

ÉTUDE DE L'INTERACTION PLATINE-HYDROGÈNE. I. DÉSORPTION THERMIQUE ÉCLAIR DE H₂ D'UN FILAMENT DE Pt APRÈS ADSORPTION SOUS FORTE PRESSION

B. TARDY, H. CHARCOSSET, M. ABON ET G. BERGERET

Institut de Recherches sur la Catalyse, 79, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 23 janvier, 1978)

ABSTRACT

An ultrahigh vacuum flash thermal desorption apparatus has been designed in order to allow drawing of H₂-TPD curves from a Pt polycrystalline wire, after chemisorption at low (10^{-7} Torr) and high pressures under a similar pressure used during investigations of supported Pt catalysts (100 Torr). In the absence of any contamination of the Pt wire by CO or H₂, a single H₂-TPD peak is observed, at about 400 K, that is approximately at the same temperature as over Pt supported catalysts, after the H₂ chemisorption at 300 K. Unlike what happens over the Pt/support catalysts, the cooling of the Pt wire in H₂ from 800 to 300 K does not give rise to any H₂ thermal desorption at 700-800 K during the subsequent heating in vacuum. In conditions where the Pt wire is contaminated with CO or H₂O, these gases are thermally desorbed, at about 520 K and 600-630 K, respectively; simultaneously some hydrogen is detected by the quadrupole mass analyzer.

RESUME

L'adsorption de H₂ sur un filament de Pt polycristallin a été étudiée par la technique de la désorption à température programmée (DTP) les variations de pression lors du chauffage de l'échantillon étant suivies au spectromètre de masse et à la jauge à ionisation. L'appareil a été conçu pour que l'adsorption puisse être effectuée sous basses pressions ($< 10^{-7}$ Torr) et aussi sous pressions élevées (100 Torr), conditions comparables à celles utilisées pour l'étude de l'adsorption de H₂ sur les catalyseurs supportés.

Dans les conditions de non-contamination de Pt par CO ou(et) H₂O un seul pic de DTP (H₂) a été détecté à environ 400 K, soit sensiblement à la même température que pour un catalyseur Pt/support, après adsorption de H₂ à 300 K. A la différence de ce qui a lieu pour les catalyseurs Pt/support, le refroidissement sous H₂ de 800 à 300 K du filament de Pt ne conduit pas à une désorption de H₂ à 700-800 K lors du chauffage ultérieur sous vide. Lorsque le filament de Pt est contaminé par CO ou(et)

H₂O, la thermodésorption de ces gaz est observée, respectivement, à environ 520 K et à 600–630 K; simultanément, de l'hydrogène est détecté par spectrométrie de masse.

INTRODUCTION

Etant donné l'importance du platine comme catalyseur de conversion des hydrocarbures, l'interaction de ce métal avec l'hydrogène est beaucoup étudiée, en particulier par désorption à température programmée (DTP). Dans les expériences effectuées sous très basse pression, l'échantillon est un fil ou un ruban polycristallin, ou encore une face monocristalline; l'adsorption d'hydrogène est effectuée sous pression inférieure à 10^{-4} Torr environ, c'est-à-dire dans des conditions très éloignées de celles où travaillent les catalyseurs réels.

Sur fil ou ruban polycristallin ayant adsorbé H₂ à la température ambiante^{1, 2} ou même à une température légèrement inférieure³⁻⁵, un seul pic de DTP sous vide est généralement observé, dont le maximum se situe vers 400 K. Il faut atteindre des températures très basses d'adsorption, 120 K par exemple⁴, pour que la courbe de thermodésorption présente plusieurs pics, tous apparaissant à des températures au plus égales à 400 K environ. Dans tous les cas, l'hydrogène est adsorbé sous forme atomique, ce que confirment les expériences d'échange H₂-D₂^{4, 6}.

Des études assez nombreuses ont également été effectuées sur des monocristaux de Pt. Somorjai et col.^{7, 8} ont tout d'abord conclu que l'hydrogène interagit avec les surfaces de Pt de bas indices, seulement à température élevée, de l'ordre de 900 K, alors que Weinberg et Merrill⁹ ont trouvé une adsorption rapide de H₂ même à basse température. Baldwin et Hudson¹⁰ montrent que l'hydrogène s'adsorbe sous forme atomique sur la face (111), à température ambiante, jusqu'à un taux de recouvrement de l'ordre de 0,3. Lu et Rye¹¹, étudiant l'adsorption de H₂ sur différentes faces de Pt à 125 K ont mis en évidence un seul pic de DTP sur la face (111), 5 pics sur la face (100), 2 pics sur les faces (211) et (110). Le maximum d'aucun de ces pics ne se situe au-dessus de 400 K environ. Netzer et Kneringer¹² ont trouvé un seul pic de DTP pour la face (100) après exposition à H₂ à température ambiante et Ertl et col.¹³ concluent à l'existence de deux pics de DTP pour la face (111) après exposition à H₂ à 150 K. Récemment Szymerska et Lipski¹⁴ ont proposé que les structures observées par diffraction des électrons lents sur la face (100) exposée à H₂ vers 900 K ne seraient pas dues à la présence d'hydrogène à la surface de Pt comme indiqué par Somorjai et col.^{7, 8} mais à la présence de soufre.

