AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université Henri Poincaré - Nancy 1
U.F.R. : S.T.M.P.
G.F.D. : Sciences et Génie des Matériaux

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

THESE

présentée pour l'obtention du titre de :

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

par

Lionel COLIN

Influence de vapeurs siliconées sur la réactivité catalytique de platine vis à vis de la réaction d'oxydation totale du méthane.

Mémoire soutenu le 10/11/1994 devant la commission d'examen composée de :

Mr	J.L. Rivail	Président
Mme	A. Accorsi	
Mr	A. Burneau	
Mr	J.J. Ehrhardt	
Mr	P. Légaré	Rapporteur
Mr	J.F. Muller	Rapporteur

A ma mère,
A mon père,
Ainsi qu'à tous les miens.

- Avant propos -

Cette thèse a été effectuée dans le Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (L.C.P.E.), ex Laboratoire Maurice Letort, de l'Université H. Poincaré de Nancy.

Je tiens à remercier en premier lieu mon Directeur de Recherches, Monsieur Jean-Jacques EHRHARDT, pour m'avoir accordé sa confiance et accepté au sein du laboratoire et de l'équipe qu'il dirige, et pour m'avoir prodigué de nombreux conseils et encouragements.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.L. RIVAIL, pour l'honneur qu'il me fait d'assurer la présidence du jury de cette thèse. J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs P. LEGARE et J.F. MULLER de bien vouloir accepter d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie vivement Monsieur le Professeur A. BURNEAU de me faire l'honneur d'accepter de siéger dans mon jury.

Je tiens ici à remercier les personnes qui ont contribué à certaines parties de ce travail et en particulier Messieurs M. RUIZ-LOPEZ, G. KRIER et A. CASSUTO ainsi que Madame N. DUPONT-PAVLOVSKY.

Je remercie Madame A. ACCORSI pour avoir permis la réalisation de ce travail et pour avoir accepté de siéger dans mon jury. Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du Groupe Capteurs - Gaz de l'INERIS pour leur aide précieuse et leur gentillesse. Je tiens ici particulièrement à exprimer ma gratitude envers Mesdames I. ZDANEVITCH et A. WATTIER et Messieurs D. JAMOIS et M. KAZMIERCZAK.

Le concours des personnes compétentes du L.C.P.E. a contribué au bon déroulement de ce travail. Je remercie particulièrement Messieurs M. ALNOT et J. LAMBERT pour leur aide précieuse, leur disponibilité et l'ambiance agréable qu'ils ont su faire régner au sein de notre petit groupe de travail.

Que tout le personnel du laboratoire trouve également ici, mes plus vifs et sincères remerciements et tout particulièrement Mesdames C. CHARBAUT, M. R. TEMPERE, et A. MARCHAL qui ont toujours témoigné d'une grande gentillesse dans les renseignements et aides qui m'ont été nécessaires depuis mon arrivée au laboratoire.

Enfin j'exprime toute mon amitié à tous les membres du laboratoire qui ont su créer une ambiance agréable de travail tout au long de cette thèse et à tous mes camarades et amis, et en particulier A. HAMDI, L. ARANDA, C. RUBY, M. ABDELMOULA et l'ensemble des étudiantes et étudiants de l'équipe du Pr J. Bessiere.

Plan

Chapitre I : Introduction ---------- 4

Chapitre II : Techniques expérimentales ---------- 26

Chapitre III : Montages expérimentaux - Procédures expérimentales --------- 38

Chapitre IV : Mécanismes de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine ---------- 60

Chapitre V : Etude de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine à pression atmosphérique ----------92

Chapitre VI : Etude des effets de HMDS sur l'activité catalytique du platine vis à vis de la réaction d'oxydation du méthane -------- 111

Conclusion générale ---------- 156

Annexe---------- 160

Chapitre I.

Introduction

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Plan du chapitre I

1. Introduction générale 6

2. Etude bibliographique 8

2.1 Les capteurs de gaz explosibles 8

2.1.1 Description générale 8

2.1.2 Les capteurs calorimétriques 9

2.2 Mécanismes d'oxydation catalytique du méthane 10

2.2.1 Approche macroscopique - Réactions d'oxydations du méthane 10

2.2.2 Adsorption du méthane 11

2.2.3 Adsorption d'oxygène 13

2.2.4 Réaction d'oxydation catalytique hétérogène et produits de la réaction 14

2.3 Mécanismes d'empoisonnement des catalyseurs métalliques par les composés gazeux 17

2.3.1 Rappels bibliographiques sur la désactivation des catalyseurs métalliques 17

2.3.2 Interaction des silicones gazeux et du platine 18

3. Position du sujet de thèse 21

Références bibliographiques 22

1. Introduction générale

Il suffit de suivre les faits divers pour se rendre compte que les explosions dues à des dégagements de gaz sont fréquentes. Si les "coups de grisou" étaient devenus extrêmement rares dans les mines de charbon françaises avant leurs fermetures (le dernier accident de ce type en France a fait 22 morts au puits Simon (Lorraine) le 25-02-1985), ils sont encore communs dans plusieurs régions du monde, comme les pays de l'est ou les pays en voie de développement où plusieurs accidents graves se sont déroulés récemment (entres autres accidents citons ceux du 10/1/90 en Silésie (Pologne) : 17 morts, et du 8/2/90 en Turquie : 75 morts). Des cas d'explosions de grandes ampleurs causées par le gaz de ville ou les bouteilles domestiques de butane ou de propane se produisent encore trop fréquemment (par exemple les accidents du 29/3/1994 dans une chaufferie communautaire Parisienne ou du 22/4/92 qui a détruit un quartier complet de Guadalajara (Mexique)). Ces explosions sont dues à de fortes accumulations de gaz combustibles dans l'atmosphère qui se transforment en un mélange susceptible d'exploser en présence d'une étincelle ou d'une flamme. La limite au-dessus de laquelle le mélange gazeux devient explosif est appelée limite inférieure d'explosivité (LIE). Il existe, de même, une limite supérieure d'explosivité (LSE) au-delà de laquelle il n'y a plus suffisamment d'oxygène pour assurer la propagation de la combustion.

Pour limiter les risques, il faut pouvoir déterminer la quantité de gaz explosible présente dans l'atmosphère et, bien avant d'avoir atteint la LIE, prendre les mesures d'aération et/ou d'évacuation nécessaires. La détection de la quantité de gaz se fait au moyen d'explosimètres dont plusieurs types sont actuellement commercialisés.

Parmi les gaz explosifs, le méthane est l'un des plus importants et des plus répandus. Le grisou, constitué de méthane pur accumulé en poches de gaz dans les veines charbonifères, était particulièrement redouté des mineurs. Le méthane se trouve aussi dans des environnements naturels (dégagements gazeux provenant des décharges et des animaux, gaz des marais), domestiques et industriels par l'utilisation du gaz naturel (composé de 75 à 79 % de méthane).

En France, la détection du méthane en milieu minier est principalement effectuée à l'aide de capteurs calorimétriques. L'utilisation de capteurs de méthane dans d'autres environnements que celui de la mine est encore peu développée, mais en augmentation constante. Un des capteurs calorimétriques les plus anciens et les plus répandus utilise un filament de platine de 80 µm de diamètre comme élément détecteur. Le principe de détection réside dans la mesure de la chaleur dégagée par la combustion catalytique des gaz présents. La réaction se passe à la surface du platine portée à haute température (de l'ordre de 900 °C). La chaleur dégagée par la réaction est mesurée en suivant les modifications de résistance du filament. Des améliorations de ce modèle utilisent non plus des filaments de platine de 80 µm mais des microrubans de quelques µm de largeur sur deux millimètres de longueur (1). Ces différents capteurs calorimétriques sont susceptibles d'être complètement désactivés par une exposition accidentelle à différentes atmosphères gazeuses. Dans les mines, où un suivi régulier des capteurs est effectué et où l'atmosphère gazeuse est bien contrôlée, ces risques de désactivation par empoisonnement sont minimisés. Des problèmes

se posent, par contre, avec une acuité nouvelle pour les possibles utilisations de ces capteurs de méthane dans l'industrie, le contrôle des décharges publiques ou le domaine domestique. Ces nouveaux environnements peuvent en effet comporter des espèces chimiques conduisant à la désactivation de l'élément sensible. Une étude bibliographique a montré que les risques d'empoisonnements proviennent d'un nombre limité de composés gazeux dont les principaux sont les composés du plomb (2), du zinc ou du phosphore (3, 4) ; les composés halogénés (5, 6, 7, 8), phosphatés ou cyanurés ; les silicones (9) ; les composés de l'arsenic et du soufre (6, 10) et les composés carbonés (11).

De plus, une enquête auprès des fabricants et utilisateurs de capteurs calorimétriques a permis de définir des priorités et a montré que les composés les plus gênants sont sans aucun doute les silicones et, dans une moindre mesure, les produits halogénés et soufrés. Les effets de ces composés sur le platine n'ont été jusqu'à présent l'objet que de recherches très parcellaires.

Ce travail de thèse consiste donc à étudier les mécanismes mis en jeu dans l'empoisonnement de catalyseurs à base de platine par les silicones. Comme il est impossible d'étudier tous les composés siliconés, nous avons centré notre étude sur l'hexaméthyldisiloxane (HMDS). Cette molécule, la plus simple de la famille des siloxanes (ou silicones), est souvent utilisée comme molécule modèle de la famille des silicones (12). Elle est de plus envisagée dans les futures normes européennes des capteurs explosimétriques.

Nous avons choisi d'utiliser une approche moléculaire pour étudier l'adsorption et la réaction d'HMDS avec le platine. Ceci permet d'approcher les mécanismes élémentaires mis en jeu dans le processus d'empoisonnement. L'objectif est de quantifier les effets de la présence de ce type de produits dans la phase gazeuse afin de contribuer à fiabiliser les indications de ces capteurs. Nous allons débuter ce mémoire par une présentation bibliographique sur les capteurs calorimétriques, l'oxydation catalytique du méthane et les effets des silicones sur l'activité catalytique du platine.

S.C.D. - U.H.P.
NANCY 1 SCIENCES
BIBLIOTHÈQUE

2. Etude bibliographique

2.1 Les capteurs de gaz explosibles

Nous allons présenter brièvement le principe de fonctionnement de quelques capteurs de gaz en nous attachant plus particulièrement à la description des capteurs calorimétriques de méthane qui, par leurs applications en explosimétrie, ont été le point de départ de ce travail de thèse.

2.1.1 Description générale

Le domaine des détecteurs de gaz est en pleine expansion du fait des préoccupations sécuritaires et écologiques actuelles. Les explosimètres sont de moins en moins confinés à des utilisations minières ou industrielles et de nouveaux domaines d'utilisations apparaissent. En effet, dans beaucoup de cas, les risques d'explosions dus aux gaz pourraient être fortement diminués si un détecteur était disposé à l'endroit adéquat. Ainsi, la présence d'explosimètres dans le milieu domestique est obligatoire au Japon depuis plusieurs années et, en 1991, 4,8 millions de détecteurs ménagers ont été vendus dans ce pays (13). Cette obligation pourrait être étendue à la France dans un avenir proche, en particulier dans les chaufferies communes des grands ensembles urbains.

D'autre part, le contrôle de la pollution atmosphérique rend obligatoire le suivi de la concentration des gaz dans l'air ambiant et impose le développement de nombreux types de capteurs. Un exemple d'utilisation des capteurs de méthane dans ce contexte est le contrôle des émissions gazeuses de méthane dans les décharges d'ordures ménagères

Les capteurs chimiques de gaz peuvent être divisés en trois grandes catégories, qui sont :

- Les capteurs calorimétriques décrits en 2.1.2 ;
- Les capteurs à oxyde semi-conducteur (14) ;
- Les capteurs à électrolyte solide (15).

Les capteurs de type semi-conducteur sont les plus répandus dans le monde. Leur principe repose sur la mesure de la variation de conductivité de surface d'un oxyde semi-conducteur après adsorption d'un gaz sur cette surface (14). Les semi-conducteurs utilisés sont ceux dont la conductivité est due à des lacunes d'oxygène. L'invention de ces capteurs date de 1962 et leurs applications industrielles de 1970 (14, 16). L'oxyde le plus utilisé est le SnO_2. Des recherches sont encore menées actuellement pour améliorer ces capteurs (17).

Les capteurs à électrolytes solides mesurent la force électromotrice entre deux électrodes situées dans un électrolyte solide dans lequel circule le gaz. Ces capteurs sont principalement utilisés pour la détection de l'oxygène.

Pour mémoire, citons simplement des types existants de capteurs reposant sur des principes ou des matériels plus complexes comme les capteurs Infrarouges ou électrochimiques à électrolytes liquides.

2.1.2 Les capteurs calorimétriques

Le principe de ces capteurs est simple : les gaz combustibles présents dans l'atmosphère (méthane, éthane, monoxyde de carbone ..) sont oxydés catalytiquement. On mesure alors la quantité de chaleur dégagée par cette combustion ce qui permet, après étalonnage, de connaître la quantité de gaz présent dans l'atmosphère. Ce type de capteur est développé sous deux formes. La forme la plus simple utilise le catalyseur comme élément de détection. Le filament, constitué généralement de platine, est chauffé résistivement jusqu'à 900 - 1000 °C. Les gaz combustibles sont brûlés sur le catalyseur, augmentent sa température et de ce fait font varier sa résistance. Les variations de résistances sont suivies, par exemple à l'aide d'un pont de Wheastone, et permettent de connaître la quantité de gaz présente dans l'atmosphère. La précision est de l'ordre de 0,1 % du total de la phase gazeuse. Ces capteurs existent depuis la fin des années 1950 (18). Un appareil de ce type utilisant un filament de platine de 80 µm de diamètre et quelques millimètres de longueur est utilisé depuis les années 1960 pour la détection du méthane dans les mines françaises. Ce type de capteur a subi un regain d'intérêt avec le développement récent effectué conjointement par l'INERIS[1] et le LETI[2] (1) d'un appareil miniaturisé utilisant un filament de platine de très faible taille (10 µm x 2mm) comme élément détecteur. Le microfilament, préparé par épitaxie par jets moléculaire, présente une consommation électrique très faible et sa fabrication peut être automatisée. Nous utiliserons des témoins d'évaporation de la fabrication de ces éléments à plusieurs reprises dans ce mémoire. Pendant leurs utilisations, tous ces capteurs sont interrogés (chauffage à 900 - 1000 °C pendant quelques millisecondes) à intervalles courts, de l'ordre de quelques secondes. Ceci permet de limiter la perte de platine provoquée par l'évaporation d'oxyde PtO_2 et d'augmenter ainsi leur durée de vie.

Le deuxième type de capteur, appelé pellistor, est constitué, dans sa version de base, d'un filament de platine faisant office d'élément de détection entouré par une perle de catalyseur. Un pellistor typique est schématisé sur la figure I.1 (15).

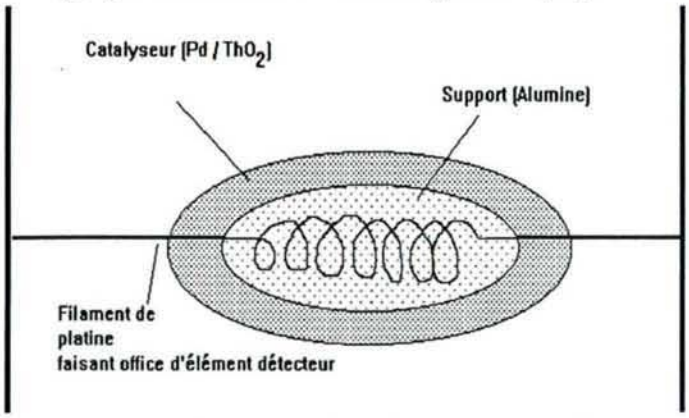


Figure I.1 : Schéma d'un pellistor typique (15)

Ce capteur est très utilisé en France. Il présente l'avantage de fonctionner à une température de fonctionnement plus basse (450 - 500 °C) que celle nécessaire pour les filaments catalytiques (900 - 1000 °C).

---

[1] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

[2] Division d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble)

Le développement de ces éléments date du début des années 1960 (19, 20, 21). L'utilisation de catalyseurs dispersés sur des substrats poreux, telles l'alumine ou une zéolite (20) permet d'obtenir une résistance accrue aux empoisonnements par des produits gazeux.

Ces deux grands types de capteurs calorimétriques sont de conception simple, faciles à produire et d'un coût faible mais se heurtent à des problèmes de désensibilisation quand les catalyseurs sont mis en contact avec des gaz tels les silicones, les composés du plomb ou du soufre. L'amélioration de la résistance à l'empoisonnement de ces appareils est un des buts de ce travail.

2.2 Mécanismes d'oxydation catalytique du méthane

2.2.1 Approche macroscopique - Réactions d'oxydations du méthane

Formellement, l'oxydation catalytique du méthane peut être décrite par une des trois réactions suivantes :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow HCOH + H_2O \qquad \Delta G^0_{700K} = -70 \text{ kcal/mol}^3 \qquad [1]$$

$$CH_4 + \tfrac{3}{2} O_2 \longrightarrow CO + 2H_2O \qquad \Delta G^0_{700K} = -136 \text{ kcal/mol} \qquad [2]$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G^0_{700K} = -189 \text{ kcal/mol} \qquad [3]$$

Ces trois réactions sont très exothermiques, l'enthalpie libre de réaction étant respectivement égale à -70 (293 kJ/mol), -136 (568 kJ/mol) et -189 kcal/mole (790 kJ/mol) à 700 K (23). La réaction [1] d'oxydation ménagée est très importante pour la valorisation du méthane, elle est catalysée par le platine et le palladium (5). Les études consacrées à cette réaction sont extrêmement nombreuses (23, 24). Les réactions d'oxydation totale [2] et [3] sont catalysées par des métaux de la mine du platine essentiellement platine, iridium, rhodium, palladium et certains de leurs alliages (5, 25) et oxydes (25, 26). Ces réactions se font entre espèces adsorbées sur la surface du catalyseur selon un mécanisme de type Langmuir - Hinshelwood (8).

L'oxydation du méthane est possible en phase homogène en présence d'oxygène. Cette réaction radicalaire débuterait par la rupture d'une liaison C-H selon le mécanisme suivant proposé par Lane et Wolf (27):

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_3\bullet + HO_2\bullet \qquad [4]$$

Cette réaction possède une énergie d'activation apparente de 55 kcal/mole (27) et n'est importante qu'au-dessus de 923 K. Les radicaux ainsi formés peuvent réagir selon différents mécanismes pour donner majoritairement du monoxyde de carbone ainsi que de l'éthane, du dioxyde de carbone et de l'éthylène. Cette réaction homogène est d'autant plus importante que les pressions partielles d'oxygène et de méthane sont élevées (27). Dans les mélanges rencontrés habituellement (20 % d'oxygène et quelques pour cent de méthane) les pressions partielles d'oxygène et surtout de méthane sont suffisamment faibles pour que cette oxydation en phase gazeuse soit négligeable.

