) / n Cu (Cu 2p_{3/2}) dans le cas du traitement du cuivre métallique par SO₂ à température ambiante.

L'état de surface initial est toutefois beaucoup moins propre que dans le cas des traitements SO₂ réalisés sur cuivre métallique traité « in situ » dans le spectromètre par décapage ionique, et un calcul rapide (grâce aux rapport d'intensité Cu 2p_{3/2} avant et après traitement) de l'estimation d'une couche sulfurée déposée sur cuivre métallique donne le résultat de 4 Å environ. Si on fait le même calcul pour les expériences d'adsorption de SO₂ sur Cu⁰ suivies par analyses SPX, on obtient des valeurs de 2 Å environ, ce qui est du même ordre. Cela confirme la faible réactivité de SO₂ pour la surface malgré les quantités de SO₂ supérieures auxquelles la surface est soumise dans le cadre des expériences de potentiel de surface.

En conclusion de ces premières expériences de couplage de méthodes d'analyses réalisés sur un même montage, on peut dire que le principal avantage est de travailler toujours

sur un même échantillon. Dans le cadre du travail sur l'adsorption de SO₂ sur cuivre métallique, nous avons observé une variation positive qui correspond à un garnissage en espèces de type sulfures S(a), chargées négativement, issues de la dissociation de SO₂, que nous avons déjà analysée par ailleurs. Cependant, le passage sous vide (primaire et secondaire du spectromètre) pour les analyses SPX intercalées nous empêche de faire un véritable suivi des évolutions de la surface avec des quantités croissantes de réactif corrosif comme nous avons pu le faire dans l'autre montage de mesure de potentiel des surface. Par ailleurs, ce couplage ne nous permettra pas de confirmer la présence des espèces faiblement chimisorbées ou physisorbées telle que la molécule H₂S sur surface déjà sulfurée, dont l'analyse était exclusivement réservée à la mesure sous flux gazeux « in situ ».

Sous un autre angle, le couplage des deux techniques peut nous permettre de compléter des études préliminaires à des traitements de surface particuliers comme ceux de standardisation des surface (sous oxygène, sous hydrogène...), ou bien de travailler sur l'électrode de référence en présence d'atmosphère particulière dont on ne connaît pas l'impact sur la référence. A ce moment-là, on travaillera davantage sur des états après traitements et non sur des séquences simulant des étapes initiales de corrosion d'un échantillon. L'intercalation de séquences d'analyses SPX sur l'état de surface est toujours, de toutes façons, très intéressant, ne serait-ce que pour connaître une contamination accidentelle de la surface.

Il est cependant très intéressant d'arriver à corréler les valeur de $\Delta\Phi$ avec des états de surface et la notion de couplage : espèces chimiques \longleftrightarrow valeurs de $\Delta\Phi$ est un souci qui demeure pour nos études de réactivité de surface. Nous pourrions aussi corréler le potentiel de surface aux analyses SPX grâce aux expériences de photoémission de xénon adsorbé (Photoemission of Adsorbed Xenon P.A.X.)³⁹. C'est une technique de titration sélective des sites grâce aux spectres de Xe physisorbé qui révèle la nature du site où le xénon s'est adsorbé. Bien sûr, comme la méthode utilise la physisorption du xénon, il faut travailler à très basse température.

La méthode PAX se base sur la propriété suivante : l'énergie de liaison du Xe par rapport au vide est la même, quel que soit le substrat. Ceci est vérifié pour un très grand nombre de surface de métaux et semiconducteurs. Ainsi, la différence entre l'énergie de liaison du niveau Xe 5p_{1/2} référencée par rapport au vide (-12,3 eV) et l'énergie de liaison de Xe 5p_{1/2}

référéncée par rapport au niveau de Fermi est égal au travail d'extraction (potentiel de surface) du substrat mesuré localement dans le site d'adsorption du Xe³⁷.

$$\varphi_{\text{local}} = E_{\text{Xe}}^{\text{vac}} - E_{\text{Xe}}^{\text{F}}$$

Le problème qui peut se poser est l'éventuelle légère polarisation de l'atome de Xe lors de l'adsorption qui peut influencer l'énergie de liaison. Il apparaît que ce phénomène est très faible⁴⁰. Si on répète ces adsorptions de gaz inerte sur différentes surfaces (oxydées, hydratees, sulfurées...), on obtiendra des variations de déplacement chimique que nous pourrions relier à des valeurs de $\Delta\Phi$ (eV). La notion de couplage de résultats est donc très intéressante dans notre domaine d'analyse des comportements des surfaces en présence d'atmosphères corrosives.