De toutes ces études, aux conclusions parfois divergentes notamment en ce qui concerne les faces monocristallines de Pt, il ressort néanmoins que:

- (i) tout l'hydrogène est désorbable de Pt à température très modérée, ~ 500 K;
- (ii) cette désorption thermique conduit généralement à un seul pic de DTP à température supérieure à l'ambiante (~ 400 K).

Dans le cas de catalyseurs réels (poudres de Pt et catalyseurs Pt/support) il existe au contraire de nombreuses indications selon lesquelles de l'hydrogène peut être retenu par le solide, sous vide ou sous courant de gaz inerte, à des températures

nettement supérieures à 500 K (pour une bibliographie sommaire, voir notre article¹⁵). Ce processus de "rétention d'hydrogène" par les catalyseurs au platine à haute température est favorisé par une mise en contact préalable du solide avec ce gaz à température nettement supérieure à l'ambiante, disons 600–900 K. Ainsi, il a été montré¹⁶ qu'un catalyseur Pt/SiO₂ refroidi sous H₂ ($p = 100$ Torr) de 800 à 300 K conduit à deux pics de thermodésorption (~ 400 K et ~ 800 K) alors que le même catalyseur donne un seul pic DTP (~ 400 K) si l'adsorption de H₂ est faite à la température ambiante.

Pour contribuer à la compréhension des interactions hydrogène-catalyseurs au platine, il nous a paru nécessaire de comparer les courbes de DTP (H₂) obtenues d'une part pour le platine massif, d'autre part pour des catalyseurs réels, après adsorption dans les mêmes conditions de température et de pression. Pour ce faire, nous avons adapté un appareillage classique à très haut vide de façon à pouvoir introduire sur le filament de Pt une pression d'hydrogène de 100 Torr, identique à la pression utilisée pour les études sur catalyseurs réels^{15, 16}.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Le schéma de l'appareil est donné sur la Fig. 1. L'échantillon est un filament de platine (pureté 99,9%, diamètre 0,01 cm, longueur ~ 21 cm), soudé à des conducteurs en molybdène et placé dans un ballon de pyrex (~ 500 cm³). Cette petite enceinte est

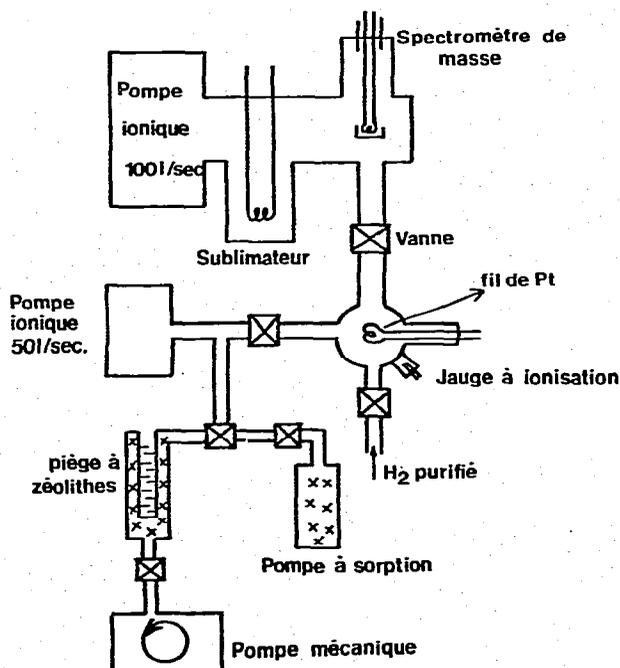


Fig. 1. Schéma de l'appareil.

reliée par des vannes appropriées:

l'enceinte à ultra-vide, entièrement métallique, évacuée par une pompe ionique (100 l sec^{-1}) et un sublimateur de titane. Un analyseur de gaz, de type Quadripole, permet de connaître la nature et la quantité des gaz désorbés de l'échantillon;

à un ensemble de pompage annexe comportant une pompe à palettes surmontée d'un piège à zéolithes refroidi à l'azote liquide, d'une pompe à sorption et d'une petite pompe ionique (50 l sec^{-1}). Cet ensemble permet d'abaisser en quelques minutes la pression dans le ballon de 100 Torr à 10^{-8} Torr sans perturber la phase gazeuse de l'enceinte principale sous ultra-vide. Après des mises en contact de l'échantillon avec l'hydrogène sous 100 Torr, il est indispensable de ramener la pression dans le ballon à une valeur inférieure à 10^{-7} Torr pour pouvoir enregistrer les faibles variations de pression se produisant lors du chauffage du filament;

à une rampe à gaz permettant d'introduire la pression désirée dans le ballon. L'hydrogène (Air Liquide, qualité N55) est purifié par diffusion à travers une membrane Pd-Ag. La rampe à gaz comporte une jauge différentielle à membrane permettant de mesurer des pressions comprises entre 5 et 200 Torr.

L'ensemble de l'appareil est étuvé à 500 K pendant 48 heures avant l'introduction d'hydrogène.