---

[3] Afin de rester homogène avec la littérature les énergies seront exprimées en kcal/mol plutôt qu'en kJ/mol

Au début des années 60, des mécanismes de catalyse hétéro - homogène ont été proposés pour l'oxydation du méthane sur platine par Bussière (28) et Polyakov (29). Un tel mécanisme pourrait être soit initié sur le métal massif par la formation d'espèces activées (oxygène atomique par exemple) émises ensuite vers la phase gazeuse où elles réagissent selon un processus en chaîne, soit faire intervenir l'aérosol au voisinage de la surface, qui est constitué d'atomes de platine et d'oxygène. Ce mécanisme ne doit pas être négligé à haute température (1270-1800 K).

Nous nous intéressons principalement dans ce mémoire à des gammes de températures et de pressions où la réaction prédominante est celle d'oxydation catalytique hétérogène. Il est généralement admis que cette réaction se produit entre espèces adsorbées ; il est donc important, avant de considérer le mécanisme de la réaction d'oxydation totale du méthane, d'examiner les processus d'adsorption du méthane et de l'oxygène sur le platine et autres métaux.

2.2.2 Adsorption du méthane

L'étude des différents aspects de l'adsorption du méthane sur la surface des métaux a fait l'objet de très nombreuses publications (23, 30). Une partie importante des recherches menées sur le sujet utilise des basses pressions et des techniques d'analyses de l'ultravide, ceci pose des problèmes lorsque nous voulons extrapoler les résultats obtenus sous vide aux hautes pressions.

La structure électronique du méthane ressemble à celle d'un gaz rare, cette molécule possède un haut degré de symétrie et présente une très faible réactivité. Si on excepte l'adsorption moléculaire à basse température (140 K et moins (31)), on note que l'adsorption du méthane est dissociative, activée et qu'elle est caractérisée par une probabilité d'adsorption très faible (10^{-7} à 10^{-10} à 0°C) sous basse pression.

Le caractère dissociatif a été démontré par des expériences d'échanges isotopiques entre CH_4 et D_2 sur des films évaporés de Ni, Rh, Pt, Pd et W où la production des quatre deutérométhanes a été trouvée (Kemball-(32) et Frennet-(33)). Selon les métaux, le produit dominant était soit CH_3D soit CD_4. La présence de CH_3D provient de la réaction entre des radicaux méthyles CH_3 adsorbés sur la surface et des atomes de deutérium ; elle est indicative de la stabilité des radicaux méthyles. L'échange multiple conduisant à CD_4 suppose la présence en surface de radicaux méthylènes CH_2 et méthynes CH, c'est-à-dire de toute une série d'espèces plus ou moins déshydrogénées.

Frennet et Lienard (34) ont constaté qu'une corrélation existe entre la température critique de début de chimisorption dissociative et le caractère d du catalyseur (34, 35). Leurs résultats permettent d'estimer que l'adsorption dissociative du méthane doit être détectée sur le platine à partir d'une température de l'ordre de 100-150°C.

L'énergie d'activation de chimisorption du méthane a été mesurée sur différents substrats. Brass et Ehrlich ont étudié la chimisorption de méthane sur rhodium. Des énergies d'activation différentes sont observées dépendant de la température du gaz ou du substrat (36, 37, 38). Luntz et Bethune ont confirmé ces résultats en employant un faisceau moléculaire de méthane sur Pt (111). Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les

valeurs trouvées dans la littérature pour les énergies d'activation de chimisorption du méthane :

Substrat	Energie d'activation	Référence
Ni	11 kcal/mol	Kemball (39)
Ni(111) Ni(100) Ni(110)	12,6 kcal/mol 6,4 kcal/mol 13,3 kcal/mol	Yates (40)
W	10,2 kcal/mol	Winters (41)
Rh(111) Rh(110)	7 kcal/mol	Stewart (42, 43)
Pt(111)	10,3 kcal/mol	Luntz (30)
Rh	5 - 11 kcal/mol	Brass (36, 37, 38)

Tableau I.1 : Energie d'activation de chimisorption du méthane sur différents substrats

L'origine des phénomènes responsables de l'activation a fait l'objet récemment de plusieurs études où la mesure de la vitesse d'adsorption du méthane a été déterminée sur Ni(111), Ni(110) (44, 45), W(110) (46) et Pt(111) (30, 47) en contrôlant l'énergie de translation et de vibration des molécules arrivant sur la surface grâce à la technique des faisceaux moléculaires. Il apparaît que la probabilité initiale d'adsorption du méthane croît exponentiellement avec l'énergie cinétique des molécules incidentes (30, 47). Sur Pt(111), Schoofs et al (47) ont montré que des molécules de méthane arrivant avec une énergie cinétique de 16 kcal/mol s'adsorbent avec un rendement de choc de 6.10^{-2} quelle que soit la température de la surface entre 500 et 1250 K. De plus, les défauts créés (ici par bombardement ionique) n'affectent pas la réactivité de Pt(111) vis-à-vis de la coupure de la liaison C-H. D'autres auteurs ont démontré que la température du métal, l'énergie de vibration et de translation du méthane étaient des facteurs importants de la chimisorption (30,36-38) et ceci même à pression élevée (48).

Dans l'hypothèse de Rettner et col. (46) la dissociation du méthane est possible si cette molécule se déforme afin que la distance atome de carbone - surface métallique atteigne une valeur seuil (44, 45, 46). Quand la molécule est suffisamment déformée, la barrière d'activation de l'adsorption est suffisamment fine pour que les atomes d'hydrogène puissent la traverser par effet tunnel permettant ainsi la dissociation de la molécule (46, 47) (Fig. I.2). L'effet tunnel permettrait à un atome d'hydrogène d'une molécule de méthane excitée de se déplacer vers un site d'adsorption adjacent. La configuration transitoire formée serait un groupement CH_3 sur un site et un hydrogène proche. Le groupement CH_3 se décompose immédiatement en carbone adsorbé et en hydrogène (41). Une partie des résultats obtenus à l'aide des faisceaux moléculaire est prévisible à l'aide de ce modèle (47).

BIBLIOTHÈQUE NANCY 1 SCIENCES U.H.P.

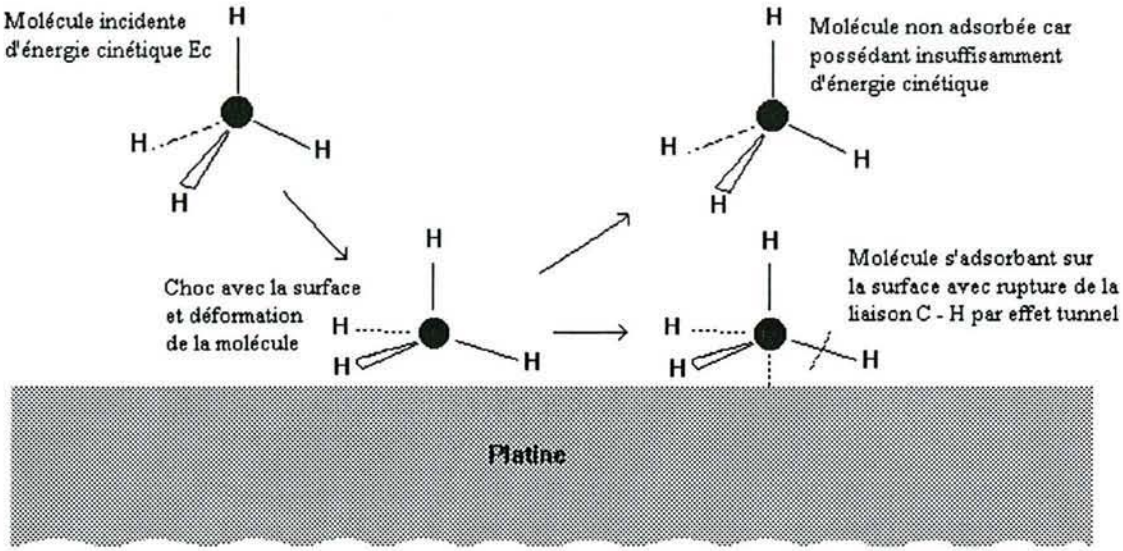


Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption du méthane sur platine selon Rettner et col. (46)

Cette interprétation de l'activation permet de comprendre l'effet de la pression sur la cinétique d'adsorption du méthane. Rappelons que, sous basse pression, les vitesses d'adsorption sont faibles quelle que soit la température de la surface adsorbante. Dans ces conditions, le libre parcours moyen (λ) des molécules dans la phase gazeuse est très grand et la température des gaz est alors celle de l'enceinte dans laquelle se fait l'étude, c'est-à-dire généralement la température ambiante. La distribution de vitesse est alors telle que pratiquement aucune molécule de méthane ne possède l'énergie nécessaire au franchissement de la barrière d'activation. Si la pression augmente, λ devient plus faible et il se forme, au voisinage de la surface de l'échantillon, une couche gazeuse dont la température est voisine de celle de la surface. En conséquence, la distribution de vitesse est modifiée et le nombre de molécules de méthane pouvant franchir la barrière d'activation augmente sensiblement.

Cette théorie ne permet toutefois pas de rendre compte de l'effet de la température du métal et le mécanisme de coupure de liaison C - H est contesté par plusieurs auteurs (30). Ainsi, parmi les mécanismes d'adsorption des gaz sur les métaux, celui du méthane est un des moins bien connu.

2.2.3 Adsorption d'oxygène

Nous nous intéresserons ici principalement aux travaux effectués sur platine qui, sous basse pression, a fait l'objet de nombreuses études sur des échantillons polycristallins, films évaporés, filaments et rubans ou sur diverses faces monocristallines.

Il apparaît que, sous basse pression, et à température supérieure ou égale à la température ordinaire, l'adsorption de l'oxygène est dissociative comme le montrent les expériences d'échange isotopique de réactivité et d'analyse XPS du niveau O1s (49, 50). Le rendement de choc est élevé, de l'ordre de 0,1, et l'adsorption n'est pas activée (51). L'énergie de la liaison Pt-O_{ads} a été trouvée égale à 87,5 kcal/mol (51). Le chauffage de

cette couche d'oxygène atomique conduit à la désorption d'oxygène moléculaire qui démarre vers 600 K. Plusieurs états d'adsorption ont été identifiés et les interactions latérales entre espèces adsorbées permettent d'expliquer semi - quantitativement l'allure des spectres de désorption (49). L'énergie d'activation de la désorption de l'oxygène est de 32 - 35 kcal/mol (52). A haute température, l'atomisation de l'oxygène est observée (51). Sur monocristaux de platine (111), (110), (100) et (332) de faibles quantités d'oxygène sont adsorbées entre 300 et 775 K (53, 54). Il n'a pas été observé de formation de quantité importante d'oxyde de platine sous basse pression (sauf sur une face vicinale Pt(557) (55)). Sous haute pression (1 atmosphère), un oxyde de platine instable de formule PtO_2 se forme très lentement entre 400 et 650 °C (56, 57).

La présence d'impuretés oxydables dans le volume du platine de type Al (58), Ca, Si (59) .. peut conduire à la ségrégation en surface de ces éléments et à leur oxydation. On trouve alors en surface un oxygène beaucoup plus lié qui ne désorbe qu'à plus de 1000 K.

2.2.4 Réaction d'oxydation catalytique hétérogène et produits de la réaction

Les premières études concernant l'oxydation catalytique du méthane sur platine sont dues à W. Davies en 1936 (60). Il a démontré que, d'une part, la température initiale de combustion dépend de la composition du mélange réactionnel et, d'autre part, que, à la pression ordinaire, en dehors des limites d'inflammabilité, l'activité du catalyseur augmente avec la température. Il a proposé un mécanisme qui nécessite un choc du méthane sur la fraction nue (sans atomes chimisorbés) de la surface du platine. Lintz et col. (61), Cullis (8) et Trimm (63) ont démontré que la réaction était de type Langmuir - Hinshelwood avec réaction entre espèces chimisorbées sur la surface du catalyseur. Cullis a proposé un modèle où l'adsorption du méthane se faisait sur deux types de sites distincts, les sites 'ponts' et les sites 'linéaires'. Vingt pour cent du méthane environ étaient adsorbés (sous forme de radicaux méthylènes) sur les premiers sites où des liaisons plus fortes adsorbats - adsorbants se développent. L'oxydation du méthane se produisait, au départ, entre les molécules de méthane adsorbées sur les sites linéaires et l'oxygène chimisorbé sur la surface du catalyseur. Ils ont proposé un mécanisme de réaction mettant en jeu un intermédiaire CH_2O_{ads} :

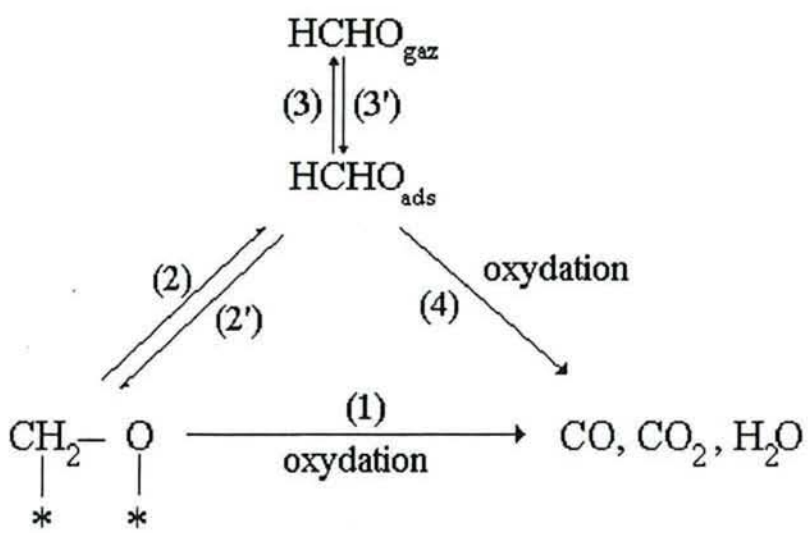


Figure I.3 : Mécanismes d'oxydation catalytique du méthane selon Cullis et col. (8)

Ces travaux ont été confirmés par la suite par d'autres auteurs (62, 63). Les intermédiaires possibles selon Wise (62) sont des groupements adsorbés hydroformyl (CH_2O) ou formyl (CHO).

La vitesse de la réaction d'oxydation du méthane (v_{CH4}) est de la forme :

$$V_{CH_4} = k \times (CH_4) \times (O_2)^{1/2} \qquad (62, 64)$$

Sur des catalyseurs de type platine dispersé sur alumine, l'ordre de la réaction est de 1 par rapport au méthane et 3/4 (températures < 813 K) ou 1 (températures > 813 K) par rapport à l'oxygène (63).

Il a été montré (61) que le début de la désorption d'oxygène vers 600 K coïncide avec le démarrage de la réaction. L'énergie d'activation apparente de cette réaction sur des films purs de platine (30 - 35 kcal / mol(65)) est proche de l'énergie d'activation de la désorption de l'oxygène. L'étape lente de cette réaction serait la désorption de l'oxygène de la surface de façon à permettre l'adsorption de méthane (62, 65). Les énergies d'activation apparentes de la réaction d'oxydation catalytique totale du méthane sont comprises entre 20 et 39 kcal/mol selon les conditions des mesures et sont reportées dans le tableau I.2.

Référence	Type de réacteur	Catalyseur	Energie d'activation (kcal/mol)
Hicks et col (66)	Continu	Pt / Al_2O_3 cristallin dispersé	33 - 39 28
Anderson et col (67)	Impulsions de CH_4 dans O_2	Pt / Al_2O_3	24
Yao (68)	Continu	Pt / Al_2O_3	24
Niwa et col (69)	Continu	Pt / Al_2O_3	33
Trimm et Lam (63)	Continu	Fibres Pt / Al_2O_3 à plus de 813 K	20
Griffin et col (70)	Ignition	Feuilles Pt	25
Ehrhardt et col (65)	Continu	Films et rubans de Pt	30 - 35
Wise (62)		Pt / Al_2O_3	20,4 ± 0.5

Tableau I.2 : Energie d'activation apparente pour l'oxydation du méthane

De ce tableau, on peut déduire que l'énergie d'activation apparente d'oxydation du méthane est égale à 33 kcal/mol pour des films de platine et 24 kcal/mol pour du platine dispersé sur alumine. Cullis et Willat (71) ont, d'autre part, montré que le support ne catalysait pas la réaction d'oxydation catalytique du méthane dans le cas de catalyseurs supportés sur alumine.

Ultérieurement, des études ont été effectuées montrant que l'oxydation catalytique du méthane produit dans tous les cas l'apparition d'une presque complète monocouche de

composés carbonés (hydrocarbures non encore oxydés et dépôts carbonés irréversiblement adsorbés). Cette quasi monocouche voit son rapport H/C diminuer avec la température, ce qui montre la tendance à la graphitisation à haute température. Cette couche ne laisse parfois que 10 ou 15% de la surface libre pour l'adsorption du méthane (25, 72, 73, 93) et peut être retirée en partie en chauffant à plus de 600 °C sous air (74).

Les produits de la réaction sont différents selon le taux d'oxygène présent (62). Avec un déficit en oxygène, les produits sont de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Avec un excès d'oxygène par rapport au méthane, les produits sont très majoritairement du dioxyde de carbone et de l'eau. Il faut donc considérer le comportement de ces différents gaz vis-à-vis du platine. Le CO est adsorbé de façon moléculaire sur le platine et ceci de deux façons différentes (correspondant à des énergies d'adsorption de 31 et 26 kcal/mol). L'adsorption est non dissociative et non activée. La désorption du CO sous forme moléculaire débute vers 400-450 K (75, 76, 77). Le monoxyde de carbone adsorbé sur le platine est extrêmement réactif vis-à-vis de l'oxygène. La réaction avec l'oxygène se fait selon un mécanisme de type Langmuir - Hinshelwood (énergie d'activation de 28 kcal/mol) à haute température et de type Eley - Rideal à basse température avec formation de CO_2 gazeux (75, 76, 78).

Sous vide, l'eau s'adsorbe sous forme moléculaire si la surface est propre, sous forme de radicaux hydroxydes si la surface est couverte d'oxygène. L'eau moléculaire désorbe à des températures allant de 148 à 175 K selon le taux de couverture, les hydroxydes à une température légèrement supérieure à la température ordinaire sur platine (110) (79). L'eau est un désactivant important de l'oxydation catalytique du méthane dans le cas de catalyseur de type Pt / Al_2O_3 (7, 63). Sur platine (111) les multicouches d'eau désorbent à 160 K et la monocouche à 180 K (80). L'hydrogène désorbe, sur platine, en dessous de 420 K (77).

2.3 Mécanismes d'empoisonnement des catalyseurs métalliques par les composés gazeux

2.3.1 Rappels bibliographiques sur la désactivation des catalyseurs métalliques

Avant de parler spécifiquement des interactions entre les silicones et le platine, il paraît important de faire quelques rappels généraux sur la désactivation des catalyseurs métalliques. En 1981, Hegedus et McCabe (81) avaient observé que moins de 1% des publications consacrées à la catalyse abordaient les problèmes d'empoisonnement et ce pourcentage reste encore aujourd'hui faible.