VI- 7- Conclusions

* étude par spectroscopie sous vide

L'interaction de SO₂ avec des substrats polycristallins Cu⁰ et les oxydes correspondants conduit à une évolution complexe qui dépend de la nature du substrat, la stœchiométrie de l'oxyde, la température et le niveau de l'exposition à SO₂. En plus de O(a), qui peut se former sur la surface lors de la dissociation de SO₂, cinq espèces contenant du soufre ont été isolées par SPX, en particulier grâce au photopic S 2p : S(a) à 162 eV, SO₃ (a) à ~ 167 eV, SO₄(a) ou SO₂(a), et SO₂ (condensé) à 169,3 eV.

Le recuit de la surface chimisorbée ou physisorbée ou la création de défauts induits toujours des transformations irréversibles en S(a), une espèce ayant une charge négative comme les sulfures de cuivre, et dont les caractéristiques de localisation et quantité sur la surfaces sont comparables à celles obtenues par adsorption de H₂S sur la surface. Cependant, la réactivité de toutes les surfaces est globalement inférieure à celle des mêmes surfaces face à H₂S, mais dans le cas de SO₂, c'est la surface la plus oxydée CuO qui est la plus réactive. La dernière information obtenue dans cette étude est la transformation en Cu⁺ des atomes de cuivre des couches affectées par SO₂, aussi bien Cu⁰ que CuO.

*** étude par mesure de potentiel de surface**

Dans le cas de l'adsorption de SO₂ sur surfaces de cuivre, nous n'avons pas mis en valeur d'espèces réversibles, moléculaires à température ambiante, mais une évolution de surface correspondant à l'adsorption dissociative de SO₂, déjà observée par SPX. Dans les conditions de température qui favorisent l'espèce sulfure sur la surface, on observe une réversibilité du signal qui présente des similitudes avec l'adsorption de H₂S sur cuivre (chapitre V).

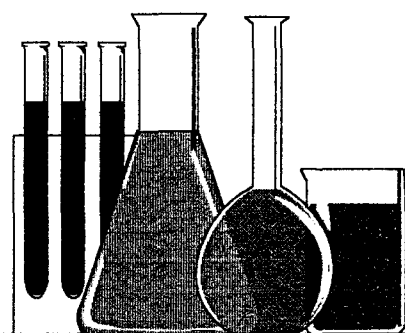
VI- 8-Bibliographie

- 1 P.Zebisch, M.Weinelt, H.-P.Steinrück, *Surf. Sci.*, **295**, 295, 1993 et références citées
- 2 G.Pacchioni, A.Clotet, J.M.Ricart, *Surf. Sci.*, **315**, 337, 1994
- 3 D.Persson, C.Leygraf, *J.Electrochem. Soc.*, **137**, 3163, 1990
- 4 P.Eriksson, L.G.Johansson, H.Strandberg, *J.Electrochem. Soc.*, **140**(1), 53, 1993
- 5 T.Sydberger, N.G.Vannerberg, *Corr. Sci.*, **12**, 775, 1972
- 6 C.J.G.van der Grift, J.W.Geus, *Thermochimica Acta*, **161**, 131, 1990
- 7 A.V.Slack, G.A.Hollinden, « Sulfur Dioxide Removal from Waste Gas », Noyes Data Corp., New jersey, 254, 1975
- 8 G.J.Hutchings, F.King, I.P.Okoyes, B.Padley, C.H.Rochester, *J.Catal.*, **148**,464, 1994
- 9 M.B.Padley, C.H.Rochester, G.J.Hutchings, F.King, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 203, 1994
- 10 M.B.Padley, C.H.Rochester, G.J.Hutchings, F.King, *J.Catal.*, **148**, 438, 1994
- 11 M.B.Padley, C.H.Rochester, G.J.Hutchings, F.King, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 141, 1995
- 12 A.Michel-J.Bénard, « Chimie Minérale », Ed.Masson, p.514-528,1964
- 13 J.P.Baxter, M.Grunze, C.W.Kong, *J.Vac.Sci. Technol.A*, **6**, 1123, 1988
- 14 R.C.Ku, P.Wynblatt, *Appl. Surf. Sci.*, **8**, 250, 1981
- 15 T.Yokoyama, S.Terada, S.Yagi, A.Imanishi, S.Takenaka, Y.Kitajima, T.Ohta, *Surf. Sci.*, **324**, 25, 1995
- 16 C.R.Brundle, A.F.Carley, *Faraday Discuss. Chem.Soc.*, **60**, 51, 1975