L'échantillon de Pt est chauffé par effet Joule en lui appliquant un courant d'intensité constante, ce qui permet d'obtenir une vitesse de montée en température approximativement linéaire. Avant toute expérience, le filament est soumis à un chauffage à 1500 K sous 10^{-6} Torr d'oxygène (pour éliminer le carbone de la surface)¹⁷, puis longuement recuit à 1500 K. Ensuite, l'hydrogène est introduit dans le ballon, soit en dynamique (cas des faibles pressions), soit en statique (cas des pressions de 100 Torr), pendant une durée déterminée. Après arrêt de l'introduction du gaz et pompage jusqu'à 10^{-8} Torr environ, le filament est chauffé et les variations de pression sont alors suivies à la jauge à ionisation montée à proximité de l'échantillon (pression totale) et à l'analyseur de gaz (pressions partielles).

RESULTATS

Adsorption de l'hydrogène sous faible pression ($p < 10^{-6}$ Torr)

Le filament est d'abord chauffé à 1500 K, sous vide (quelque 10^{-10} Torr), puis après un temps de refroidissement de 5 minutes, l'hydrogène est admis en continu pendant une durée t_a et enfin évacué pendant 1 minute avant la désorption.

Les courbes de désorption enregistrées en suivant la variation de p_{H_2} ($M/e = 2$) au spectromètre de masse, ne présentent qu'un seul pic (Fig. 2) dont le sommet est situé au voisinage de 380 K (vitesse de montée en température = 22 K sec^{-1}).

Le maximum de ce pic se déplace vers les basses températures lorsque le recouvrement en hydrogène croît, effet caractéristique d'une cinétique de désorption du second ordre, ce qui est en faveur d'une adsorption dissociative de H_2 sur Pt, en accord avec les résultats récents de la bibliographie.

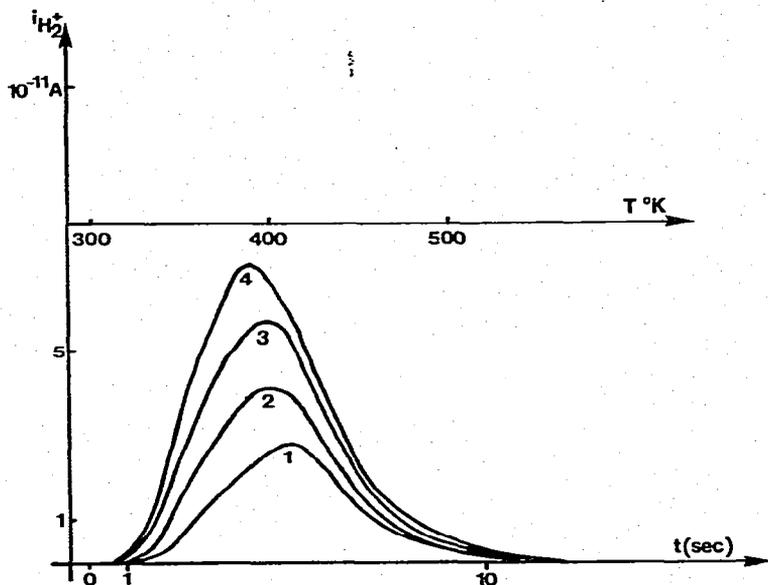


Fig. 2. Variations de P_{H_2} au cours de désorptions réalisées après différentes expositions à H_2 sous faible pression ($P_{H_2} \sim 4 \times 10^{-8}$ Torr). Courbes 1: 0,22 Langmuir; 2: 0,66 L; 3: 3,45 L; 4: 24 L.

Après saturation du filament à température ambiante par l'hydrogène sous $4,6 \times 10^{-7}$ Torr, la quantité d'hydrogène désorbé (calculée à partir de l'aire sous la courbe de désorption) est égale à $4,9 \times 10^{13}$ molécules cm^{-2} . Ce chiffre est un peu inférieur à celui publié par Peng et Dawson⁴: 8×10^{13} molécules cm^{-2} après saturation d'un filament polycristallin de Pt par H_2 sous 10^{-6} Torr à 285 K. Si on suppose que le facteur de rugosité de la surface du filament est voisin de 1, le taux de recouvrement maximal de la surface de Pt par H est seulement voisin de 0,1, puisque le nombre d'atomes Pt exposés par cm^2 est de l'ordre de $1,1 \times 10^{15}$ (valeur moyenne correspondant aux plans de bas indice¹⁸).

Il est généralement admis que la désorption de l'hydrogène de la surface de Pt obéit à l'équation d'Arrhénius

$$-\frac{dn}{dt} = An^\alpha \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]$$

où n est le nombre d'atomes adsorbés par unité de surface, t le temps, α l'ordre de la réaction de désorption, A le facteur préexponentiel, R C^{10} des gaz parfaits, T la température absolue, E l'énergie d'activation de désorption.

On peut écrire

$$\ln \left(-\frac{1}{n^\alpha} \frac{dn}{dt} \right) = \ln A - \frac{E}{RT}$$

n et dn/dt peuvent être calculés à chaque instant à partir de la courbe de désorption¹⁹.

Le calcul de l'énergie d'activation de désorption a été effectué pour un recouvrement initial en hydrogène $n_0 = 4,5 \times 10^{13}$ molécules cm^{-2} . La droite obtenue en portant $\ln (-1/n^2 dn/dt) = f(1/T)$ fournit une valeur de $E = 12,5$ kcal mole⁻¹.