Un catalyseur métallique peut voir son activité diminuée pour de multiples raisons. Parmi celles-ci on peut citer :

(a) adsorption en surface d'espèces diminuant le nombre de sites actifs ou provoquant des reconstructions de surface ;

(b) ségrégation d'impuretés vers la surface du catalyseur qui, dans le cas du platine, pourrait jouer un rôle important du fait de la ségrégation d'alcalino-terreux, d'aluminium et de silicium ;

(c) accumulation de produits de la réaction sur le catalyseur, comme par exemple les mécanismes de cokage des catalyseurs d'oxydation des hydrocarbures ;

(d) désensibilisations 'mécaniques' : volatilisation du métal, frittage ;

(e) formation de composés entre un réactif et le catalyseur comme par exemple la formation de PtO_2, peu actif en catalyse, pendant les réactions de décomposition de NO par le platine (81).

Nous utiliserons les termes 'poisons' et 'inhibiteurs' selon le sens défini par Gentry et Jones (5) : les poisons et les inhibiteurs sont des espèces causant, par leur présence dans la phase gazeuse, une baisse de la vitesse de la réaction catalytique. Une espèce sera appelée un inhibiteur si le catalyseur retrouve son activité normale quand elle est retirée de l'atmosphère gazeuse. Une espèce sera un poison si son effet désactivant perdure même après sa disparition de l'atmosphère gazeuse (81).

La surface d'un catalyseur possède plusieurs types de sites pour l'adsorption des molécules gazeuses, ces sites diffèrent par la façon dont les molécules se lient au catalyseur et par leurs énergies. Nous définirons les poisons sélectifs comme des espèces qui s'adsorbent préférentiellement sur un type de site (les plus énergétiques dans la plupart des cas) (6, 81, 82).

Pour présenter un effet de poison, une substance doit s'adsorber fortement sur le catalyseur et doit donc posséder une configuration électronique permettant la saturation des valences libres à la surface du métal (5, 83). D'où les deux types principaux de poisons possibles :

- les molécules avec atomes possédant des doublets libres, donc principalement les atomes des groupes Va, VIa, VIIa c'est-à-dire O, P, S, halogènes, ou les molécules possédant des liaisons multiples telles les cyanures et phosphates (83, 84) ;
- les composés métalliques ou ions métalliques comme $Pb(Et)_4$ (5, 84) qui peuvent former des composés extrêmement stables avec le catalyseur.

La forme physique du catalyseur influe sur la résistance à l'empoisonnement, ainsi, les catalyseurs poreux ont une résistance à l'empoisonnement variant en fonction des vitesses relatives d'adsorption et de diffusion des poisons et de réaction et diffusion des réactifs. La présence d'un support modifie souvent les conditions d'empoisonnement en raison des interactions possibles entre support et poison.

Le type de métal utilisé n'a pas toujours une grande influence sur la résistance à l'empoisonnement, car les métaux les plus actifs en catalyse sont souvent les plus sensibles aux poisons. Par exemple, les empoisonnements par les silicones ne varient pratiquement pas en fonction du type de métal noble utilisé (85). Des modèles cinétiques de l'empoisonnement de catalyseurs poreux ou massifs ont été développés par certains auteurs (5, 10, 81).

2.3.2 Interaction des silicones gazeux et du platine

Avant d'étudier les effets des silicones gazeux sur le platine métallique, nous allons décrire brièvement cette famille de composés. Le terme "silicone" regroupe l'ensemble des composés contenant simultanément du silicium, du carbone et de l'oxygène (organosiloxanes) et dont l'architecture moléculaire peut être représentée par la juxtaposition dans l'espace de n unités de formule générale (86, 87, 88):

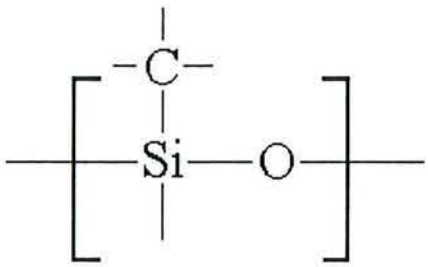


Figure I.4 : Formule de base des silicones

Ces composés sont utilisés depuis les années 1940 (6, 10, 89) dans de nombreuses applications où leurs propriétés les rendent pratiquement irremplaçables. Les différentes familles de silicones, leurs propriétés générales et leurs utilisations courantes sont regroupées en annexe de ce mémoire.

L'utilisation des silicones commerciaux provoque, dans certain cas, des dégagements de vapeurs siliconées dont la nature et la composition sont encore mal connues (12). Des dégagements gazeux peuvent, en particulier, se produire lors de la réticulation des résines silicones et dans les utilisations cosmétiques et ménagères (laques, vernis, aérosols divers) des huiles silicones. Les silicones de bas poids moléculaires utilisés dans les huiles ont, en effet, des pressions de vapeurs assez élevées à température ambiante.

Les produits dégagés sont mal connus et dépendent fortement du type de silicone considéré. Sommer et col. reportent des dégagements d'hexaméthyldisiloxane (HMDS) provenant de gaines de câbles souterrains (90). Chilton et col. citent le méthyltriacétoxysilane et les diméthylsiloxanes comme produits se dégageant de certains types de silicones (9). Des études sur le vieillissement des polymères de type polydiméthylsiloxane montrent que les produits gazeux issus de l'oxydation ou de la dépolymérisation (au-dessus de 250 °C) de ces molécules sont principalement constitués de diméthysiloxanes cycliques (95, 96), l'hexaméthyldisiloxane n'apparaissant que sous forme de traces.

L'effet des vapeurs siliconées sur le platine a été étudié principalement par l'intermédiaire de l'hexaméthyldisiloxane. Cette molécule est, selon Gentry et Jones (12), représentative de la famille des silicones. Elle est facile d'emploi et utilisée comme molécule test pour la résistance aux empoisonnements dans les normes pour les capteurs grisoumétriques miniers et les futures normes européennes pour les capteurs de gaz

explosibles. Elle est liquide à température ambiante et sa température d'ébullition est de 101 °C.

Cullis et col. (7) ont exposé du palladium dispersé sur alumine à du HMDS en présence d'oxygène en analysant la phase gazeuse pour chaque température utilisée. Ils ont détecté la présence de méthane pour les expériences se déroulant à plus de 500 K, ce qui indique une adsorption dissociative du HMDS à de telles températures. La quantité maximale de CH_4 détectable se situe à 630 K et tend vers 0 à 725 K. Aux plus hautes températures du CO et CO_2 sont détectés (7). Le silicium déposé sur le platine est concentré en surface. La dissociation de la molécule de HMDS se ferait par rupture de liaisons Si - CH_3 suivie d'un départ de méthane gazeux de la surface et de la polymérisation des résidus pour donner des polyorganosiloxanes. A partir de 473 K, les polyorganosiloxanes se décomposeraient pour donner du silicium sous forme Si^{4+} (94). Sommer et col. (90) ont, quant à eux, analysé par XPS des dépôts de HMDS sur différents types d'éléments détecteurs pour capteurs de méthane chauffés à haute température. Le silicium et l'oxygène se trouvent, dans ce cas, adsorbés de façon irréversible sous forme de silice ou de quartz.

Gentry et col (12) ont détecté trois types de sites pour l'adsorption de HMDS sur un catalyseur de type pellistor constitué de platine dispersé sur alumine. Les expositions du catalyseur à HMDS à 600 °C provoquent une baisse lente de la sensibilité du pellistor pour l'hydrogène et une baisse rapide pour le propène et le méthane. L'empoisonnement du catalyseur est irréversible dans le cas du méthane et réversible pour le propène et l'hydrogène. Après une heure d'exposition à 40 ppm de HMDS, ils ont observé un déplacement de la température de consommation maximale de propène et d'hydrogène qui passent respectivement de 230 à 340 °C et de 210 à 260 °C. L'explication avancée pour expliquer ce phénomène, est que l'adsorption des organosiloxanes est irréversible sur les sites de hautes énergies du platine et réversible sur ceux de basses énergies (12). Le méthane, espèce peu réactive, ne s'adsorbe pratiquement que sur les sites de hautes énergies où il est en compétition avec le poison. Le platine sera donc empoisonné par les organosiloxanes pour la réaction d'oxydation du méthane. Par contre, le propène ou l'éthane s'adsorbent indifféremment sur tous les sites. La réaction d'oxydation catalytique de ces composés ne sera donc qu'en partie empoisonnée et en partie inhibée par les organosiloxanes (5, 6, 7). L'oxydation de l'hydrogène utilise un mécanisme de type Eley - Rideal ne nécessitant pas une adsorption d'hydrogène sur le catalyseur, d'où une influence faible de HMDS sur la réaction (12).

Les pertes de sensibilité sont très rapides et importantes, ainsi des catalyseurs de type Pellistor à base de Pt/Al_2O_3 perdent 10 % de leur sensibilité en moins de 2 minutes s'ils sont mis en présence de quantités très faibles de HMDS (10 ppm dans de l'air - 2 % CH_4). Exposé à un mélange air - 1 % CH_4 - 54 ppm de HMDS un autre pellistor perd 12 % de sensibilité en 8 minutes (9). La perte de sensibilité est encore plus rapide dans le cas de catalyseurs non poreux. Ainsi, des rubans de platine perdent toute activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation catalytique totale du méthane après quelques dizaines de secondes d'exposition à 40 ppm de HMDS à 600 °C (12).

Des tests, utilisant une huile silicone pour contaminer le platine, ont été effectués par Chilton et col. Ces tests provoquent des désactivations similaires à celles obtenues avec HMDS (9). L'empoisonnement est quasi totalement irréversible : un lent et faible retour à

l'activité catalytique initiale après la suppression de la source de pollution était observé (5, 84). La résistance des catalyseurs aux silicones n'est pas fonction des propriétés intrinsèques du catalyseur (nature du métal, diamètre des pores) mais plutôt de sa taille et de sa géométrie (10).

Le HMDS est parfois utilisé pour déposer des couches de silice sur certains éléments. Burton et col. protègent un thermocouple en le chauffant à haute température en présence de HMDS (91). Rudham et col. procèdent de la même façon pour recouvrir à 783 K l'extérieur d'une zéolite avec de la silice en ne modifiant pas la surface intérieure des pores (92).

En résumé il apparaît que les études menées sur les interactions entre le platine et les silicones sont peu nombreuses. Elles abordent surtout le problème de l'empoisonnement du catalyseur d'un point de vue macroscopique. Les recherches sont plus dirigées vers la conception d'une protection pour les capteurs du genre filtre que vers la compréhension des mécanismes de cet empoisonnement. Peu de résultats existent en particulier sur la forme chimique des silicones sur les catalyseurs. Bien que l'hexaméthyldisiloxane ne soit pas le constituant majeur des dégagements gazeux issus de l'emploi des silicones, son utilisation dans les normes de résistance aux empoisonnements et sa facilité d'emploi le désignent comme un composé de choix pour l'étude de l'empoisonnement du platine.

3. Position du sujet de thèse

La revue bibliographique que nous venons de développer fait clairement apparaître le caractère très parcellaire des études entreprises sur l'empoisonnement du platine par des composés gazeux et la priorité qu'il convient de donner aux molécules organosiliconées. Nous avons choisi d'utiliser l'hexaméthyldisiloxane comme molécule test. Le plan de cette étude et certaines questions auxquelles nous allons nous efforcer d'apporter des éléments de réponses sont :

En premier lieu nous proposons d'étudier, d'un point de vue moléculaire, les mécanismes d'interaction du HMDS et du platine et ce dans un large domaine de température et de pression. Des études sous basse pression seront entreprises pour étudier les mécanismes élémentaires comme l'adsorption, la dissociation et la désorption des produits de la réaction. Pour déterminer l'influence de la pression et, en particulier, de la couche limite au voisinage de la surface de platine, les résultats de ces études seront comparés à ceux obtenus lorsque HMDS, véhiculé par un gaz neutre à pression atmosphérique, interagit avec la surface.

Ensuite, nous tenterons de cerner l'influence de HMDS adsorbé et/ou des espèces issues de sa décomposition sur l'activité catalytique du platine vis-à-vis de l'oxydation totale du méthane. Un accent particulier sera mis sur le caractère réversible ou non de la dissociation. Enfin, nous analyserons les conséquences de la présence de silicones dans l'atmosphère gazeuse sur le fonctionnement des capteurs de méthane afin de déterminer les conditions optimales d'utilisation des explosimètres.

Avant d'aborder ces différents points, nous allons d'abord présenter les méthodes expérimentales et les procédures misent en oeuvre. L'approche proposée conjugue analyse de surface et analyse de la phase gazeuse et a pour ambition de comprendre l'activité catalytique du platine au travers de ses propriétés de surface

Références bibliographiques

1. C. Vauchier, D. Charlot, G. Delapierre et A. Accorsi, "Gas catalytic calorimetric microsensor", Proc. 3rd Int. Meet. Chemical Sensors, Cleveland, OH, USA, Sept. 24-26 (1990) 50 - 54 ; A. Accorsi, G. Delapierre, C. Vauchier et D. Charlot, Sens. Actuators B, 4 (1991) 539 - 543 ; A. Accorsi et D. Charlot, Patent No. WO 91/02242 (1991).

2. F.L. Williams, K. Baron, J. Catal., 40 (1975) 108-116.

3. L.L. Hegedus, R.W. McCabe, Catal. Rev.-Sci. Eng., 23 (1981) 377-476.

4. B. Angelé, K. Kirchner, Chem. Eng. Sci., 35 (1980) 2089-2091.

5. S.J. Gentry, T.A. Jones, Sens. Actuators, 10 (1986) 141-163.

6. S.J. Gentry, P.T. Walsh, Sens. Actuators, 5 (1984) 239-251.

7. C.F. Cullis, B.M. Willatt, J. Catal., 86 (1984) 187-200.

8. C.F. Cullis, D.E. Keene, D.L. Trimm, J. Catal., 19 (1970) 378-385.

9. J.E. Chilton, J.N. Baran, L.J.E. Hofer, J.L. Snyder, Communication présentée à la 4ème Conf. Coal Mine Electrotechnol., West Virginia University, 1978.

10. S.J. Gentry et P.T. Walsh, "Solid state gas sensors", chap. 3, 32-50, Ed. P.T. Moseley and B.C. Tofield ; Adam Hilger, 1987.

11. E. E. Wolf, F. Alfani, Catal. Rev.-Sci. Eng., 24 (1982) 329-371.

12. S.J. Gentry et A. Jones, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28 (1978) 727 - 732.

13. S. Matsuura, Sens. Actuators B, 13 - 14 (1993) 7 - 11.

14. K. Tagushi, US Patent 3 631 436 (1970) ; J. Watson, Sens. Actuators, 5 (1984) 29 - 42.

15. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, "Sensors - A comprehensive survey", 2 (1989) VCH, Suisse.

16. E.M. Logothetis, Advances in Ceramics 1, Science and Technology of Zirconia, Am. Ceram. Soc., 1981, p. 18.

17. D. Jamois, Thèse Université de Rennes I (1992), n°840.

18. J. Sieger, UK Patent 864 293 (1959).

19. A.R. Baker, UK Patent 892 530 (1962).

20. B.R. Edgington, E. Jones, UK Patent 2 121 180 A (1982).

21. A. Jones, J.G. Firth, T.A. Jones, J. phys. E : Scientific Instruments, 8 (1975) 37 - 40.

22. J.G. Firth, S.J. Gentry, A. Jones, UK Patent 1 596 623 (1976).

23. R. Pitchai, K. Klier, Catal. Rev. Sci. Eng., 28 (1986) 13-88.

24. L.Ya. Margolis, Adv. Catal., 14 (1963) 429.

25. G.A. Somorjai, S.M. Davis, Platinum Met. Rev., 27 (1983) 54-64.

26. J.A. Sofranko, J.J. Leonard, C. A. Jones, J. Catal., 103 (1987) 302-310.

27. G.S. Lane, E.E. Wolf, J. Catal. 113 (1988) 144-163.

28. P. Bussiere, P. Devoré, B. Domanski et M. Prettre, Actes du 2ème Colloque International de Catalyse, Paris, 1960, Technip, Paris, 1961, Vol. 2, p. 2247-2267.

29. M.V. Polyakov, Usp. Khim. 17 (1948) 351.

30. A.C. Luntz, D.S. Bethune, J. Chem. Phys., 90 (1989) 1274-1280.

31. C.R. Arumainayagan, M.C. McMaster, G.R. Schoofs, R.J. Madix, Surface Science, 222 (1989) 211-246.

32. C. Kemball, Adv. Catal., 11 (1959) 233.

33. A. Frennet, Cat. Rev. Sci. Eng., 10 (1974) 37-68.

34. A. Frennet et G. Lienard, J. Chim. Phys.., 68 (1970) 598.

35. J.G. Firth, H.B. Holland, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 1121 - 1127.

36. S.G. Brass, G. Ehrlich, Surf. Sci., 187 (1987) 21.

37. S.G. Brass, G. Ehrlich, Surf. Sci., 191 (1987) L819.

38. S.G. Brass, G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 87 (1987) 4285.

39. C. Kemball, Proc. Roy. Sci. Eng. serie A, 207 (1951) 539.

40. J.T. Yates, T.P. Beebe, D.W. Goodman et B.D. Kay, J. Chem. Phys., 87 (1987) 2305 - 2315.

41. H.F. Winters, J. Chem. Phys., 62 (1975) 2454 - 2460 ;
H.F. Winters, J. Chem. Phys., 64 (1976) 3495 - 3500.

42. C.N. Stewart, G. Ehrlich, Chem. Phys. Lett., 16 (1972) 203.

43. C.N. Stewart, G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 62 (1975) 4672 - 4682.

44. M.B. Lee, Q.Y. Yang, S.T. Ceyer, J. Chem. Phys., 87 (1987) 2724-2741.

45. S.T. Ceyer, J.D. Beckerle, M.B. Lee, S.L. Tang, Q.Y. Yang, M.A. Hines, J. Vac. Sci. Technol. A5, 4 (1987) 501.

46. C.T. Rettner, H.E. Pfnür, D.J. Auerbach, Phys. Rev. Letters, 54 (1985) 2716.

47. G.R. Schoofs, C.R. Arumainayagam, M.C. Mcmaster, R.J. Madix, Surf. Sci., 215 (1989) 1 - 28.

48. L. Hanley, Z. Xu, J.T. Yates, Surface Science Letters, 248 (1991) L265 - L273.

49. M. Alnot, Thèse université de Nancy I (1979) ;
M. Alnot, J. Fusy, A. Cassuto, Surf. Sci., 72 (1978) 467 ;

M. Alnot, J. Fusy, A. Cassuto, Colloque Franco-sovietique sur la simulation et la modélisation des processus et des réacteurs chimiques - Odessa (1978).