- 17 M.L.Burke, R.J.Madix, *Surf. Sci.*, **194**, 223, 1988
- 18 U.Koehler, H.W.Wassmuth, *Surf. Sci.*, **117**, 668, 1982 U.Koehler, H.W.Wassmuth, *Surf. Sci.*, **117**, 668, 1982
- 19 S.Astegger, E.Bechtold, *Surf. Sci.*, **122**, 491, 1982
- 20 D.A.Outka, R.J.Madix, G.B.Fisher, C.L.DiMaggio, *Langmuirs* **2**, 406, 1986
- 21 Y.M.Sun, D.Sloan, J.M.White, *J.Chinese Chem.Soc.*, **42**, 433, 1995
- 22 K.T.Leung, X.S.Zhang, D.A.Shirley, *J.Phys. Chem.*, **93**, 6164, 1989 et références citées
- 23 J.Ahner, A.Effendy, H.W.Wassmuth, *Surf. Sci.*, **269/270**, 372, 1992; et références citées
- 24 J.M.Saleh, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 1520, 1972
- 25 G.Centi, S.Perathoner, B.Karthenser, B.K.Hodnett, *Catal.Today* **17**, 103, 1993
- 26 S.A.Kent, J.R.Katzer, W.H.Manogue, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 443, 1977
- 27 R.J.Farranto, B.Wedding, *J.Catal.*, **33**, 249, 1973
- 28 N.A.Fishel, R.K.Lee, F.C.Wilhelm, *Environ. Sci. Technol.* **8**, 260, 1974
- 29 C.Perrin, D.Simon, D.Mollimard, M.T.Bajard, P.Baillif, J.Bardolle, *J. Chimie Physique*, **81**, 39, 1984
- 30 S.K.Chawla, N.Sankarraman, J.H.Payer, *J. of Electron Spectr. & Rel. Phenom.*, **61**, 1, 1992
- 31 A.R.Pratt, H.W.Nesbitt and I.J.Muir, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5147, 1994
- 32 K.M.Abraham, S.M.Chandhri, *J.Electrochem.Soc.*, **133**, 1307, 1986
- 33 W.Bensch, R.Schlögl, *J. of Solid State Chem.*, **107**, 43, 1993
- 34 B.Gillot, C.Toumi, *C.R.Acad.Sc.Paris, série C*, **290**, 401, 1980
- 35 B.Gillot, C.Toumi, *C.R.Acad.Sc.Paris, série II*, **293**, 129, 1981
- 36 B.Gillot, C.Toumi, *C.R.Acad.Sc.Paris, série II*, **293**, 895, 1981
- 37 J.R.Anderson, « Structure of Metallic Catalysts », p.448, Ed. Academic Press, New York, 1975
- 38 J.Grimblot, A.C.Luntz and D.E.Fowler, *J.Electron Spectr. Relat. Phenom.*, **52**, 161, 1990
- 39 A.C.Luntz, J.Grimblot, D.E.Fowler, *Phys. Rev. B*, **39**, 12903, 1989

- 40 J.W.Niemantsverdriet, « Spectroscopy in Catalysis », Ed.VCH publishers, Allemagne, p.66, 1995
- 41 K.Wandelt, J.W.Niemantsverdriet, P.Dolle, K.Markert, *Surf.Sci.*, **213**, 612, 1989

CONCLUSION



CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était l'étude des interactions, dans leurs étapes initiales, d'un certain nombre de molécules corrosives comme H_2O , CH_3OH , O_2 , H_2 et H_2S , SO_2 avec un substrat cuivre polycristallin à l'état métallique ou oxydé de façon contrôlée. Pour cela, nous avons utilisé essentiellement deux techniques complémentaires : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, qui est une méthode d'analyses sous vide, et la mesure de potentiel de surface par la méthode de Kelvin, qui est une méthode d'analyses sous flux, plus proches des conditions réelles d'utilisation ou stockage d'un matériau métallique. Ces deux techniques complémentaires ont été utilisées séparément mais nous avons mené quelques essais de couplage dans un montage particulier pour travailler sur un même échantillon.