Nishiyama et Wise², étudiant l'adsorption de l'hydrogène sur un ruban de platine polycristallin rapportent une valeur de 10 kcal mole⁻¹ si le calcul est effectué par cette méthode, 17 kcal mole⁻¹ lorsque le calcul est fait à partir de la température du sommet du pic, selon²⁰. Peng et Dawson⁴ donnent pour la forme hydrogène β_4 (350 K) une valeur de $E = 12,4$ kcal mole⁻¹, le calcul étant effectué à partir de la variation de la température du sommet du pic en fonction de la vitesse de montée en température au cours de la désorption.

Adsorption de l'hydrogène sous pression élevée (~ 100 Torr)

Dans ces expériences, l'hydrogène, après diffusion à travers la membrane Pd-Ag, est introduit jusqu'à 100 Torr dans le ballon contenant le filament de Pt, ce volume étant isolé des pompes. Il n'est pas possible de faire l'analyse de la phase gazeuse sous ces pressions. Cependant après évacuation de l'hydrogène et remise en contact du ballon avec l'enceinte principale, l'analyse au spectromètre de masse montre une importante augmentation de P_{H_2O} et P_{CO} dans la phase gazeuse, par rapport à celle effectuée avant l'introduction d'hydrogène. Le fait d'introduire ce gaz sous pression élevée modifie, par suite des interactions avec les parois, la composition de la phase gazeuse et l'échantillon est en présence d'hydrogène, de CO, H₂O.

Conditions où la phase gazeuse a un taux d'impuretés très faible. Cette situation se présente lorsque les introductions d'hydrogène sous forte pression ont lieu immédiatement après l'étuvage de l'appareil, ce dernier n'ayant pas été mis au contact d'oxygène ou d'air depuis une longue période.

La courbe de désorption thermique enregistrée après adsorption à température ambiante de l'hydrogène sous 100 Torr et évacuation de ce gaz, ne présente qu'un seul pic vers 415 K. La courbe 3a représente la variation de P_{H_2} , suivie au spectromètre de masse ($M/e = 2$), lors du chauffage du filament, celui-ci ayant été exposé pendant 30 minutes, à température ambiante, à l'hydrogène sous 93 Torr. La vitesse de montée en température est de 47 K sec⁻¹.

La quantité d'hydrogène désorbée est égale à 9×10^{13} molécules cm⁻², valeur sensiblement double de celle obtenue après saturation sous basse pression. L'énergie d'activation de désorption calculée par la méthode décrite précédemment est égale à 15,7 kcal mole⁻¹.

Une autre expérience a été effectuée en exposant le filament de Pt maintenu à 770 K à l'hydrogène sous 95 Torr pendant 30 minutes puis en le refroidissant progressivement dans ce gaz (15 min à 520 K puis 15 min sans chauffage). La courbe de désorption de l'hydrogène enregistrée au spectromètre de masse ($M/e = 2$) présente alors 2 pics, le plus important vers 430 K, le second vers 600 K (Fig. 3b). Les quantités de gaz correspondantes sont respectivement 12×10^{13} molécules cm⁻² et 5×10^{13} molécules cm⁻².

La courbe 3c représente les variations de la pression totale mesurée à la jauge à ionisation lors du chauffage du filament après son exposition à l'hydrogène ($p_{H_2} = 102$ Torr) à 770 K pendant 14 minutes. Cette courbe présente deux pics, aux mêmes températures que la courbe 3 b, mais contrairement à celle-ci, le pic le plus important

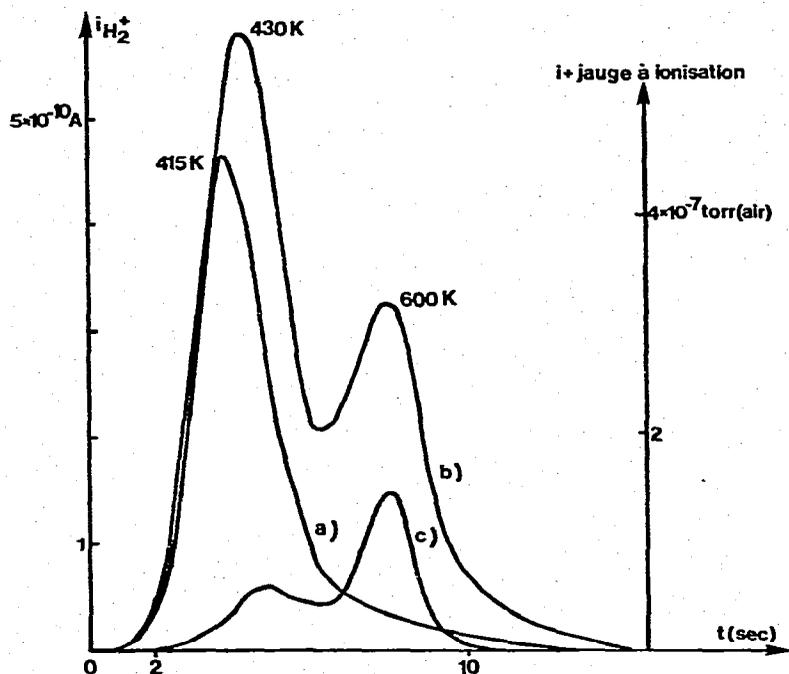


Fig. 3. Courbes de désorption après exposition à l'hydrogène sous pression élevée dans le cas de faible contamination. (a) Variations de P_{H_2} après exposition du Pt à 300 K à 93 Torr d'hydrogène pendant 30 min. (b) Variations de P_{H_2} après exposition du Pt à 770 K à 95 Torr d'hydrogène pendant 30 min et refroidissement sous H_2 . (c) Variations de la pression totale dans les mêmes conditions que (b), $P_{H_2} = 102$ Torr.

se produit à plus haute température. Ainsi donc, à la plus petite variation de p_{H_2} correspond la plus grande variation de la pression totale, ce qui permet de supposer qu'un autre gaz se désorbe simultanément avec l'hydrogène à 600 K.