50. P.R. Norton, J. Catal., 36 (1975) 211.

51. B. Weber, Thèse Université de Nancy I (1971) ;
J. Fusy, B. Weber, A. Cassuto et P. Le Goff, J. Chim. phys., 65 (1968) 1192 ;
B. Weber, J. Fusy et A. Cassuto, J. Chim. phys., 66 (1969) 708 ;
A. Pentenero, N. Pacia et B. Weber, J. Chim. phys., 7-8 (1975) 941.

52. M. Alnot, A. Cassuto, J. Fusy, A. Pentenero, Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2 (1974) 79 - 84.

53. M. Salmeron, L. Brewer, G.A. Somorjai, Surf. Sci., 112 (1981) 207.

54. P.R. Norton, J. A. Davis, J.F. Jackmann, Surf. Sci., 122 (1988) L593.

55. P. Légaré, G. Lindauer, L. Hilaire, G. Maire, J. J. Ehrhardt, J. Jupille, A. Cassuto, C. Guillot, J. Lecante, Surf. Sci., 198 (1988) 69.

56. R. J. Berry, Surf. Sci., 76 (1978) 415-442.

57. M. Peuckert, H. P. Bonzel, Surf. Sci., 145 (1984) 239-259.

58. J. Jupille, Surf. Sci., 123 (1982) 1674-1677.

59. H. P. Bonzel, A. M. Franken, G. Piring, Surf. Sci., 104 (1981) 625.

60. W. Davis, Phil. Mag., 21 (1936) 513.

61. H.G. Lintz, P. Le Goff et A. Pentenero, J. Chim. Phys., 59 (1962) 933.

62. H. Wise, "Elementary processes in the catalytic combustion of methane (Mechanism, Intermediates and Controlling Reactions)", Annual report (1982), SRI International Menlo Park, CA, Gas Research Institut, Chicago, IL ;
H. Wise, "Elementary processes in the catalytic combustion of methane (Mechanism, Intermediates and Controlling Reactions)", Final report (1986), SRI International Menlo Park, CA, Gas Research Institut, Chicago, IL.

63. D.L. Trimm, C.W. Lam, Chem. Eng. Sci., 35 (1980) 1405 - 1413.

64. J.G. Firth, Trans. Faraday Soc., 52 (1966) 2566 - 2576.

65. J.J. Ehrhardt, L. Colin, A. Accorsi, M. Kazmierczak, I. Zdanevitch, Sens. Actuators B, 7 (1992) 656 - 660.

66. R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, J. Catal., 122 (1990) 280 - 294.

67. R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan, L.J.E. Hofer, Ind. Eng. Chem., 53 (1961) 809.

68. Y.F.Y. Yao, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (1980) 293.

69. N. Niwa, K. Awano, Y. Murakami, Appl. Catal., 7 (1983) 317 - 325.

70. T.A. Griffin, L.D. Pfefferle, AIChE J., 36 (1990) 861 - 870.

71. C.F. Cullis, B.M. Willat, J. Catal., 83 (1983) 267 - 285.

72. A.D. Van-Langeveld, J.P.F.M. Van-Hertrooy, J.B.W.P. Loos, J.W. Niemantsverdriet, Vacuum, 38 (1988) 393-395.

73. D. Duprez, M. Hadj Aissa, J. Barbier, Applied Cat., 49 (1989) 67 - 74.

74. M.Mundschau, B. Rausenberger, Platinum Met. Rev., 35 (1991) 188-194.

75. N. Pacia, A. Cassuto, A. Pentenero, B. Weber, J. Catal., 41 (1976) 455.

76. M. Alnot, J. J. Ehrhardt, J. Fusy, A. Cassuto, J. Chim. Phys., 4 (1977) 513.

77. R.W. Mc Cabe, L. D. Smith, Surf. Sci., 65 (1977) 189 - 209.

78. M. Alnot, J. Fusy, A. Cassuto, Surf. Sci., 57 (1976) 651.

79. J. Fusy, R. Ducros, Surf. Sci., 176 (1986) 157 ;
J. Jupille, P. Pareja et J. Fusy, Surf. Sci., 139 (1984) 505.

80. G.B. Fisher, J.L. Gland, Surf. Sci., 94 (1980) 446.

81. L.L. Hegedus, R.W. Mc Cabe ; Catal. Rev.-Sci. Eng., 23 (1981) 377-476.

82. B. Delmon, G.F. Froment, "Catalyst deactivation", Elsevier, 1980.

83. B. Imelik, G.A. Martin, A.J. Remouprez, "Catalyse par les métaux : Aspects fondamentaux et industriels", Ed. CNRS.

84. J.G. Firth, A. Jones, T.A. Jones, Ann. Occup. Hyg., 15 (1972) 321 - 326.

85. T.A. Jones, P.T. Walsh, Platinum Met. Rev., 32 (1988) 50 - 60.

86. R. Calas, P. Pascal et J. Wyant, "Nouveau traité de chimie minérale", Encyclopédie Pascal, P. Pascal, 8, 1965, p. 678 - 682.

87. G. Schorsh, "Les silicones ; Production et applications", Techno Nathan, 1988.

88. E.G. Rocow, "An introduction to the chemistry of the silicones", 2nd Ed., Wiley, 1951.

89. M.J. Hunter, E.L. Warrick, J.F. Hyde, C.C. Currie, J. Am. Chem. Soc.,68 (1946) 2284 - 2290.

90. V. Sommer, R. Huck, G. Heiland et D. Kohl, Communication présentée à la conférence Eurosensors V, Rome, 30 Sept - 2 Oct. 1991.

91. K.A. Burton, H.D. Ladouceur, J.W. Fleming, Combust. Sci. and Tech., 81 (1992) 141-145.

92. R. Rudham, M.K. Sanders, J. Catal., 27 (1972) 287-292.

93. G.A. Somorjai, "Surface Science : The first Thirty Years", Ed. C.B. Duke, North Holland, Amsterdam, 1994, p. 849 - 866

94. I.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, E.I. Mysov, M.E. Volpin, Zh. Obshch. Khim., 42 (1972) 1868.

95. N. Grassie, I.G. Macfarlane, Eur. Polym. J., 14 (1978) 875 - 884.

96. T.H. Thomas, T.C. Kendrick, J. Polym. Sci., Part A-2, 7 (1969) 537 - 549.

Chapitre II.

Techniques expérimentales

S.C.D. - U.H.P.
NANCY 1 SCIENCES
BIBLIOTHÈQUE

Plan du chapitre II

1. Introduction 28

2. Les spectroscopies de photoélectrons 28
2.1 Introduction 28
2.2 Principe général 29
2.3 Energie cinétique du photoélectron 30
2.4 Intensité des pics en XPS et UPS 32
2.5 Position des pics - Déplacement chimique des niveaux de coeur 33
2.6 Structures fines des spectres de photoélectrons 34
2.7 Effet de charge 34
2.8 Electrons Auger 34

3. Spectrométrie de masse et désorption thermique programmée 35
3.1 Principe de la spectroscopie de désorption thermique (TDS) 35
3.2 Détermination de l'ordre cinétique et de l'énergie d'activation de désorption 35

Références bibliographiques 37

1. Introduction

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les mécanismes de l'empoisonnement de catalyseurs à base de platine par une molécule gazeuse de la famille des organosiloxanes (ou silicones), l'hexaméthyldisiloxane. Nous avons abordé cette étude par deux approches complémentaires. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux mécanismes d'adsorption et de réaction de HMDS sur le platine métallique. Les techniques de choix utilisables pour ces études sont les spectroscopies de photoélectrons XPS et UPS. Elles permettent d'obtenir des informations sur la nature et, dans une certaine mesure sur la forme chimique des éléments présents en surface du platine sur une épaisseur de quelques dizaines Angströms. Ces techniques sont complétées par la spectroscopie de désorption thermique programmée (TDS) qui permet d'affiner les résultats obtenus en nous renseignant sur la nature des produits gazeux mis en jeux par la décomposition de HMDS sur platine. Les expositions du platine à HMDS seront menées aussi bien sous basse pression que sous pression atmosphérique. Les bases de ces différentes techniques expérimentales, bien que largement répandues, sont brièvement rappelées ci-après.

Dans un second temps, nous nous sommes attachés à corréler les effets de l'exposition à HMDS sur l'activité catalytique du platine vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du méthane. Ces études sont menées sur deux types d'échantillons : le premier constitué de ruban de platine massif, le second de poudre d'alumine comportant 5% de platine. Les études catalytiques mesurent la vitesse de réaction en fonction de la température du catalyseur et, pour ce faire, contrôlent la composition de la phase gazeuse par spectrométrie de masse. Elles sont complétées par des analyses de surfaces, menées à l'aide des spectroscopies XPS et FTMS (Fourier Transform Mass Spectrometry), des rubans de platine.

Les différentes techniques d'analyses utilisées sont complémentaires et permettent un recoupement des résultats. Ainsi, la spectroscopie FTMS, dont les analyses concernent plusieurs centaines d'angströms d'épaisseur, permet l'étude des dépôts épais de HMDS sur le platine tant du point de vue de leur composition que de leur homogénéité. Avec les spectroscopies de photoélectrons, nous obtenons des renseignements sur les premières couches atomiques des dépôts qui sont directement responsables de l'activité catalytique.

2. Les spectroscopies de photoélectrons

2.1 Introduction

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique monochromatique suffisamment énergétique interagit avec un solide, des photons peuvent être absorbés et provoquer ainsi l'éjection d'électrons. Ce phénomène est identique dans son principe à celui de l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887. La spectroscopie de photoélectrons est fondée sur l'étude de la distribution en énergie des électrons accessibles et permet de remonter aux propriétés électroniques de surface de l'échantillon.

Suivant l'énergie du rayonnement électromagnétique excitateur, on distingue deux techniques d'analyses différentes. Si elle se situe dans la zone des rayons X mous, on parlera de spectroscopie de photoélectrons X (XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy ou ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Si elle se situe dans l'ultraviolet lointain, on parlera de spectroscopie de photoélectrons UV (UPS Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Ces deux techniques se différencient par la nature des spectres obtenus. En UPS, seuls les électrons des orbitales de valence du métal sont émis, alors que les électrons des niveaux de coeur peuvent l'être en XPS.

Ces spectroscopies se sont surtout développées à partir de la fin des années 1960, date d'apparition des premiers appareils commerciaux, et sont aujourd'hui devenues des techniques d'analyse de surface courantes. Les principes de bases ont été principalement développés par Siegbahn (1) pour la spectroscopie de photoélectrons X, par Spicer (2) et Turner (3) pour la spectroscopie de photoélectrons UV.

2.2 Principe général

Dans une expérience de photoémission, l'échantillon à analyser est bombardé par un flux de photons monoénergétiques d'énergie hν (h = constante de Planck, ν = fréquence). Les électrons émis dans une direction donnée sont analysés en énergie. L'étude de la distribution en énergie permet de remonter à la nature et à la forme chimique des éléments de surface de l'échantillon (4).

Une description simple du processus de photoémission nous est fournie par le modèle à trois étapes de Spicer (5) illustré sur la figure II.1.

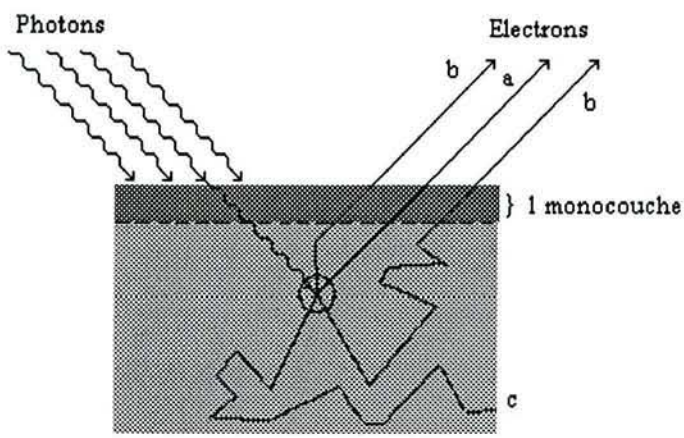


Figure II.1 : Processus d'interaction photoélectron - solide au voisinage de la surface selon Spicer (5)

Les trois étapes sont :

1) Excitation qui correspond à l'absorption d'un photon et à l'émission d'un photoélectron d'énergie E_c^0 ;

2) Transfert vers la surface. L'électron peut soit ne subir aucun choc inélastique et arriver en surface avec l'énergie cinétique E_c^0 (cas a sur la figure II.1), soit subir plusieurs chocs inélastiques et devenir un électron secondaire (cas b), soit être absorbé dans le solide et ne jamais atteindre la surface (cas c) ;

3) Libération de l'électron dans le vide.

2.3 Energie cinétique du photoélectron

Dans le processus décrit sur la figure II.1 (émission d'un électron d'énergie E_c^0), le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$h\nu + E_i(N) = E_c^0 + E_f(k, N-1) \qquad [1]$$

avec $E_i(N)$ = énergie totale du système initial à N électrons ;
$E_f(k, N-1)$ = énergie totale du système final à N-1 électrons, l'électron émis provenant du niveau k ;
E_c^0 = énergie cinétique initiale de l'électron émis.

L'énergie de liaison E_l est définie comme la différence $E_f(k, N-1)-E_i(N)$. L'origine de l'échelle de l'énergie est prise au niveau de Fermi de l'échantillon qui coïncide avec celui de l'analyseur (ils sont reliés électriquement et en équilibre thermodynamique). L'énergie de liaison peut être vue comme une énergie d'ionisation de l'atome pour la couche particulière considérée. Arrivé près de la surface, l'électron ne peut sortir de l'échantillon que s'il possède une énergie de liaison inférieure à $h\nu - \Phi_e$, Φ_e correspondant au potentiel de sortie de l'échantillon. La figure II.2 reporte le diagramme énergétique correspondant au voisinage de la surface d'un solide.

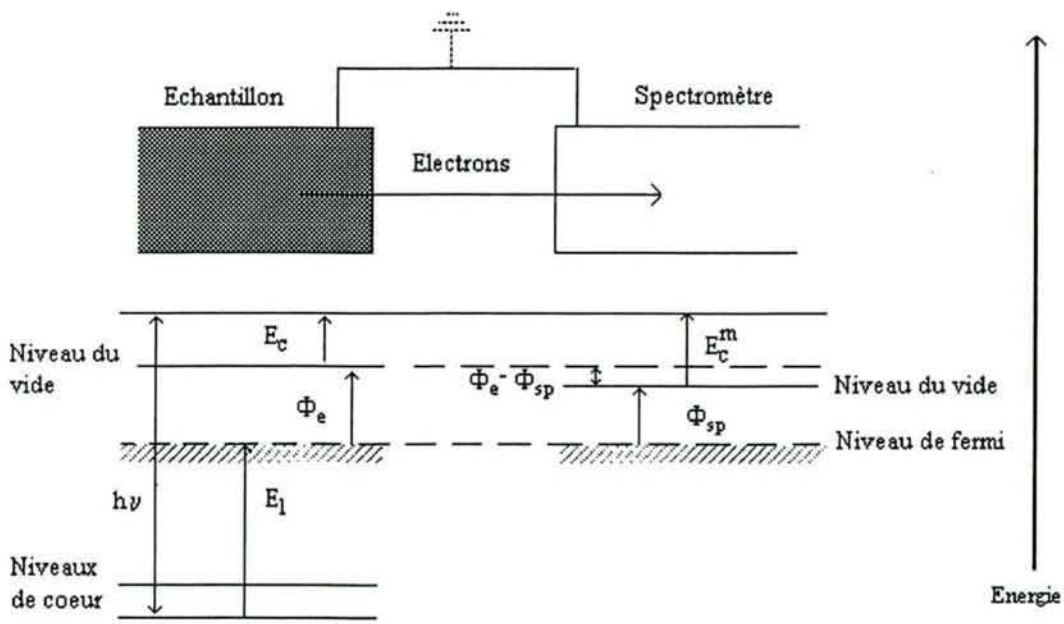


Figure II.2 : Relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons dans le cas d'un solide métallique

On remarque sur ce schéma que l'on peut écrire :

$$h\nu = E_l + E_c^m + \Phi_{sp} \qquad [2]$$

d'où

$$E_l = h\nu - E_c^m - \Phi_{sp} \qquad [3]$$

avec E_c^m = Energie cinétique mesurée par l'analyseur qui inclue la différence de potentiel de contact Φ_e-Φ_{sp} ;

Φ_{sp}= travail de sortie du spectromètre déterminé pratiquement grâce à la calibration du spectromètre sur des pics connus et bien définis tels les pics $3d_{5/2}$ de l'argent (E_l = 368,2 eV) ou $4f_{7/2}$ de l'or (E_l = 84,0 eV).

Si nous faisons l'hypothèse que, dans le processus primaire de photoionisation lors de l'émission de l'électron, les orbitales définissant l'énergie $E_f(k, N-1)$ restent gelées alors l'énergie E_l est égale à l'énergie de l'orbitale monoélectronique dans le solide. Cette hypothèse correspond au théorème de Koopmans (12) et permet de dire que, en première approximation, le spectre de photoélectron reflète la densité des états électroniques occupés dans le système initial.

Dans la réalité, les électrons réagissent à la création du trou et ont tendance à l'écranter (relaxation) ce qui fait varier l'énergie totale du système. De plus d'autres phénomènes, décrits en II.2.6, peuvent modifier la forme du spectre obtenu.

2.4 Intensité des pics en XPS et UPS

L'éjection de l'électron initial est caractérisée pour un niveau donné k d'un élément A par une probabilité de transition, ou section efficace d'ionisation $\sigma_{A,k}$, entre k et un niveau libre virtuel. Les valeurs des sections efficaces d'ionisation ont été déterminées et tabulées grâce à un calcul relativiste dans le modèle atomique d'Hartree-Slater (6). Avant de quitter éventuellement le solide, l'électron émis peut subir des interactions élastiques ou inélastiques. Le libre parcours moyen élastique λ est défini comme la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Le diagramme II.3 reporte le libre parcours moyen d'un électron en fonction de son énergie. Les analyses XPS utilisent principalement les électrons d'énergie comprise entre 100 et 1500 eV ce qui nous place dans la partie de la figure II.3 ou λ croit linéairement en fonction de l'énergie.