Dans le cas de l'adsorption d'eau, même s'il est possible d'observer sa présence à l'état moléculaire (à très basse température dans le spectromètre SPX ou sous flux chargé d'eau par mesure de potentiel de surface) sa dissociation se produit très généralement sur la surface et entraîne un début d'oxydation du substrat métallique. Sur substrat oxydé, on retrouve, par mesure de potentiel de surface, l'action des espèces H_2O moléculaire ou des hydroxyles de surfaces. Dès que la température dépasse la température ambiante, les phénomènes observés se compliquent car plusieurs étapes cinétiques entrent en compétition entre l'adsorption d'eau et l'oxydation du substrat avec l'incorporation d'oxygène dans la matrice.

Dans le cas de l'adsorption de méthanol, nous avons mis en évidence la détection par mesure de potentiel de surface de la dissociation de la molécule en groupements méthoxy, dont l'orientation du dipôle résultant est à l'opposé de celui de la molécule d'eau adsorbée dans les mêmes conditions. Là encore, l'augmentation de température favorise des recombinaisons ou dissociations complexes des espèces adsorbées qui rendent délicates l'interprétation seule des variations de potentiel de surface. A la suite des résultats obtenus dans le cadre des molécules d'eau et de méthanol adsorbées, nous avons pu mener une analyse cinétique des cycles d'adsorption O_2/H_2 sur cuivre polycristallin pré-traité sous hydrogène à haute température. L'adsorption d'oxygène suit une cinétique d'ordre 1 tandis que le traitement sous hydrogène suit une cinétique d'Elovich entre la température ambiante et $100^\circ C$.

Dans le cas de l'adsorption de H_2S , nous avons mis en valeur la dissociation de la molécule sur tous les types de substrats cuivre polycristallins étudiés, de l'ambiante jusqu'à $400^\circ C$. Dans le cas de l'oxyde, la sulfuration procède par un échange O/S des couches exposées à H_2S et la sulfuration se fait sur une épaisseur supérieure par rapport au cas du

substrat métallique. Pour l'oxyde de cuivre II, nous détectons la présence d'espèces soufre oxydées de type sulfate dans les toutes premières expositions à H_2S : un système rédox de surface transforme les ions Cu^{2+} en Cu^+ et les S(a) en $\text{SO}_4(\text{a})$ puis la sulfuration procède comme dans le cas du cuivre I, sur une couche externe de Cu^+ et $\text{O}^{\delta-}$. Par mesure de variation de potentiel de surface, nous avons mis en valeur la formation de H_2S moléculaire sur une couche déjà sulfurée.

Dans le cas de l'adsorption de SO_2 , nous avons observé la dissociation de la molécule sur tous les substrats, mais dans des proportions variables suivant l'état d'oxydation : sur substrat métallique, l'espèce majoritaire est l'espèce dissociée, tandis que sur substrat oxydé, l'espèce soufre oxydée est soit en proportion égale avec l'espèce S(a) (substrat Cu_2O), soit en proportion majoritaire (substrat CuO). Les mesures de variation de potentiel de surface ne permettent pas de mettre en valeur une espèce moléculaire comme dans le cas précédent de H_2S . Dans le cas des espèces soufre oxydées, il est probable que nous ayons des espèces type sulfate et des espèces type sulfite mais il est particulièrement difficile de les quantifier car leur énergie de liaison par mesures SPX sont très proches. L'élévation de température ne favorise pas la présence d'espèces soufre oxydées sur la surface.