En résumé, lorsque le filament de Pt est exposé à des pressions élevées d'hydrogène (100 Torr) à température ambiante, un seul pic de désorption de H_2 est observé vers 415 K. Par contre, si l'adsorption a lieu à 770 K au lieu de 300 K, la courbe de désorption de H_2 présente un pic supplémentaire à plus haute température (600 K). Dans ces conditions, la comparaison de la courbe de désorption de H_2 (enregistrée au spectromètre de masse) à la courbe de variation de la pression totale (jauge à ionisation) indique qu'un autre gaz se désorbe vers 600 K en plus de H_2 .

Conditions où la phase gazeuse renferme un taux d'impuretés important. Après un petit nombre d'introductions d'hydrogène sous pression élevée (100 Torr), on constate que le pic de désorption de CO, négligeable dans les expériences précédentes, devient important. La Fig. 4 donne les courbes de désorption de H_2 et CO enregistrées au spectromètre de masse ($M/e = 2$ et 28, respectivement) et les variations de la pression totale (jauge à ionisation) après une exposition de 15 min à l'hydrogène ($p = 99$ Torr), à température ambiante, dans des conditions où la quantité de CO fixée sur la surface est importante.

La courbe (a) (variations de p_{H_2}) présente en plus du pic à basse température observé précédemment, 2 autres pics vers 540 et 630 K. La quantité totale d'hydrogène

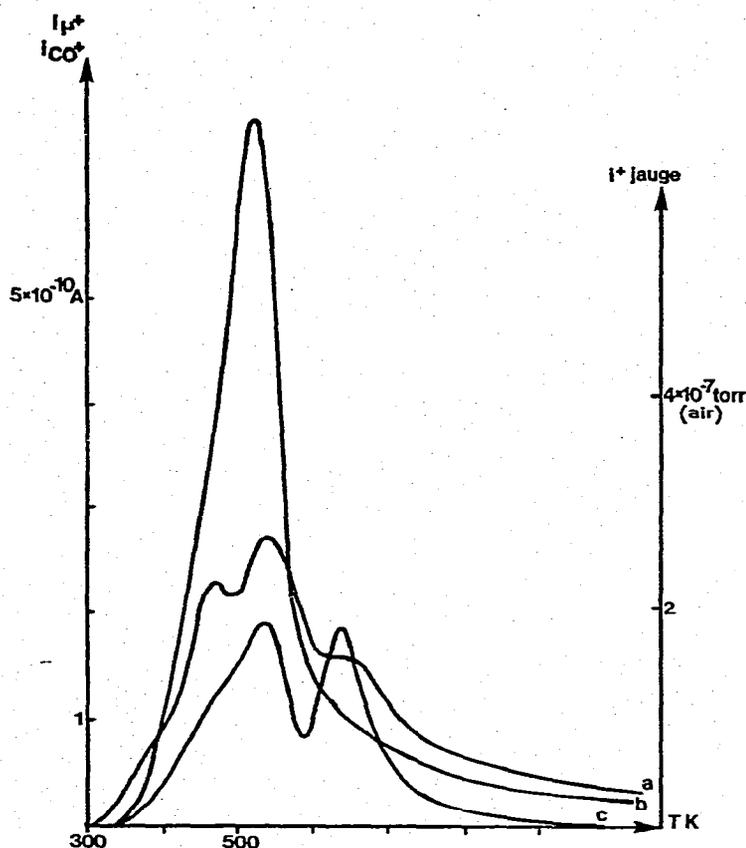


Fig. 4. Courbes de désorption après exposition du Pt à 300 K à 99 Torr d'hydrogène dans le cas de contamination importante. (a) Variations de P_{H_2} ($M/e = 2$). (b) Variations de P_{CO} ($M/e = 28$). (c) Variations de la pression totale (jauge à ionisation).

désorbé est égale à $1,2 \times 10^{14}$ molécules cm^{-2} , légèrement plus importante que celle désorbée dans les conditions de très faible contamination et d'adsorption à 300 K. La courbe (b) rend compte de la désorption de CO dans une expérience d'adsorption-désorption réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Un seul pic est enregistré, le sommet se situant vers 520 K. La quantité de CO désorbé, calculée à partir de cette courbe, est égale à 1×10^{14} molécules cm^{-2} , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la quantité totale d'hydrogène désorbé. La courbe (c) donne les variations de la pression totale (jauge à ionisation) enregistrée en même temps que la courbe 1. Elle présente deux pics: le premier (~ 520 K) traduit principalement la désorption de CO (la jauge à ionisation a un facteur de sensibilité 2 fois plus important pour CO que pour H_2). Quant au second pic (~ 630 K), il ne peut représenter uniquement la désorption d'hydrogène, pour la raison invoquée au paragraphe précédent.