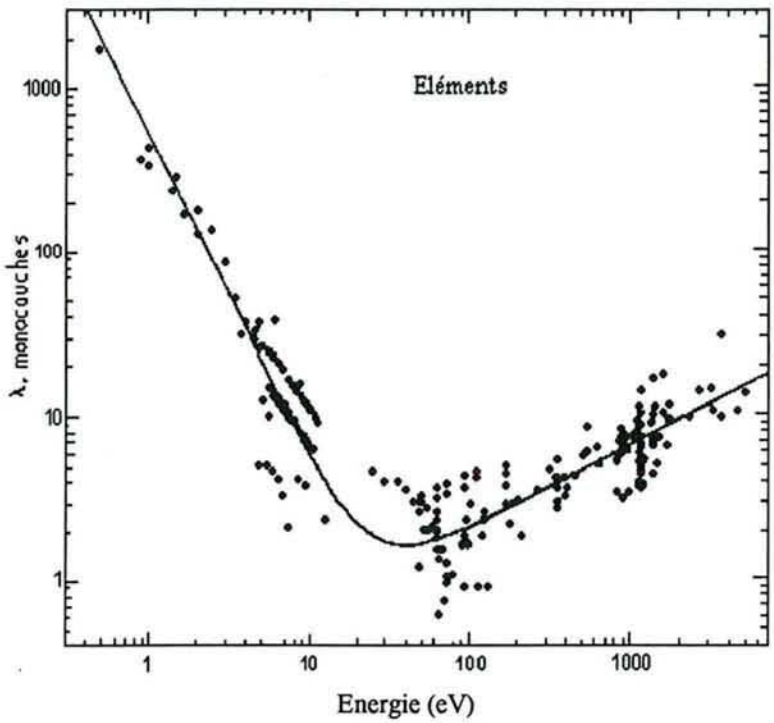


Figure II.3 : Dépendance du libre parcours moyen élastique des électrons en fonction de leurs énergies (d'après Seah et Dench (13))

Pour un échantillon homogène, le taux de comptage des photoélectrons dI reçus par le détecteur, issus d'une couche électronique k d'un élément A dont la concentration volumique est N_A et émis dans une direction θ d'un élément de volume dV d'épaisseur dz à la distance z de la surface s'exprime par :

$$dI = \Phi_{photons} \cdot N_A \cdot \sigma_{A,k} \cdot S_{sp} \cdot e^{-z/\lambda.\sin\theta}\, dz \qquad [4]$$

avec S_{sp} regroupant tous les paramètres instrumentaux (transmission ..) et $\Phi_{photons}$ représentant le flux de photons incidents considéré constant dans l'épaisseur analysée. Si N_A est une constante dans la zone analysée, nous obtenons :

$$I = \Phi_{photons} \cdot N_A \cdot \sigma_{A,k} \cdot S_{sp} \int e^{-z/\lambda.\sin\theta}\, dz \qquad [5]$$

Ce qui nous donne en intégrant entre zéro et l'infini pour un solide homogène :

$$I = \Phi_{photons} \cdot N_A \cdot \sigma_{A,k} \cdot S_{sp} \cdot \lambda \cdot \sin\theta \qquad [6]$$

L'examen de la relation 5 montre que la majorité du signal provient des premières couches atomiques du solide. Dans la pratique, 95 % du signal recueilli provient des atomes situés à une distance inférieure à $3.\lambda.\sin\theta$ de la surface, avec une profondeur d'analyse

maximale dans le cas d'une détection à la normale de l'échantillon comme c'est le cas dans nos expériences. La limite de détection en XPS se situe environ à 1 % de la concentration atomique totale. A partir de la relation 6, il est possible, en mesurant l'aire des pics XPS obtenus, de déterminer N_A dans la limite des hypothèses formulées.

La spectrométrie UPS se prête mal à des analyses quantitatives des surfaces. Les spectres obtenus représentent la densité des états électroniques modulée par la section efficace de photoionisation et par un effet angulaire important. La section efficace est, dans ce cas, dépendante du nombre d'atomes de l'élément traité et de leurs environnements, ce qui rend difficile toute évaluation quantitative directe des spectres obtenus.

2.5 Position des pics - Déplacement chimique des niveaux de coeur.

La position en énergie des pics obtenus dans les spectres de photoémission est spécifique à chaque élément. Les spectres de chaque élément sont connus et tabulés ce qui permet une identification des atomes présents sur la surface de l'échantillon.

De plus, la position en énergie des niveaux de coeur dépend en partie de l'environnement chimique de l'atome considéré. Toute modification de cet environnement entraîne des modifications dans les niveaux de valence ressenties dans une moindre mesure dans les niveaux de coeur dont les énergies de liaisons peuvent varier de plusieurs électron-volts. Le modèle le plus utilisé pour quantifier ce phénomène est celui dit du transfert de charge. L'énergie de liaison E_i d'un niveau de coeur donné de l'atome i est reliée à l'énergie de référence $E_i°$ telle que $E_i - E_i°$ est égal au déplacement chimique par la relation :

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \qquad [7]$$

avec q_i = charge de l'atome i ;
r_{ij} = distance entre les atomes i et j ;
k = constante de proportionnalité.

Si l'atome est schématiquement représenté par une sphère creuse sur la surface de laquelle résident les charges de valences q_i, alors le potentiel classique à l'intérieur de la sphère est égal à q_i / r_v où r_v est le rayon moyen des orbitales de valence. Toute variation dans la densité des électrons de valence Δq_i modifie les énergies de liaison des niveaux de coeur de $\Delta q_i / r_v$. Si le terme de sommation de l'équation 7 est noté V_i le déplacement chimique pour un niveau de coeur donné d'un atome i dans deux environnements chimiques différents est (7) :

$$E_i^{(1)} - E_i^{(2)} = k (q_i^{(1)} - q_i^{(2)}) + (V_i^{(1)} - V_i^{(2)}) \qquad [8]$$

Le premier terme, $k(q_i^{(1)}-q_i^{(2)})$, traduit le fait que l'énergie de liaison augmente quand la densité électronique de valence diminue. Dans les solides moléculaires, le calcul du deuxième terme se limite aux premiers voisins alors que dans un solide ionique la somme doit être étendue à la totalité du réseau. Il faut remarquer que ce modèle est très simplifié et, en particulier, ne tient pas compte des effets de relaxation. Dans ce modèle, le

déplacement chimique est sensiblement égal sur tous les niveaux de coeur d'un atome ce qui est vérifié expérimentalement.

2.6 Structures fines des spectres de photoélectrons

Le processus de photoémission tel qu'il a été décrit précédemment est un processus à un électron. Dans la réalité, plusieurs électrons peuvent être mis en jeu ce qui se traduit par l'apparition de pics supplémentaires sur les spectres. Si l'éjection du photoélectron s'accompagne de l'excitation d'un électron vers un niveau vide lié distant de quelques électron-volts, on parlera de 'shake up' et de 'shake off' si c'est vers un niveau du continuum d'états non liés. Les pics de shake up et off peuvent représenter 20 à 30 % de l'intensité totale dans le cas d'atomes libres. Ces effets sont également importants dans le cas des matériaux de transition. Pour les métaux, les processus de shake up donnent lieu à un élargissement asymétrique des pics vers les grandes énergies de liaison comme c'est le cas pour le platine.

Avant de s'échapper de l'échantillon, un photoélectron peut subir une perte d'énergie dont les causes peuvent être :

- des interactions entre l'électron et un phonon, se traduisant par une perte de quelques dixièmes d'électron-volts et l'élargissement des pics surtout dans les isolants ;
- des excitations collectives des électrons de valence (plasmons de surface ou de volume) qui peuvent modifier d'une valeur allant jusqu'à trente électron-volts l'énergie de l'électron. Ce phénomène est associé à tous les pics primaires.

2.7 Effet de charge

Une charge statique peut se développer pendant les analyses sur les échantillons isolants. Elle est le résultat d'un équilibre entre la perte d'électron à la surface par photoionisation et le gain d'électrons lents ou thermiques provenant de l'atmosphère résiduelle de l'appareil. Ce phénomène provoque une baisse de l'énergie cinétique des électrons émis et donc un déplacement de l'ensemble des pics des éléments concernés vers les hautes énergies de liaisons. Les variations peuvent atteindre plusieurs eV.

2.8 Electrons Auger

La désexcitation suivant la photoionisation peut se dérouler par fluorescence X ou par émission d'un électron Auger. Ces électrons Auger apparaissent dans les spectres de photoionisation. Le principe de l'émission d'un électron Auger est décrit sur la figure II.4. Une façon de les différencier sans ambiguïté des pics de photoémission est de comparer des spectres collectés sur un même échantillon avec deux sources excitatrices d'énergie différentes. Dans ce cas, les pics XPS voient leur énergie cinétique varier alors que les pics Auger restent constants. Ces pics Augers sont particulièrement importants dans le cas d'atomes légers.

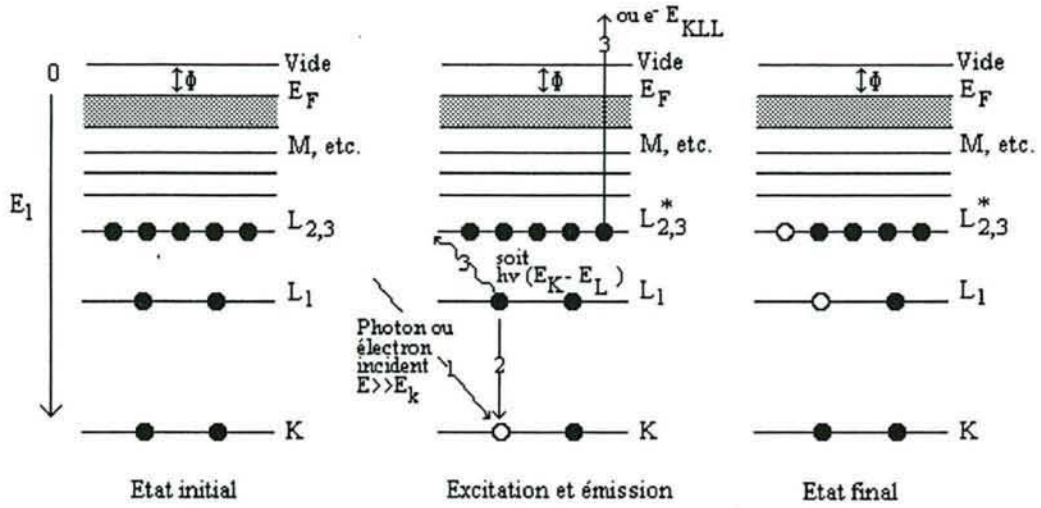


Figure II.4 : Processus Auger : Excitation (1) et relaxation (2,3) par fluorescence X ou émission d'un électron Auger d'énergie $E_{KLL}=E_K-E_{L1}-E_{L2,3}$

3. Spectrométrie de masse et désorption thermique programmée

La spectrométrie de masse est une technique courante d'analyse des gaz, aussi nous ne nous attarderons pas sur ses principes. La spectroscopie de désorption thermique est moins classique et une description succincte en est faite.

3.1 Principe de la spectroscopie de désorption thermique

La spectroscopie TDS (Thermal Desorption Mass Spectroscopy) permet d'obtenir des renseignements sur la nature et la manière dont sont liés les adsorbats sur une surface métallique. Cette technique consiste à suivre la désorption de produits gazeux de la surface d'un substrat lors de son chauffage. Dans la pratique, l'échantillon métallique est exposé sous basse pression à un gaz connu puis, après adsorption, ce gaz ou les produits de sa décomposition sont désorbés par un chauffage à vitesse contrôlée, leurs pressions partielles étant suivies par spectrométrie de masse. Pour obtenir un signal important et éviter la réadsorption les vitesses de montée en température sont importantes (plusieurs K/s). Les courbes obtenues nous donnent les pressions partielles des gaz désorbés en fonction de la température et sont classiquement appelées dans la suite "spectres de désorption thermique". Ces spectres peuvent être analysés pour obtenir des informations relatives à divers paramètres de la désorption ou de la décomposition du gaz adsorbé. Les méthodes d'analyses ont été décrit par Ehrlich (8), Smith (9) et Redhead (11).

3.2 Détermination de l'ordre cinétique et de l'énergie d'activation de désorption

L'équation cinétique générale pour la désorption est (10) :

$$-\frac{dn_a}{dt} = n_a^x \cdot \nu_x \cdot \exp(-\frac{E_d}{RT}) \qquad [9]$$

avec n_a = concentration de surface de l'espèce A (mol/m^2) ;
x = ordre cinétique de la désorption ;
ν_x = terme de fréquence de la désorption (s^{-1}) ;
E_d = énergie d'activation de la désorption (J/mol);
T = température du substrat ;
R = Constante des gaz parfaits (J/mol/K).

Si, pour une augmentation linéaire de la température, on pose b = dT / dt, l'équation [9] s'écrit alors :

$$-b\frac{dn_a}{dT} = n_a^x \cdot \nu_x \cdot \exp(-\frac{E_d}{RT}) \qquad [10]$$

L'ordre de la réaction (dans les cas simples x=1 ou 2) est tel que la courbe ln (d n_a / n_a^x d T) en fonction de (-1/RT) doit être linéaire avec une pente qui nous permet d'atteindre la valeur de E_d (11).

On montre (10) que, E_d / RT_m = ln (ν_x / b) avec T_m égal à la température du sommet du pic de désorption. Ce qui, pour une fréquence typique de désorption de 10^{13} s^{-1} et une vitesse de montée en température de 2 K / s nous donne la relation simplifiée :

$$E_d \text{ (kJ / mol)} = 0{,}243 \text{ x } T_m \text{ (K)} \qquad [11]$$

Références bibliographiques

1. K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg ; "ESCA : Atomic, molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy" ; Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967.

2. C.N. Berglund, W.E. Spicer, Phys. Rev., 136 (1964) A 1030 , A 1044.

3. D.W. Turner, A.D. Baker, C. Baker, C.R. Brundle ; "Molecular photoelectron spectroscopy", Wiley - interscience, New-York, 1970.

4. G. Hollinger ; Techniques de l'ingénieur, Vol. "Analyses chimiques et caractérisation", P2625 p. 1 - 28.

5. W. Spicer, Phys. Rev., 112 (1958) 114.

6. J.H. Scofield, J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 8 (1976) 129-137.

7. D. Briggs, M.P. Seah (ed.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley Sons, 1983, p. 119.

8. G. Ehrlich, J. Apppl. Phys., 32 (1961) 4.

9. A.W. Smith, S. Aranoff, J. Phys. Chem., 62 (1958) 654.

10. F.C. Tompkins, "Chemisorption of Gases on Metals", Academic Press, 1978, p. 56.

11. P.A. Redhead, Vacuum, 12 (1962) 203 - 211.

12. T. Koopmans, Physica, 1 (1934) 104.

13. M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal., 1 (1979) 2.

Chapitre III.

Montages expérimentaux
Procédures expérimentales

Plan du chapitre III

1. Introduction 40

2. Installation pour analyses XPS et UPS 40
2.1 Description de l'appareil 40
2.2 Procédures expérimentales 43
2.2.1 Saisie et dépouillement des spectres XPS et UPS 43
2.2.2 Préparation des échantillons 43
2.2.3 Expositions à HMDS 46
2.2.4 Calcul de l'épaisseur des dépôts et de leur stoechiométrie 47

3. Appareil dédié aux expériences de désorption thermique 47
3.1 Description de l'appareil 47
3.2 Procédures expérimentales 48

4. Montage expérimental dédié à l'étude de la vitesse de réaction 50
4.1 Appareillage 50
4.1.1 Description du montage 50
a) Première variante de ce montage 52
b) Seconde variante de ce montage. 53
4.1.2 Gaz utilisés 54
4.1.3 Echantillons 54
4.1.4 Remarques 55
4.2 Conduite des expériences 55

5. Microsonde laser FTMS 56
5.1 Description générale 56
5.2 Le spectromètre FTMS 56

6. Volumétrie - Caractérisation des échantillons de poudres d'alumine platinée 57

Références bibliographiques 59

1. Introduction

Ce travail a été abordé expérimentalement sous deux aspects : le premier concerne la caractérisation et la modification de la surface du platine suite à l'exposition à HMDS et le second le suivi de l'activité catalytique par le biais de l'analyse de la phase gazeuse.

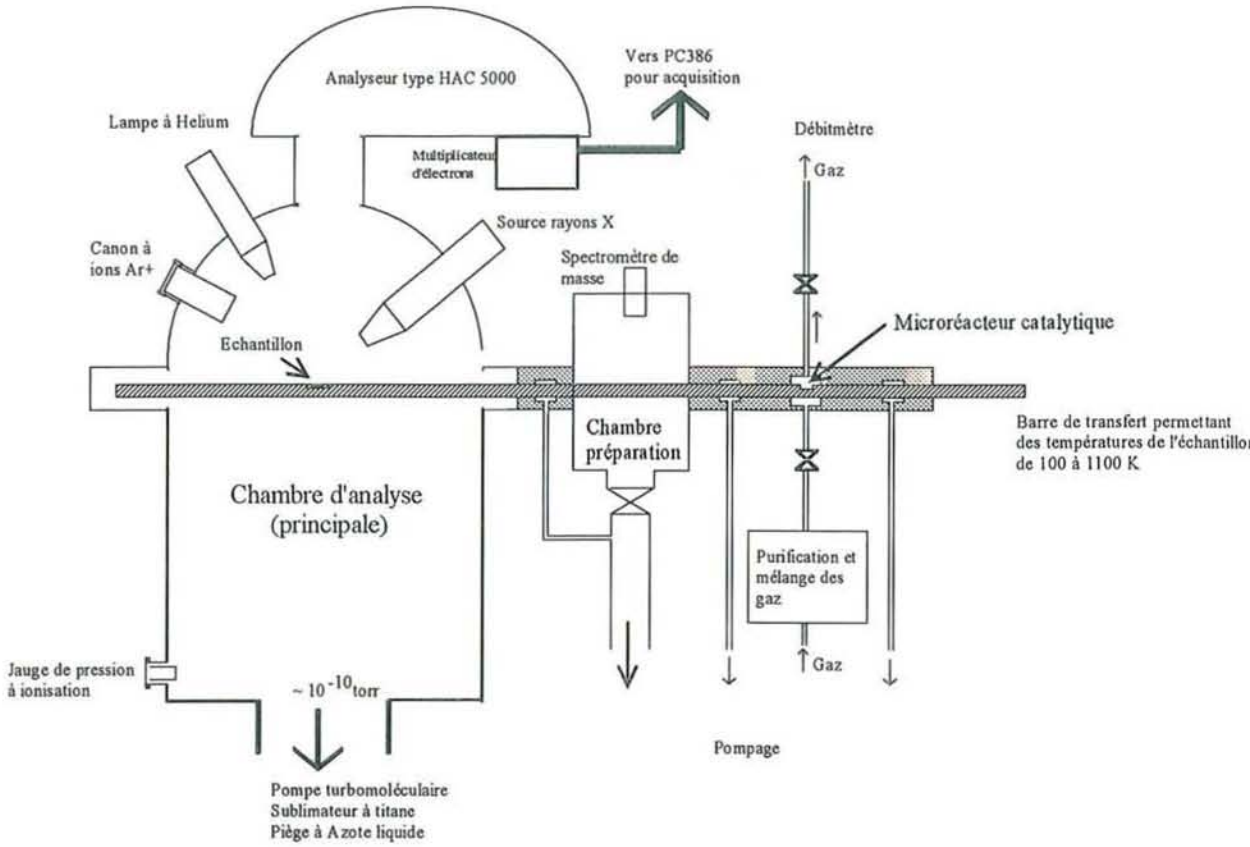
Les expériences de ce travail de thèse ont été réalisées dans plusieurs appareils adaptés à chaque technique d'analyse employée. Deux types d'approches expérimentales ont été utilisés. Le premier concerne l'étude des mécanismes d'adsorption de HMDS sur des surfaces contrôlées de platine. Ces recherches ont nécessité l'utilisation de techniques d'analyses de surface telles les spectroscopies XPS, UPS et TDS dont les montages expérimentaux spécifiques de l'ultravide sont décrits dans les paragraphes 2 et 3 de ce chapitre. Les procédures expérimentales utilisées pour les expériences effectuées dans ces appareils sont également décrites. Le second axe de recherche concerne l'étude de l'empoisonnement du platine vis-à-vis de l'oxydation catalytique totale du méthane par HMDS. Les expériences d'empoisonnement et de tests d'activité catalytique sont effectuées dans un appareil de tests catalytiques décrit dans le paragraphe 4. Les échantillons utilisés sont soit des films minces de platine, soit du platine dispersé sur poudre d'alumine dont la caractérisation est effectuée par volumétrie d'adsorption au paragraphe 6. Les analyses de surface de ces échantillons sont ensuite réalisées *ex situ* grâce à l'utilisation de différentes techniques dont la microsonde laser FTMS, décrite dans le paragraphe 5, et de la spectroscopie XPS.