Du point de vue de la réactivité du substrat par rapport à toutes ces interactions, nous pouvons récapituler les résultats suivants :

molécules	réactivité sur cuivre polycristallin
H_2O	$\text{Cu}^{\circ} >$ substrat oxyde (ou métal fortement recouvert en oxygène) ^a
CH_3OH	$\text{Cu}^{\circ} >$ métal avec oxygène chimisorbé
H_2S	$\text{Cu}^{\circ} >$ $\text{Cu}_2\text{O} \sim \text{CuO}^{\text{b}}$
SO_2	$\text{CuO} >$ $\text{Cu}_2\text{O} \sim \text{Cu}^{\text{ob}}$

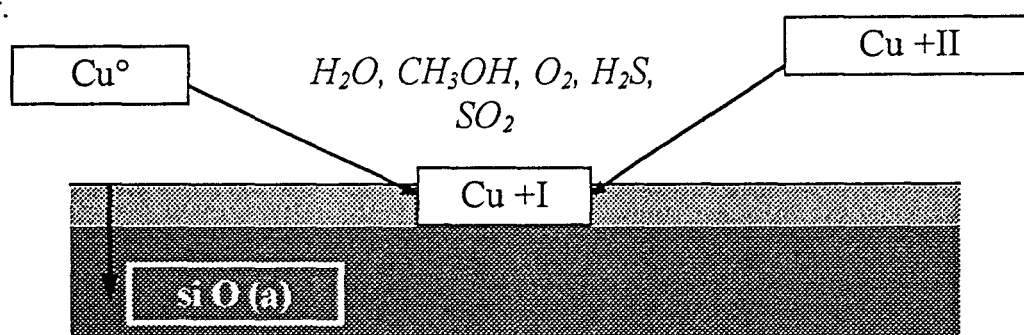
^a : classement réalisé à partir de mesures de variation de potentiel de surface et avec les résultats de la littérature

^b : classement réalisé à partir des résultats de SPX

Nous observons, en premier lieu, que dans le cas des molécules pouvant se dissocier en libérant un hydrogène, le substrat le plus réactif est le métal. Au contraire, dans le cas d'une molécule libérant de l'oxygène lors de sa dissociation, c'est le substrat le plus oxydé CuO , qui est le plus réactif.

Cependant, au niveau de la saturation de la surface, l'épaisseur touchée par la molécule corrosive est supérieure lorsqu'il y a de l'oxygène adsorbé en surface. De même, les données concernant la réactivité de l'interaction de H_2O ou de CH_3OH avec le cuivre mettent en valeur une réactivité accrue de l'adsorption s'il y a un faible recouvrement en $O(a)$. Ainsi, du point de vue de la corrosion, il semble que la présence d'oxygène adsorbé soit particulièrement influente sur la progression de l'interaction de la molécule corrosive dans la surface. Cette conclusion va de paire avec une uniformisation du degré d'oxydation des surfaces vers du cuivre I, quel que soit le substrat de départ (Cu^0 , $Cu +I$ ou $Cu +II$). L'oxygène adsorbé peut provenir tout simplement d'une exposition de la surface à l'oxygène à T.A. ou au garnissage progressif en $O(a)$, dû à la dissociation, ici de H_2O ou SO_2 .

Du point de vue de la catalyse, nous avons mis en valeur la présence majoritaire de l'espèce adsorbée $S(a)$ que ce soit par traitement par H_2S ou SO_2 sur les surfaces de cuivre. Cette similitude d'effet corrosif est aussi particulièrement remarquable pour les températures supérieures à l'ambiante. Ce point peut être important dans le cas où le soufre est un poison de catalyseur.



Enfin, concernant la méthodologie utilisée, rappelons que nous avons travaillé soit en conditions dynamiques réelles grâce aux mesures de variation de potentiel de surface soit en séquences d'adsorptions et de vérifications d'état de surface par mesures SPX, ces deux méthodes pouvant être éventuellement couplées. Ce type de corrélation d'informations entre deux méthodes nous a permis d'élaborer des mécanismes de transformations de surfaces correspondants aux étapes initiales de corrosion du cuivre, complétés par des informations sur le comportement du cuivre sous atmosphères plus proches de la réalité.

Cette approche d'étude des réactivités de surface convient tout à fait à d'autres systèmes. Nous développons maintenant au laboratoire l'étude de l'interaction de H_2S , H_2O , O_2 et H_2 sur molybdène dans le but d'obtenir des informations sur le mode de fonctionnement des catalyseurs d'hydrodésulfuration à base de sulfure de molybdène.