En résumé, lorsque le nombre d'introductions de H_2 à pression élevée (100 Torr) augmente, on constate une modification des courbes de désorption de H_2 (3 pics au lieu de 1 après adsorption à température ambiante) et la désorption simultanée de CO. De plus, la variation importante de la pression totale observée au cours

de la désorption vers 600 K indique qu'un autre gaz est désorbé à cette température.

Essais d'identification de l'espèce qui se désorbe à 600 K. Lorsque ces expériences de désorption après mise en contact avec l'hydrogène sous haute pression, sont répétées, il apparaît un accroissement progressif du pic observé vers 600 K à la jauge à ionisation. Des désorptions thermiques ont été effectuées en suivant les pressions partielles de CH_4 , H_2O , CO_2 , mais aucune variation significative n'a été constatée à cette température.

Les observations suivantes ont cependant été faites:

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ dans la phase gazeuse croît de façon importante après une désorption thermique faisant suite à une mise en contact de Pt avec 100 Torr d'hydrogène; après exposition du filament à l'hydrogène sous forte pression et évacuation de ce gaz, le fond du ballon contenant l'échantillon a été refroidi à l'azote liquide juste avant de procéder à la désorption thermique. Dans ces conditions, la courbe de désorption de l'hydrogène ne présente plus qu'un seul pic vers 400 K tandis que la variation de pression totale observée à la jauge est très faible et n'a plus de pic à haute température. Lorsque le ballon est réchauffé, le spectromètre de masse enregistre de petites variations de p_{CO} , p_{H_2} et p_{CO_2} et surtout une très grosse remontée de $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Cette expérience montre donc que la plupart des gaz adsorbés dans les conditions habituelles ont été piégés sur la paroi froide lors de la désorption thermique;

lorsque le ballon est refroidi à la température de l'azote liquide pendant toute la durée de l'adsorption sous 100 Torr et de la désorption, la courbe enregistrée à la jauge à ionisation (pression totale) au cours du chauffage du filament ne présente qu'un seul pic correspondant à la désorption de CO et d'une petite quantité d'hydrogène. La variation de p_{H_2} montre un autre maximum à plus basse température (~ 400 K). Le pic à 600 K a disparu aussi bien sur les variations de la pression totale que sur celles de p_{H_2} .

Lors du réchauffement du ballon, on enregistre simultanément une petite variation de p_{H_2} et p_{CO} , puis une augmentation très importante de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ à température plus élevée.

L'ensemble de ces observations conduit à attribuer le pic de désorption "haute température" enregistré à la jauge à ionisation (630 K) à une désorption d'eau, bien qu'aucune variation de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ne soit vue au spectromètre de masse durant le chauffage du platine. Ceci peut être expliqué par le fait que l'analyseur de gaz est assez loin du filament de Pt et que la petite quantité d'eau désorbée est fixée par les parois métalliques (les molécules polaires telles que H_2O étant très facilement adsorbées sur les parois métalliques). Par contre, lorsque le ballon est refroidi, les quantités d'eau condensées sont beaucoup plus importantes et peuvent, lorsqu'elles sont dépiégées, atteindre le quadripole.

L'eau qui se trouve en phase gazeuse provient vraisemblablement de l'interaction de l'hydrogène sous forte pression avec les parois.

Netzer et Kneringer¹² ont montré que H_2O formé après réaction de H_2 et O_2 à température ambiante sur une surface de Pt, se désorbe sans dissociation sous deux formes à 460 et 610 K. Lorsque la réaction a lieu à 470 K, ils signalent un seul pic de

désorption de H_2O à 610 K. Cette température est très voisine de celle à laquelle nous observons un pic à la jauge à ionisation.

DISCUSSION

Les spectres de désorption thermique obtenus après exposition du filament de Pt à une faible pression d'hydrogène ($\sim 10^{-7}$ Torr), à température ambiante, sont conformes aux données bibliographiques en ce qui concerne le nombre de pics de désorption (un seul), la température de son maximum (400 K environ), le taux de recouvrement de Pt par H auquel il correspond ($\sim 0,1$). Tout récemment, McCabe et Schmidt²¹ ont observé des recouvrements importants, à 300 K, de H_2 seulement sur Pt (100) et ses plans vicinaux, les états sur les plans (111) et (110) étant trop faiblement liés pour être peuplés sous faibles pressions. Or le filament de Pt polycristallin utilisé dans cette étude présente certainement en surface, après les différents traitements thermiques, les plans les plus stables, c'est-à-dire (111), plans peu aptes à chimisorber l'hydrogène à température ambiante.