2. Installation pour analyses XPS et UPS

2.1 Description de l'appareil

Un schéma simplifié de l'appareil, appelé appareil ESCA dans la suite de ce mémoire, est reporté sur la figure III.1. Il est constitué de deux enceintes à ultravide en acier inoxydable amagnétique et d'un groupe de pompage assurant un vide limite, après étuvage à 250 °C pendant 24 h, de 2.10^{-10} mbar. Sur l'enceinte appelée chambre principale sont installés divers équipements d'analyses permettant des mesures XPS et UPS. Des réserves de gaz reliées à l'enceinte par des vannes fuites permettent d'introduire des quantités contrôlées de gaz à l'intérieur de l'appareil (1).

Les échantillons de platine sont soit fixés sur un manipulateur à l'intérieur de l'appareil, soit placés sur une barre de transfert en acier inoxydable permettant le passage en quelques minutes de l'atmosphère ambiante à la position d'analyse sous ultravide. L'échantillon positionné sur le manipulateur est un monocristal de platine (110) qui peut être chauffé par bombardement électronique de sa surface arrière. Un thermocouple chrome - alumel soudé sur l'échantillon permet d'en mesurer la température qui peut varier entre 100 K (circulation d'azote liquide) et 1500 K (bombardement électronique).



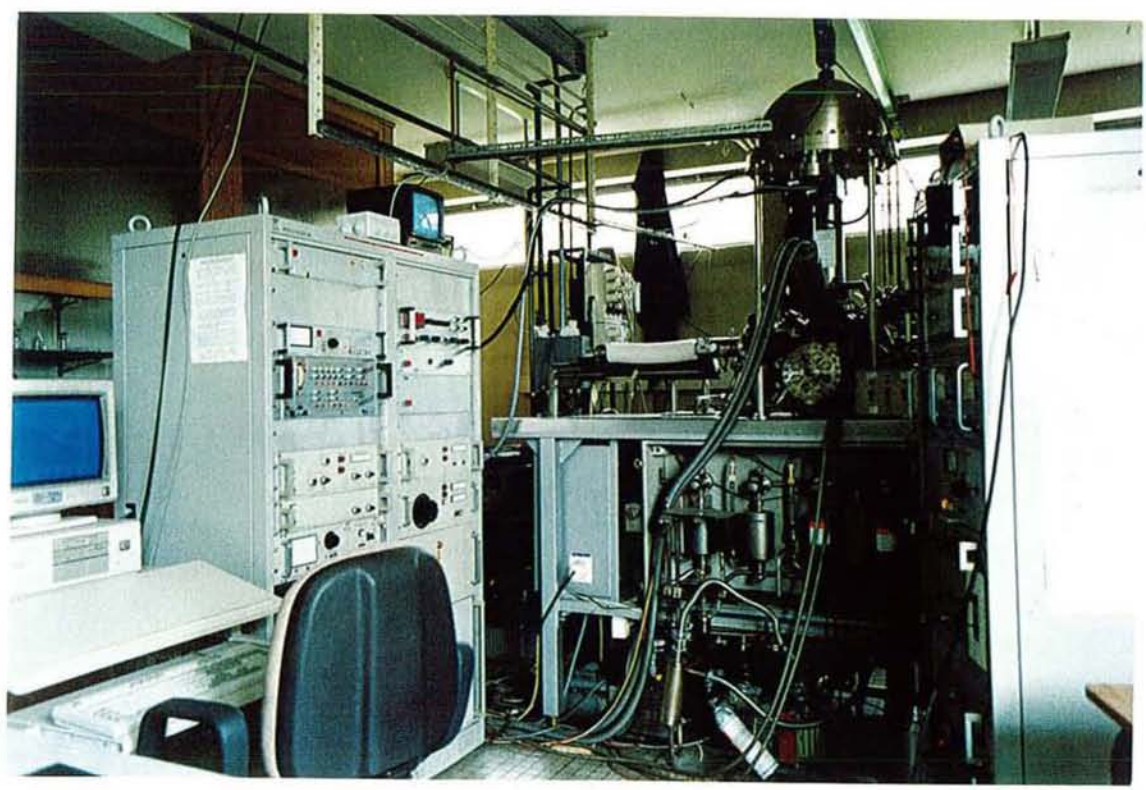


Figure III.1 : Schéma et photographie de l'appareil ESCA et des circuits gazeux nécessaires aux expositions sous HMDS à pression atmosphérique (Chap. V)

Les échantillons placés sur la barre de transfert sont chauffés par effet Joule jusqu'à 1200 K par passage d'un courant électrique. Ils sont constitués de rubans de platine décrits dans le paragraphe 2.2.2. Ce mode de chauffage provoque l'apparition d'un gradient de température le long de l'échantillon. La température est lue à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel qui s'appuie sur l'échantillon. La dilatation des échantillons pouvant provoquer des pertes de contacts entre les rubans de platine et le thermocouple, il est dans certains cas nécessaire de procéder à un étalonnage en température à l'aide d'un pyromètre infrarouge. Cet étalonnage nous permet de relier la température de l'échantillon à l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon.

La seconde enceinte appelée chambre de préparation sert dans le cadre de nos expériences de sas pour l'introduction des échantillons à l'aide de la barre de transfert et de chambre d'exposition dans le cas de manipulations risquant de polluer la chambre principale. Le spectromètre de masse, dont est équipée cette chambre, servira à analyser une partie des gaz sortant du micro réacteur lors des expériences d'empoisonnement par HMDS à pression atmosphérique en absence d'oxygène (voir chap. V).

La chambre principale est équipée de :

- Une source de rayon X pouvant fournir les radiations non monochromatisées Kα de l'aluminium (1486,6 eV, largeur de raie 0,85 eV) ou du magnésium (1253,6 eV, largeur de raie 0,7 eV) ;
- une lampe à décharge d'hélium pouvant fournir des photons d'énergie égale à 21,21 (raie He I) ou 40,812 eV (He II) ;
- un analyseur hémisphérique de type VSW HAC 5000 travaillant en multidétection permettant de collecter les photoélectrons à la normale de l'échantillon. Des fentes de différentes tailles et formes peuvent être positionnées devant l'analyseur de façon à modifier la taille de la zone analysée ;
- un spectromètre de masse pour le contrôle de l'atmosphère résiduelle et des gaz éventuellement introduits de type quadripolaire Riber QMM 17 avec une résolution en masse de $\Delta M/M = 300$ à 10 % de la vallée entre les pics ;
- un canon à ions Ar^+ pour le décapage par bombardement ionique des échantillons. L'énergie des ions utilisés dans cette étude est de 3 keV ;
- une caméra placée dans l'alignement de l'analyseur permet la mise en position précise des échantillons pour les analyses.

Divers équipements, avec en particulier un dispositif d'évaporation pour métaux, un microcanon Auger et un diffracteur d'électrons lents, sont présents sur l'appareil mais ne sont pas utilisés lors de cette étude.

Le spectromètre XPS est calibré à l'aide du pic $3d_{5/2}$ de l'argent pris à une énergie de 368,2 eV. La chambre de préparation est aussi équipée d'un spectromètre de masse. L'acquisition des spectres XPS et UPS est pilotée par un ordinateur de type PC 386.

Aux deux enceintes fonctionnant sous ultravide s'ajoute un microréacteur catalytique monté le long de la barre de transfert permettant des manipulations à pression

atmosphérique et des transferts dans la chambre d'analyse sans passage sous atmosphère ambiante. Ce réacteur, d'un volume de 10 cm^3, n'est pas de type parfaitement agité.

2.2 Procédures expérimentales

2.2.1 Saisie et dépouillement des spectres XPS et UPS

Les spectres sont collectés dans des modes ΔE = constante dont les résolutions expérimentales totales sont respectivement de 1,0 eV ou 2,0 eV pour la spectroscopie XPS et 0,3 eV pour la spectroscopie UPS. Le mode XPS dont la résolution est de 2,0 eV est utilisé pour les spectres complets qui s'étendent sur une gamme d'énergie de 1200 eV, l'autre mode est utilisé pour les spectres de détails qui s'étendent sur une gamme d'énergie allant de 10 à 100 eV selon les cas. La zone analysée est d'environ 5 mm x 3 mm.

Les spectres de détails des pics 4f du platine, 1s du carbone et 1s de l'oxygène sont utilisés pour suivre les quantités de ces éléments en surface car ils correspondent aux pics les plus intenses de chacun des éléments. Quand des dépôts de HMDS sont effectués sur platine, le pic Si 2s est utilisé pour déterminer la quantité et la forme chimique du silicium présent en surface. Le pic Si 2p ne peut être utilisé car il coïncide avec des pics satellites des pics Pt 4f et les contributions du platine et du silicium sont difficiles à résoudre.

Un traitement informatique permet de lisser chaque pic puis de tracer une ligne de base ce qui permet de déterminer son aire et sa position en énergie. Dans la majorité des cas, l'incertitude sur la détermination de l'aire des pics est inférieure à ± 15 % mais peut atteindre 50 % dans le cas de pics peu intenses ou quand la ligne de base est difficile à déterminer. Si des pics sont trop proches pour être totalement résolus, nous procédons à un traitement permettant une décomposition du spectre en différentes contributions correspondant à chacun des pics. Les conditions de ces décompositions seront précisées à chaque utilisation.

Les spectres UPS sont lissés et dans certains cas la contribution du substrat de platine est retirée pour mettre en valeur les pics de l'adsorbat.

2.2.2 Préparation des échantillons

Cet appareil est utilisé pour étudier les mécanismes d'adsorption de HMDS sur platine à diverses températures. Deux types d'échantillons de platine sont utilisés, un monocristal (110) et des films minces. Les films minces sont soit des films de platine de 30 microns d'épaisseur (Goodfellow, pureté 99,99 %), soit des films fabriqués par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de verre recouvert de chrome. Le substrat de verre est retiré à l'aide d'une attaque avec de l'acide fluorhydrique, le chrome à l'aide de 'Cr - etch', substance à base de sels de cérium attaquant le chrome. Ces films minces (6,0 - 9,4 µm d'épaisseurs) sont des témoins d'évaporations pour la fabrication d'éléments de mesure pour des microcapteurs de méthane (5). Initialement ces échantillons possèdent des traces de cérium et chrome en surface, qui n'apparaissent plus après un bombardement ionique de quelques dizaines de minutes. Tous les films utilisés sont adaptés à la géométrie de la barre de transfert de l'appareil, leur taille est de 1 cm x 1 cm. La face (110) du platine est

instable, elle se reconstruit spontanément par chauffage en Pt (110) (1x2). Cette surface monocristalline sera utilisée pour certaines manipulations.

Avant chaque expérience, un nettoyage de l'échantillon est effectué à l'aide de cycles de chauffage à 873 K en présence d'oxygène (2.10^{-6} torr) et décapage par bombardement ionique (ions argon de 3 keV). La propreté de la surface est suivie par XPS. Les spectres XPS obtenus sur le monocristal de platine propre sont rassemblés dans les figure III.2 pour le spectre complet et III.2.a - c pour les spectres de détails de carbone, oxygène et platine. Le platine est considéré propre quand on ne détecte plus que son signal et des traces de carbone qu'il est très difficile d'éliminer totalement.

Le spectre UPS correspondant à cette surface de platine propre est présenté sur la figure III.3.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

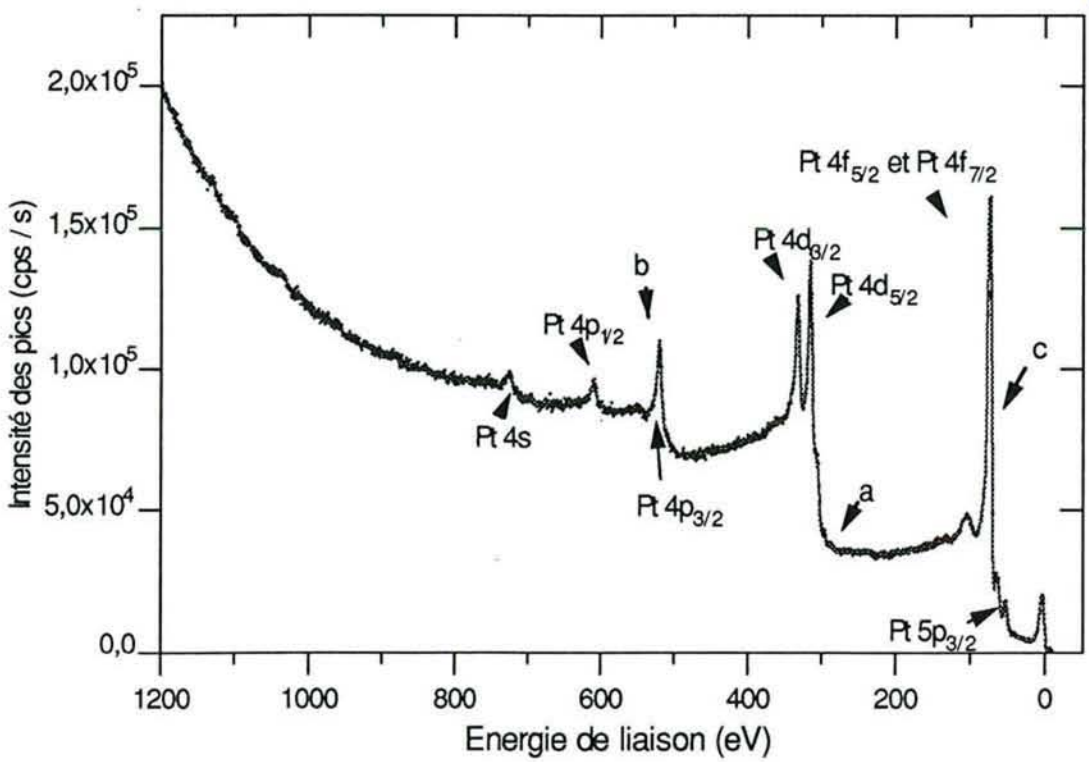


Figure III.2 : Spectre complet (source Al Kα) d'un film de platine pur propre

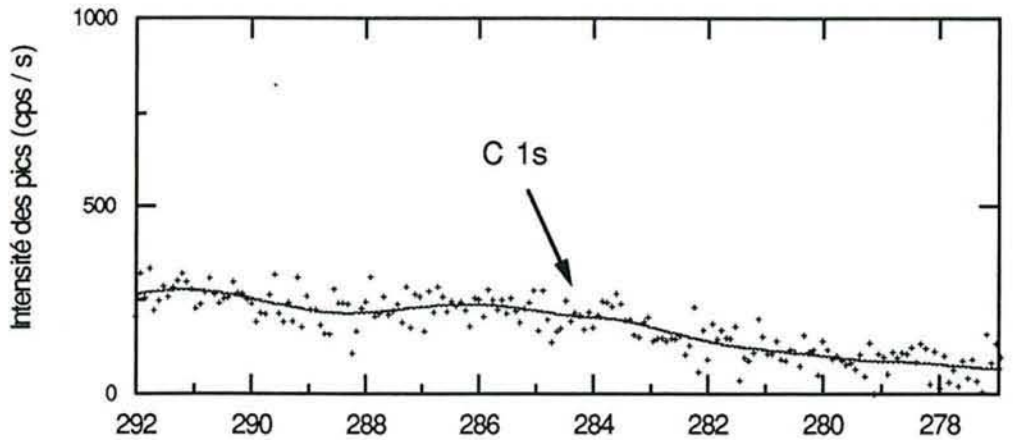


Figure III.2.a : Spectre de détails - Niveau résiduel de carbone (C 1s) sur film de platine pur

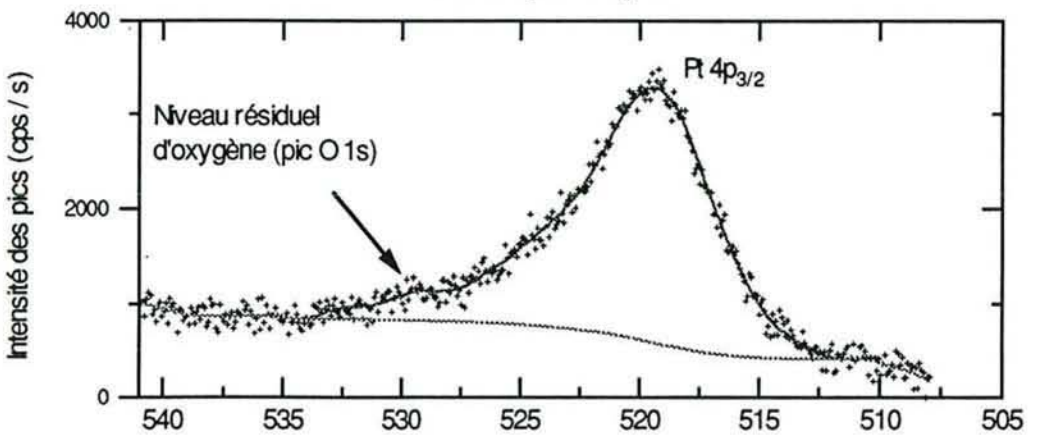


Figure III.2.b : Spectre de détails - Pics Pt $4p_{3/2}$ et résiduel d'oxygène (O 1s) sur film de platine pur