Le fait d'augmenter la pression d'hydrogène à 100 Torr, à température ambiante, ne conduit pas, en l'absence d'effets d'impuretés (CO, H_2O) discutés ci-après, à l'apparition de nouveau pic de désorption d'hydrogène. La position du pic (~ 415 K) est tout à fait comparable à celle rapportée pour le seul pic observé sur catalyseur Pt/ SiO_2 ayant chimisorbé H_2 dans des conditions très voisines (~ 400 K)¹⁶. Ceci n'est pas étonnant du fait que les mesures calorimétriques ont montré que la chaleur d'adsorption de H_2 sur Pt dépend peu de la taille des particules de Pt pour les catalyseurs Pt/ SiO_2 ²². Comme un éventuel effet de taille se manifesterait préférentiellement pour les très petites particules de Pt déposées sur support, on peut supposer que la chaleur d'adsorption de H_2 sur un filament de Pt diffère assez peu de celle mesurée sur Pt/ SiO_2 . L'énergie d'activation de désorption calculée dans cette étude (~ 16 kcal mole⁻¹) n'est pas très éloignée des valeurs des chaleurs d'adsorption de H_2 , à faible taux de recouvrement, sur Pt/ SiO_2 ²² (~ 22 kcal mole⁻¹) ou sur film de Pt²³ (également ~ 22 kcal mole⁻¹). Une différence cependant entre l'étude de l'interaction de H_2 avec un filament de Pt et celle avec les catalyseurs supportés, après adsorption sous forte pression, à température ambiante, réside dans les valeurs des taux de recouvrement ($\sim 0,2$ dans la présente étude, $\sim 0,8$ à 1 sur les catalyseurs réels¹⁵). Comme il est unanimement admis que sous pression d'hydrogène de 100 Torr, à ~ 300 K, tous les atomes de Pt superficiels des catalyseurs réels sont recouverts d'hydrogène chimisorbé, il faut penser que sous la pression réduite ($\sim 10^{-9}$ Torr) à laquelle le filament de Pt a été amené avant l'enregistrement de la courbe de désorption, une fraction importante de l'hydrogène chimisorbé par Pt se désorbe dès la température ambiante. A l'appui de ceci, notons que l'accroissement du signal ($M/e = 2$) se manifeste dès le début du chauffage du filament, ce qui suggère que la vitesse de désorption est déjà appréciable à ~ 300 K sous très faible pression résiduelle de H_2 , en accord d'ailleurs avec les résultats de McCabe et Schmidt²¹.

Un des objectifs de la présente étude était de voir la présence (ou l'absence)

d'un pic de désorption de H_2 vers 800 K après refroidissement du filament de Pt de 800 à 300 K, en présence de H_2 . Dans ces conditions opératoires, il a en effet été observé des modifications importantes des spectres de DTP obtenus sur catalyseurs réels, par rapport à ceux tracés après adsorption de H_2 à ~ 300 K^{15, 16}. Nos résultats indiquent très nettement qu'il ne se désorbe pas de H_2 du filament polycristallin de Pt vers 800 K, quelles que soient les conditions de sa mise en contact préalable avec H_2 . Les effets observés sur catalyseurs réels au Pt sont donc à relier à la présence dans ces systèmes d'un support (l'alumine, la silice et le carbone sont les supports les plus couramment utilisés) et éventuellement de contaminants (dépôts carbonés, soufre, etc.)^{15, 16}.

Par ailleurs, nous avons trouvé que l'introduction d'hydrogène sous forte pression dans l'enceinte, en partie métallique, conduit à un enrichissement important de l'atmosphère résiduelle en impuretés (CO, H_2O en particulier). Il a déjà été signalé par McCabe et Schmidt²⁴ que le platine est beaucoup plus sensible que les métaux réfractaires à la présence d'impuretés; Nishiyama et Wise² ont montré que le coefficient de capture de CO (d'un mélange à 40% H_2 et 60% CO) est dix fois plus grand que celui de H_2 . Il n'est donc pas étonnant qu'après mise en contact de Pt avec H_2 dans différentes conditions, nous ayons observé des désorptions en proportion variable par rapport à H_2 , de CO d'une part, H_2O d'autre part. Les températures de désorption correspondantes (~ 520 K pour CO; 600–630 K pour H_2O) sont en très bon accord avec les valeurs trouvées respectivement par Baldwin et Hudson¹⁰ pour CO et par Netzer et Kneringer¹² pour H_2O . Toutefois nos expériences ne permettent pas de conclure définitivement à une éventuelle codésorption de H_2 du filament de Pt, respectivement avec CO et H_2O . Le refroidissement à 78 K des parois de l'enceinte contenant l'échantillon suffit à éliminer le pic de désorption d'hydrogène à ~ 600 K. Si de l'hydrogène est effectivement désorbé du Pt à cette température, il est peu raisonnable de penser qu'il soit piégé par les parois refroidies à l'azote liquide. Par contre, il est possible de supposer que H_2O seule se désorbe à 600 K et déplace l'hydrogène fixé sur les parois à température ambiante. Lorsque les parois sont à 78 K, H_2O est alors condensé et le déplacement de H_2 est rendu impossible. On peut aussi penser que CO désorbé à 520 K déplace H_2 des parois de l'enceinte. Cependant Baldwin et Hudson¹⁰, étudiant l'adsorption d'un mélange H_2 -CO à 6% CO sous pression totale de 7×10^{-8} Torr, ont observé par désorption thermique et par désorption induite par les électrons, un départ d'hydrogène en même temps que CO, dans le même domaine de température que nous. Observant un effet identique après adsorption de formaldéhyde sur Pt polycristallin, ces auteurs ont conclu à l'existence d'un complexe de type H-CO.

Très récemment, Kawasaki et al.²⁵, étudiant la coadsorption d'hydrogène et d'oxyde de carbone sur un filament de Pt, observent un pic supplémentaire d'hydrogène vers 560 K après celui à 380 K, le CO présentant 2 pics à 430 et 540 K. Ces auteurs pensent que le pic d'hydrogène à 560 K est lié à la contamination de la surface par du carbone provenant de la décomposition de CO. Cette hypothèse pourrait également s'appliquer à nos résultats. En effet, après traitement du filament

par O_2 et étuvage de l'appareil, c'est-à-dire dans des conditions très propres, un seul pic d'hydrogène est observé vers 400 K, le pic à ~ 540 K n'apparaissant que lorsque la quantité de CO désorbé simultanément est importante.

L'interaction H_2 -CO sur catalyseur Pt sur support a été étudiée par Basset et al.²⁶, à température ambiante, par spectroscopie infrarouge. L'introduction de H_2 sur un échantillon dont le Pt est partiellement recouvert de CO chimisorbé ($\theta = 0,2$) ne provoque pas de variation de la fréquence $\nu(CO)$ de vibration de l'espèce Pt-CO, ce qui indiquerait que l'existence d'une interaction entre H et CO adsorbés est peu probable à ~ 300 K. Cependant un complexe H-CO adsorbé sur Pt, si l'on s'en réfère à Baldwin et Hudson¹⁰, ou plutôt un complexe carbone-hydrogène si l'on s'en réfère à Kawasaki et al.²⁵ pourrait se former lors du chauffage du filament au cours de la désorption thermique. En ce qui concerne les catalyseurs Pt sur support de charbon, on peut d'ailleurs noter¹⁵ qu'à température ambiante, seul Pt chimisorbe H_2 , alors qu'à température plus élevée il se produit une chimisorption de H_2 par le support, favorisée par la présence de Pt; l'hydrogène chimisorbé sur le carbone est désorbé à température nettement plus élevée que l'hydrogène chimisorbé sur Pt. Il y a donc une certaine concordance entre les observations faites par Kawasaki et al.²⁵ et nos résultats sur filament de Pt contaminé par le CO (ou par un dépôt carboné) et sur catalyseurs au Pt déposés sur support de carbone¹⁵.

En résumé, lorsque l'adsorption de H_2 sur un filament de Pt polycristallin est effectuée sous forte pression (~ 100 Torr) dans des conditions de très faible contamination de l'échantillon par CO, C ou (et) H_2O , le spectre de désorption thermique de H_2 diffère relativement peu de celui obtenu après adsorption sous faible pression (10^{-7} Torr environ) et présente un seul pic vers 420 K. Il n'a pas été mis en évidence de forme d'hydrogène se désorbant au-dessus de 650 K, quelles que soient les conditions de mise en contact préalable de Pt avec H_2 (adsorption à ~ 300 K ou refroidissement sous H_2 de 800 à 300 K) contrairement aux résultats observés sur les catalyseurs supportés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. U. D. Wiesendanger, *J. Catal.*, 2 (1963) 538.
- 2 Y. Nishiyama et H. Wise, *J. Catal.*, 32 (1974) 50.
- 3 P. R. Norton et P. J. Richards, *Surf. Sci.*, 44 (1974) 129.
- 4 Y. K. Peng et P. T. Dawson, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 298.
- 5 P. R. Norton, *J. Catal.*, 36 (1975) 211.
- 6 P. R. Norton et P. J. Richards, *Surf. Sci.*, 41 (1974) 293.
- 7 A. E. Morgan et G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 12 (1968) 405.
- 8 B. Lange, R. W. Joyner et G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 30 (1972) 454.
- 9 W. H. Weinberg et R. P. Merrill, *Surf. Sci.*, 33 (1972) 493.
- 10 V. H. Baldwin et J. B. Hudson, *J. Vac. Sci. Technol.*, 8 (1971) 49.
- 11 K. E. Lu et R. R. Rye, *Surf. Sci.*, 45 (1974) 677.
- 12 F. P. Netzer et G. Kneringer, *Surf. Sci.*, 51 (1975) 526.
- 13 K. Christmann, G. Ertl et T. Pignet, *Surf. Sci.*, 54 (1976) 365.
- 14 I. Szymerska et M. Lipski, *J. Catal.*, 47 (1977) 144.
- 15 H. Charcosset, J. Barbier, G. Blanchard, R. Frety, B. Neff, V. Perrichon, B. Tardy et J. Varloud, *Thermochim. Acta*, 28 (1979) 85.

- 16 H. Charcosset, R. Frety, G. Leclerq, B. Neff et B. Tardy, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 283 (1976) 331.
- 17 M. Alnot, A. Cassuto, J. Fusy et A. Pentenero, *2è Conférence Internationale des Surfaces Solides*, Kyoto, 1974.
- 18 L. Spenadel et M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 204.
- 19 V. N. Ageev, N. I. Ionov et Yu. K. Ustinov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 9 (1964) 424.
- 20 P. A. Redhead, *Vacuum*, 12 (1962) 203.
- 21 R. W. McCabe et L. D. Schmidt, *3è Conférence Internationale des Surfaces Solides*, Vienne, 1977.
- 22 J. B. Lantz et R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, 41 (1976) 293.
- 23 S. Cerny, M. Smutek et F. Buzek, *J. Catal.*, 38 (1975) 245.
- 24 R. W. McCabe et L. D. Schmidt, *Surf. Sci.*, 60 (1976) 85.
- 25 K. Kawasaki, T. Kodama, H. Miki et T. Kioka, *Surf. Sci.*, 64 (1977) 349.
- 26 J. M. Basset, G. Dalmai-Imelik, M. Primet et R. Mutin, *J. Catal.*, 37 (1975) 22.