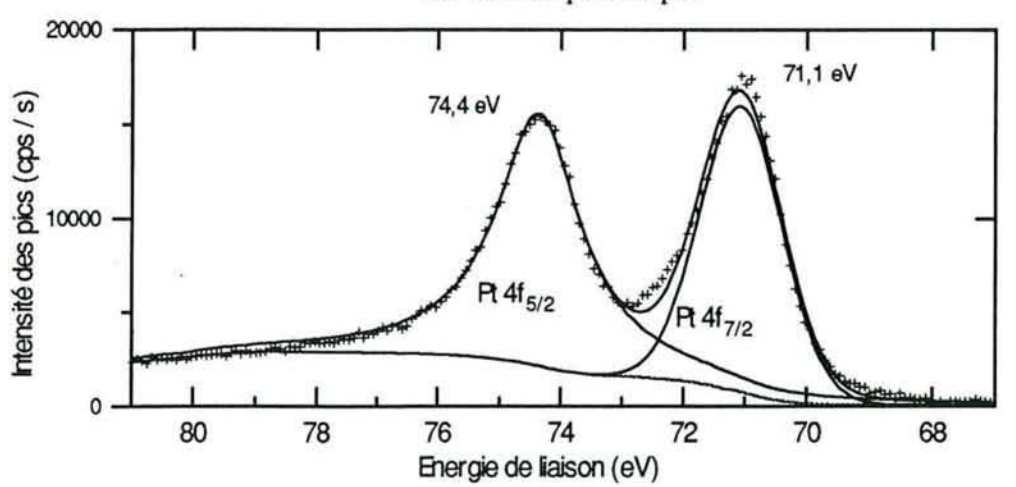


Figure III.2.c : Spectre de détail 4f du platine et décomposition en pics $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$

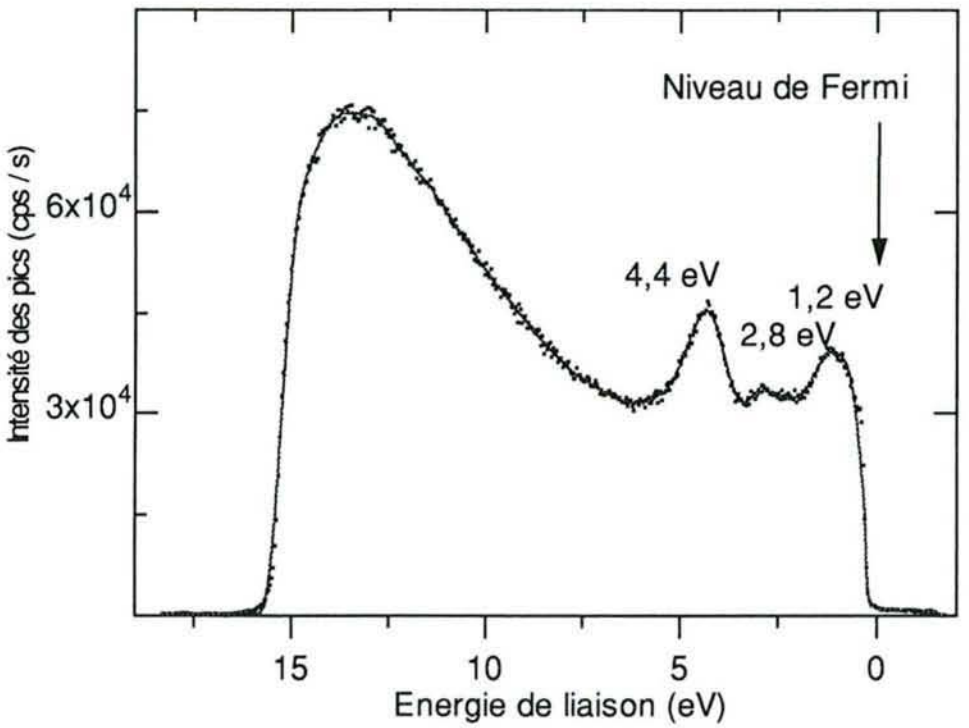


Figure III.3 : Spectre UPS (source He I) de Pt (110) propre à 100 K

Les trois structures correspondant à la bande de valence du platine sont visibles (autour de 1,2, 2,8 et 4,4 eV).

2.2.3 Expositions à HMDS

L'hexaméthyldisiloxane utilisé pour ces expériences est conservé dans une réserve de gaz reliée aux différentes enceintes à vide. Le HMDS est fourni par la société Aldrich - Chimie. Sa pureté sous forme liquide est de 99,5 %. Le HMDS est purifié avant introduction dans la réserve de gaz par plusieurs cycles de condensation à 100 K et pompage sous vide.

Les expositions de l'échantillon à HMDS sont pratiquées en introduisant le gaz dans l'enceinte où se trouve le platine à une pression et pendant un temps contrôlé puis en coupant l'admission de HMDS qui est rapidement pompé hors de l'appareil. Les analyses XPS ou UPS sont ensuite pratiquées pour étudier les dépôts sur le platine. Les expositions sont exprimées en Langmuir, un Langmuir correspondant à une exposition de 1 seconde sous 10^{-6} mbar.

Les expositions à pression atmosphérique du chapitre V sont effectuées dans le microréacteur en utilisant un mélange d'azote pur (99,99 %) bullant dans une réserve de HMDS liquide maintenue à 274 ± 1 K. Ceci permet de saturer l'azote avec 1,2 ± 0,1 % de HMDS soit 5,05 mole HMDS/cm^3 TPN gaz. Avant chaque manipulation, le microréacteur

est purgé à l'aide d'azote. Après chaque exposition, l'échantillon est transféré dans la chambre principale pour y être analysé.

2.2.4 Calcul de l'épaisseur des dépôts et de leur stoechiométrie

Les spectres XPS nous permettent d'obtenir des renseignements sur l'épaisseur et la stoechiométrie des dépôts. Considérons que I° et I représentent respectivement l'intensité des pics 4 f du platine propre et recouvert d'un dépôt d'épaisseur d. En prenant comme hypothèses que ce dépôt est homogène, sans gradient de concentration et que l'interface platine - dépôt est abrupte, la formule [5] du chapitre II.2.4 nous permet d'écrire pour une détection à la normale de l'échantillon :

$$\frac{I}{I^0} = \frac{\int_d^\infty e^{-z/\lambda} dz}{\int_0^\infty e^{-z/\lambda} dz} \qquad [1]$$

Avec λ égal au libre parcours moyen des électrons 4f du platine dans le solide et z la distance à la surface de l'échantillon. Le rapport I/I° est égal au rapport de l'aire des pics considérés. Nous avons donc l'épaisseur d du dépôt qui est égale à :

$$d = -\lambda \times \mathrm{Log}\left(\frac{I}{I^0}\right) \qquad [2]$$

La formule [5] du paragraphe II.2.4 relie l'intensité des pics XPS au nombre d'atomes présents dans la zone analysée, il est donc possible de calculer la stoechoimétrie des dépôts.

3. Appareil dédié aux expériences de désorption thermique

3.1 Description de l'appareil

L'appareil utilisé pour les manipulations de désorption thermique est, dans son principe, semblable au montage ESCA (2). Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure III.4. Il ne comporte qu'une chambre d'analyse sur laquelle sont montés les appareils suivant :

- un canon à ions Ar^+ (1 keV) ;
- un spectromètre d'électron de type CMA (Cylindrical Mirror Analyser) pour les mesures UPS et Auger ;
- un spectromètre de masse type QMM 17 en vision directe qui est utilisé pour enregistrer les spectres de désorption thermique. Un dispositif de commutation des pics permet de suivre simultanément de 3 à 5 masses différentes ;

- une lampe à décharge He I non polarisée (21,21 eV).

Un diffracteur d'électrons lents et un canon à électrons pour les expériences Auger complètent cet appareil mais ne sont pas utilisés pour l'étude.

Un monocristal de platine (111) de 0,5 cm de diamètre est placé à l'intérieur de l'enceinte sur un manipulateur à quatre degrés de liberté (x, y, z et rotation autour de l'axe vertical) permettant de le positionner devant le CMA ou le spectromètre de masse. Il peut être refroidi jusqu'à 100 K par circulation d'azote liquide dans le manipulateur et chauffé jusqu'à 1100 K par bombardement électronique. La température est suivie à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel soudé sur l'échantillon.

Des réserves de gaz (oxygène, argon, HMDS) permettent d'introduire à volonté des gaz dans l'appareil par l'intermédiaire d'une vanne fuite communiquant avec l'enceinte grâce à un tube de faible diamètre intérieur (diffuseur). Le diffuseur produit une forte densité de chocs au niveau de l'échantillon sans provoquer une augmentation considérable de la pression isotrope dans l'ensemble de l'appareil. La pureté des gaz est vérifiée régulièrement par spectrométrie de masse.

3.2 Procédures expérimentales

Les procédures expérimentales sont proches de celles utilisées sur l'appareil précédent. Le nettoyage de l'échantillon est effectué par des cycles de chauffage à 973 K sous oxygène, de bombardements ioniques (2.10^{-5} torr d'argon, énergie des ions 1 keV) et de chauffages à 1000 K sous vide. Le contrôle de la surface est effectué par UPS. Des spectres UPS typique de platine propre à 110 et 300 K sont représentés sur la figure III.5. Les spectres UPS sont de formes différentes de ceux obtenus avec l'appareil ESCA, car les analyseurs employés sont de types différents et fonctionnent l'un dans un mode ΔE = constante (appareil ESCA) et l'autre dans un mode $\Delta E / E$ = constante. On retrouve sur la figure III.5 les trois structures caractéristiques de la bande de valence du platine (111).

Le HMDS est purifié après introduction dans le dispositif par distillation et pompage sur le HMDS liquide avec une pompe turbomoléculaire pendant 1 mn environ. Une partie de la pression de vapeur du liquide ainsi distillé peut être à volonté introduite dans l'appareil. Les expositions sont effectuées soit en utilisant une pression isotrope de HMDS introduite dans l'enceinte, soit en plaçant l'échantillon devant le diffuseur. Les expositions utilisant le diffuseur sont difficilement quantifiables et très rapides et ne seront utilisées que dans certains cas précis ne nécessitant pas une grande précision sur les quantités déposées.

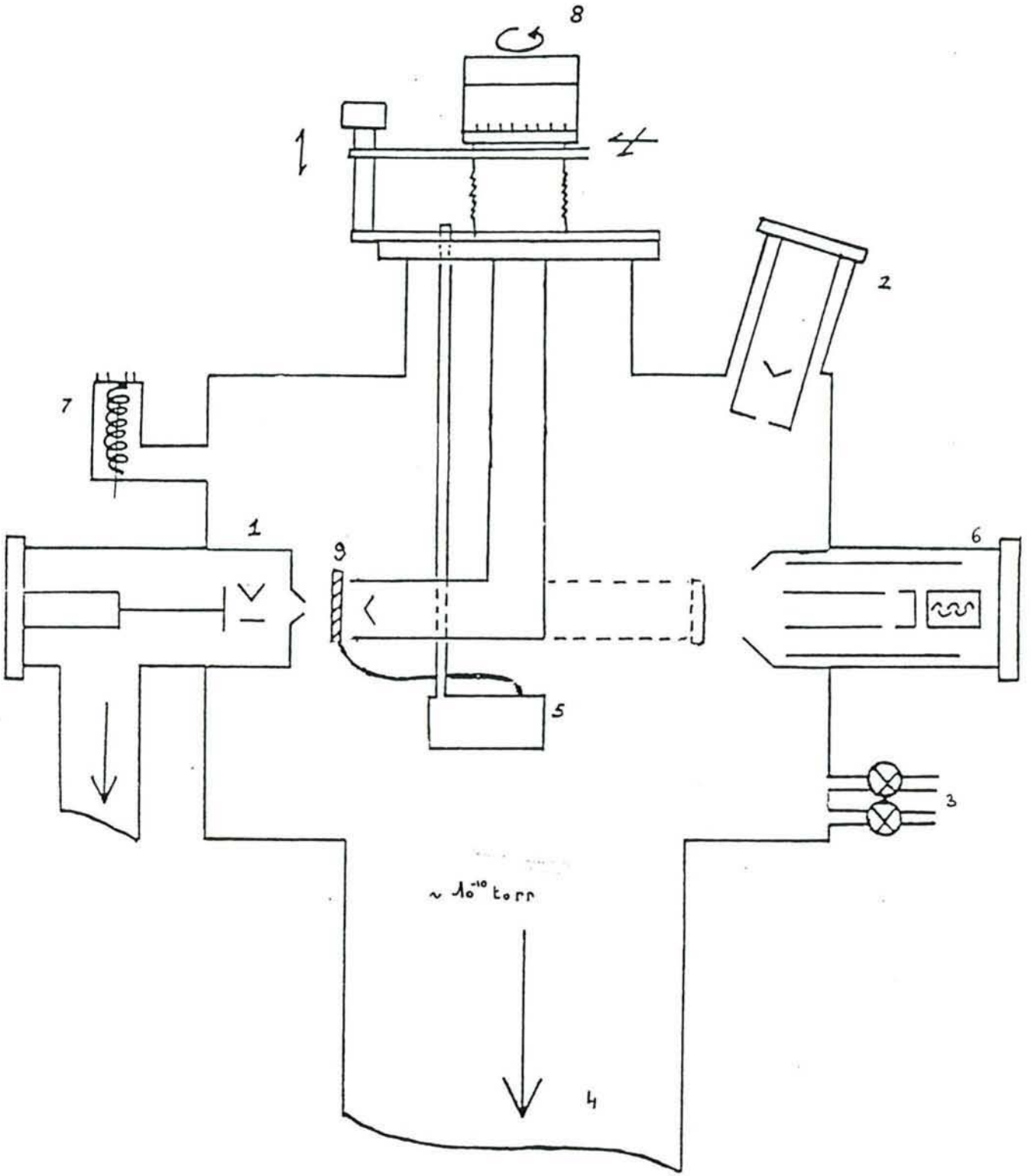


Figure III.4 : Schéma de l'appareil utilisé pour les expériences de TDS et UPS

1 - Spectromètre de masse
2 -Canon à électrons pour analyse Auger
3 - Vannes d'introduction des gaz (HMDS et oxygène)
4 - Groupe de pompage (Pompes à diffusion d'huile + piège à azote liquide)
5 - Bloc de refroidissement de l'échantillon
6 - Analyseur à miroir cylindrique (CMA)
7 - Jauge de pression à ionisation
8 - Manipulateur
9 - Echantillon (Pt (111))

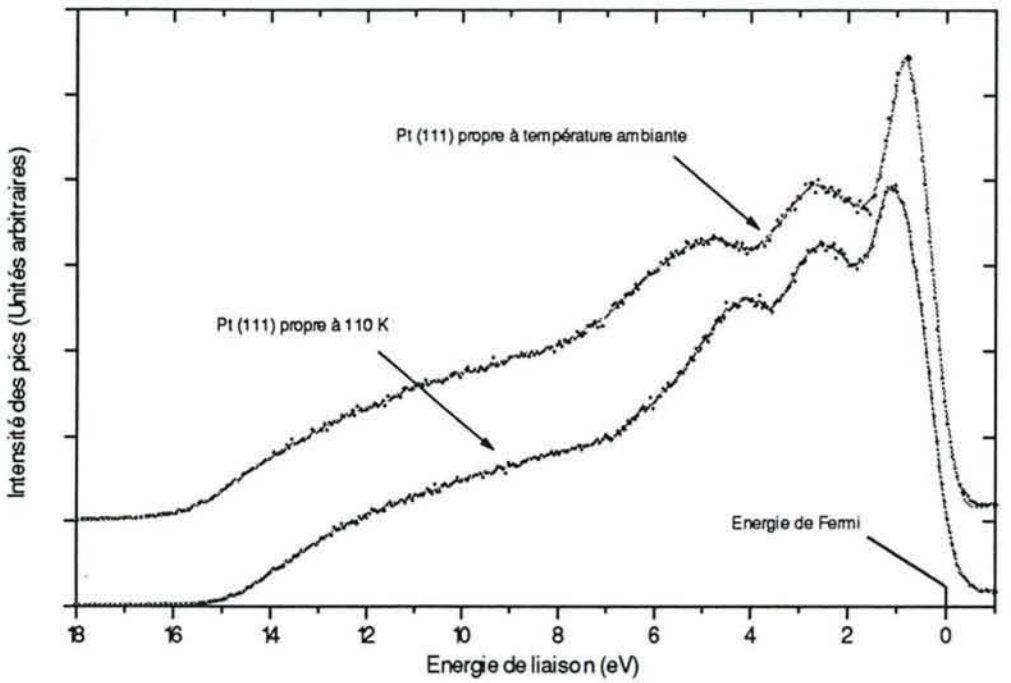


Figure III.5 : Spectres UPS (He I) d'un monocristal de platine (111) à température ambiante et à 110 K

Pour les expériences de TDS, le réglage des masses échantillonnées par le spectromètre de masse est effectué préalablement à chaque expérience en se servant des raies les plus intenses du HMDS et de produits de réaction éventuels. La précision sur l'intensité relative des spectres de désorption thermique est de l'ordre de ± 10 %.

4. Montage expérimental dédié à l'étude de la vitesse de réaction

4.1 Appareillage

4.1.1 Description du montage

Ce montage est employé pour évaluer la vitesse d'oxydation catalytique du méthane sur platine en fonction de la température du catalyseur et pour pratiquer des expositions contrôlées à HMDS.

Deux variantes du mode de chauffage de l'échantillon ont été employées : soit par un four isotherme, soit par induction. La partie commune aux montages est représentée sur la figure III.6.a. Le circuit des gaz est constitué d'une partie circuit d'empoisonnement (partie A sur la figure III.6.a) et d'une partie dédiée aux tests catalytiques (B). Les gaz sont dirigés vers un réacteur en quartz (C) dans lequel est disposé le catalyseur.

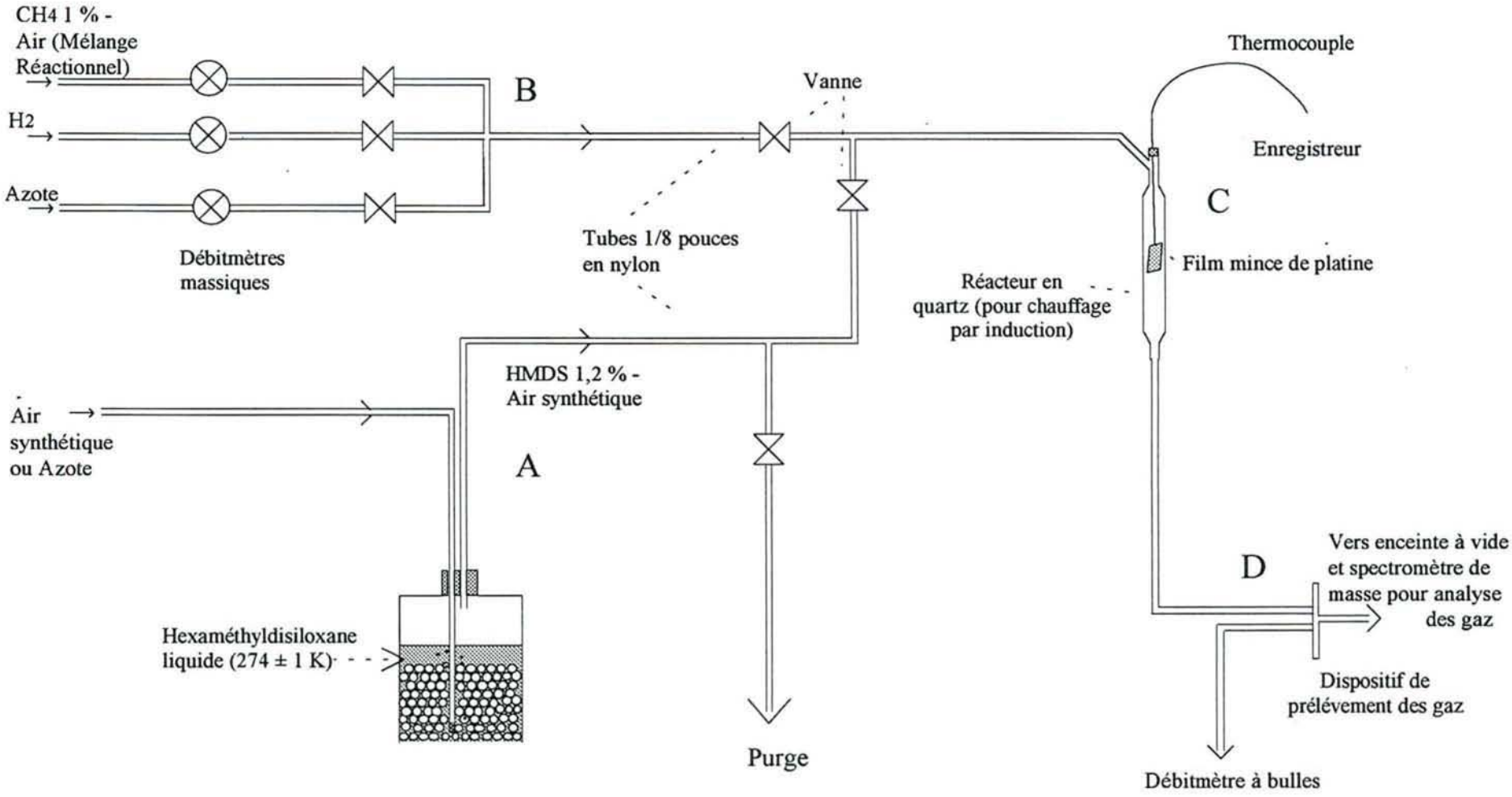


Figure III.6.a : Schéma du dispositif de test de l'activité catalytique de films minces de platine

Un dispositif (D), schématisé sur la figure III.6.b, permet de prélever une faible quantité de gaz à la sortie du réacteur pour l'analyser en continu par spectrométrie de masse (Spectromètre quadripolaire de type Riber QMM 17). Le dispositif de prélèvement et de passage de la pression atmosphérique à l'enceinte à vide (quelques 10^{-8} torr) où se trouve le spectromètre de masse, est constitué d'un trou en paroi mince de 100 µm de diamètre et d'une vanne fuite. La constante de temps de ce dispositif est de 12 ± 1 s.

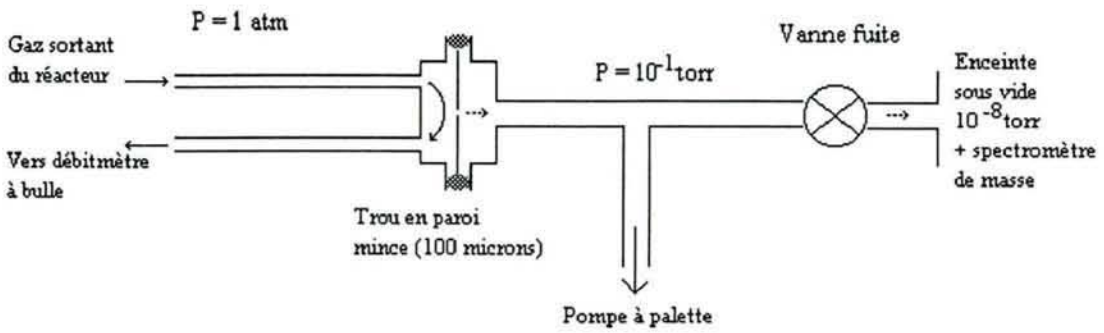


Figure III.6.b : Dispositif de prélèvement des gaz pour les analyses par spectrométrie de masse

Les débits des gaz sont contrôlés, au départ du montage, par des débitmètres massiques et, à la sortie du réacteur, par un débitmètre à bulle qui permet d'obtenir des mesures avec une précision de ± 0,6 cm^3/mn dans le cas d'un débit de 30 cm^3/mn. Le temps de réponse de l'ensemble du dispositif est de l'ordre de 1 minute 30 secondes.

a) Première variante de ce montage

Ce montage sera utilisé dans certains tests utilisant des rubans de platine (chapitre VI) et dans le cas de catalyseurs en poudre (Pt/Al_2O_3). Le réacteur et le dispositif de chauffage sont schématisés sur la figure III.6.c.

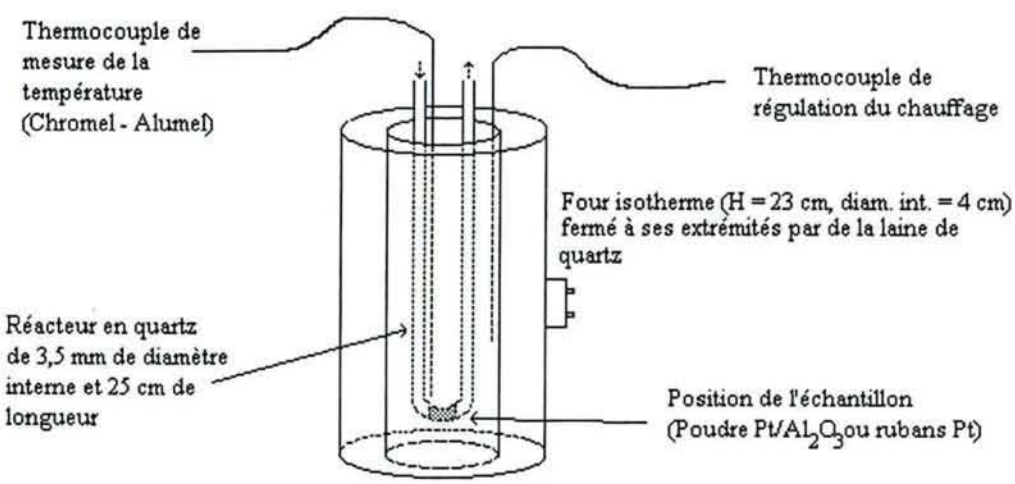


Figure III.6.c : Dispositif de chauffage isotherme du réacteur et de l'échantillon de la première variante du montage catalytique

Les échantillons sont introduits dans un tube en quartz (réacteur) en forme de U de type piston quasi - parfait. A l'extérieur de ce tube, mais le plus près possible de l'échantillon, on fixe un thermocouple chromel-alumel (Thermocoax TK1/10/25). L'ensemble est placé dans un four permettant un chauffage isotherme entre 20 et 850 °C. La température à l'intérieur de ce four est uniforme sur une longueur de l'ordre de 10 cm. L'alimentation électrique est pilotée par une régulation de type P.I.D., le contrôle de la température se faisant par un deuxième thermocouple indépendant de celui de mesure de la température du catalyseur. Dans les plus mauvaises conditions, la température est régulée à ± 5 °C. Après installation du réacteur, les deux extrémités du four sont fermées par des bouchons de laine de quartz qui permettent d'éviter les courants de convection. Le réacteur est relié d'une manière étanche au circuit gazeux.

Nous avons vérifié, en introduisant un thermocouple à l'intérieur du réacteur que les gaz circulant dans celui-ci, pour des débits compris entre 0 et 60 cm^3/mn, arrivent à l'emplacement du catalyseur avec une température proche (± 5 °C) de celle du four.

b) Seconde variante de ce montage.

Ce montage sera utilisé pour les expériences d'empoisonnement par HMDS de rubans de platine. Un four à induction permet de ne chauffer que le catalyseur. Le mélange réactionnel est à température ambiante et ne s'échauffe qu'au voisinage du catalyseur, ce qui nous rapproche des conditions réelles d'utilisations des capteurs-gaz. Ce dernier point peut être avantageux dans certains cas comme nous le verrons dans le chapitre VI. Le dispositif est schématisé sur la figure III.6.d.

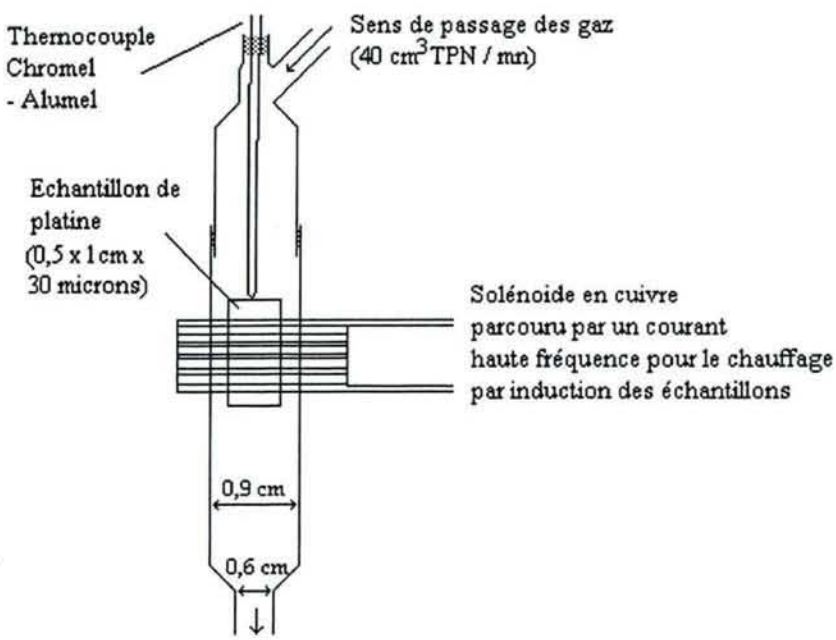


Figure III.6.d : Dispositif de chauffage par induction et position du catalyseur

Un thermocouple Chromel-Alumel soudé sur l'échantillon permet d'en suivre la température et de le maintenir au centre du réacteur. La mise en place de ce dispositif est difficile et la position des catalyseurs dans le réacteur n'est pas totalement reproductible. Un champ d'induction créé par un solénoïde en cuivre parcouru par un courant haute fréquence et entourant le réacteur assure le chauffage du catalyseur. Les courants de Foucault créés sur le platine provoquent un échauffement permettant d'atteindre des températures de 30 à 1100 °C. Ce mode de chauffage perturbant les valeurs transmises par le thermocouple, nous avons été contraints de procéder à son étalonnage à l'aide d'un pyromètre infrarouge. La précision sur la lecture de la température n'est, de cette façon, pas meilleure que ± 10 °C.

Les échantillons de platine sont rectangulaires, leur position n'est donc pas symétrique par rapport au réacteur, qui est lui cylindrique. Ceci fait qu'une partie du méthane n'entre pas en contact avec le catalyseur et ne peut jamais être oxydée par lui. Cette proportion varie de 1 à 3 % selon les échantillons.

Compte tenu du débit et du diamètre du réacteur, les gaz sont à hauteur du catalyseur pendant environ 1 seconde.

4.1.2 Gaz utilisés

Les expositions à HMDS sont pratiquées à l'aide d'un mélange gazeux constitué d'air synthétique bullant dans un réservoir de HMDS (99,5 % Aldrich) maintenu à 274 ± 1 K. Dans ces conditions, la pression de vapeur saturante de HMDS est de 9 torrs ce qui correspond à 1,2 ± 0,1 % de la phase gazeuse totale (P totale = 1 atmosphère). Le réservoir de HMDS est purgé pendant 45 minutes avant chaque manipulation. Des analyses par spectrométrie de masse sont effectuées régulièrement pour vérifier la teneur en HMDS du mélange.

Le mélange réactionnel pour les tests d'activité catalytique est constitué d'air synthétique additionné de 1 ± 0,02 % de méthane (Alphagaz). Les autres gaz utilisés sont d'une pureté supérieure ou égale à 99,99 %.

4.1.3 Echantillons

Les échantillons de platine employés nous sont fournis par la société Goodfellow. Ils se présentent sous la forme de rubans, d'une pureté de 99,99 %, dont les dimensions sont, après adaptation à la géométrie du montage, de 0,6 x 1,2 cm x 30 µm.

Les poudres d'alumine comportant 5 % de platine sont fournies par la société Aldrich. Leurs caractéristiques sont déterminées dans le paragraphe III.6. On évite l'entraînement de ces échantillons par le flux gazeux en ajoutant des bouchons de laine de quartz à l'intérieur du réacteur. Nous avons vérifié expérimentalement que ces bouchons de laine de quartz n'influent pas sur le résultat de nos expériences. Le lit du catalyseur occupe la totalité du diamètre du réacteur et les gaz doivent la traverser pour sortir du réacteur.

4.1.4 Remarques

L'utilisation de l'hexaméthyldisiloxane entraîne de nombreux problèmes de contamination du dispositif dont certains sont reportés ici.

Le passage de HMDS gazeux dans le dispositif provoque l'apparition de dépôts blancs sur la surface interne des tuyaux de Nylon constituant le circuit gazeux du montage. L'utilisation de tuyaux contenant ces dépôts siliconés provoque des désactivations lentes et irréversibles des catalyseurs situés en aval dans le dispositif. Nous avons donc été conduit à un montage dont les circuits gazeux sont fréquemment renouvelés et qui minimise les parties en matériau autre que l'acier inoxydable qui semble moins affecté par le phénomène. Les circuits d'empoisonnement et de test sont totalement distincts et branchés tour à tour sur le réacteur catalytique en fonction des besoins. Les empoisonnements sont pratiqués très rapidement avec des quantités importantes de HMDS pour réduire au minimum les temps d'exposition.

Une vapeur de couleur blanche est visible pendant les expositions à HMDS à des températures supérieures à 700 °C. Cette vapeur se dépose en partie sur le réacteur et sur le trou en paroi mince du dispositif de prélèvement de gaz ce qui a pour effet de le boucher immédiatement. Il nous est donc impossible de suivre la pression partielle de méthane dans le réacteur pendant les expositions à HMDS.

4.2 Conduite des expériences

Nous procédons aux tests d'activité catalytique en envoyant dans le réacteur le mélange réactionnel (air - 1 % CH_4) à un débit compris entre 5 et 80 cm^3/mn et en suivant, par spectrométrie de masse, l'évolution de la pression partielle de méthane en fonction de la température du catalyseur.

Dans le cas du dispositif employant un chauffage par induction, la procédure suivante est employée pour les expositions à HMDS :

- l'ensemble du dispositif est purgé par de l'azote ;
- le circuit d'empoisonnement est branché sur l'entrée du réacteur ;
- une quantité contrôlée de mélange HMDS - air est introduite dans les tuyaux à un débit de 5,0 cm^3 TPN/mn pendant un temps fonction de la quantité de HMDS désirée ;
- ce HMDS est ensuite "poussé" vers le catalyseur chaud à l'aide d'azote à un débit de 40 cm^3 TPN/mn. Ceci permet d'obtenir des temps d'exposition à HMDS faibles et contrôlés compris, dans nos expériences, entre 0,5 et 30 secondes.

Nous maintenons ensuite la température du platine pendant 1 minute. Le circuit de test catalytique est ensuite remis à sa place et l'activité catalytique est mesurée.

Dans le cas des poudres d'alumine comportant 5 % de platine, les doses de HMDS nécessaires à l'empoisonnement du catalyseur sont plus importantes et nous pouvons envoyer directement le mélange HMDS - air au débit désiré dans le réacteur.

5. Microsonde laser FTMS

La spectroscopie de masse à transformée de Fourier ("FTMS : Fourier Transform Mass Spectrometry") également appelée spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions et à transformée de Fourier (FT - ICR - MS) couplée à une microsonde laser est utilisée pour l'analyse en profondeur de certains échantillons de platine en complément des résultats obtenus par ESCA[1].

5.1 Description générale

Seuls les éléments de l'appareil utilisés pour nos analyses sont décrits ici. Un laser excimère est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon placé dans une enceinte à vide. Il est possible de faire varier l'irradiance jusqu'à 10^{10} W/cm^2. Le laser fonctionne en mode impulsionnel (durée de l'impulsion laser : 20 ns) et peut être focalisé sur une surface de 10 µm de diamètre. Les ions créés lors de l'interaction laser-matière sont analysés par FTMS ce qui permet de connaître la nature et, dans une certaine mesure, la spéciation des éléments présents en surface. La profondeur analysée est de l'ordre d'une centaine de nanomètres soit beaucoup plus que celle obtenue par ESCA qui est l'ordre de quelques nanomètres.

5.2 Le spectromètre FTMS

Lorsqu'un ion est soumis à un champ magnétique uniforme, il adopte une trajectoire circulaire perpendiculaire à la direction de ce champ magnétique. Le mouvement circulaire se fait avec une fréquence (fréquence cyclotronique naturelle) dépendant de la masse de l'ion (3). Dans cet appareil, le champ magnétique est créé par un aimant de 3 Teslas. Le mouvement cyclotronique des ions de même masse est rendu cohérent par un balayage très rapide en fréquence et est détecté grâce à leur confinement entre les deux plaques d'une capacité. Le mouvement des ions provoque l'apparition d'un courant alternatif qui est mesuré.

Dans la pratique, l'appareil est constitué de deux cellules identiques : Une cellule source où sont créés les ions (pression de 10^{-6} Torr) et une cellule d'analyse (10^{-9} Torr). Les ions séjournent quelques secondes dans la cellule source ce qui permet l'établissement d'équilibres chimiques et renforce la stabilité des ions créés (4).

La résolution obtenue avec ce dispositif est très élevée : m/Δm de l'ordre de 50000 pour un impact laser, ce qui permet de différencier des fragments de masses très voisines. Ce spectromètre peut indifféremment détecter les ions positifs et négatifs mais la quantification est, par contre, délicate.

---

[1] Les manipulations sont effectuées dans le laboratoire de spectroscopie de masse et chimie laser (LSMCL) de l'Université de Metz qui possède la seule microsonde laser FTMS en France.

6. Volumétrie - Caractérisation des échantillons de platine dispersé sur alumine

Des échantillons constitués de platine dispersé sur une poudre d'alumine sont utilisés à plusieurs reprises dans les expériences constituant ce mémoire (chapitres V et VI). Ces poudres sont mal caractérisées, les seules informations fournies par le fabricant (Aldrich Chimie) sont la teneur en platine (5 % massique) et la surface totale mesurée par BET à l'azote (plus de 250 m^2/g). Nous avons procédé à différentes expériences pour préciser ces caractéristiques. Ces tests sont effectués dans un appareil de volumétrie classique (6, 7). Les échantillons sont systématiquement dégazés sous un vide de 10^{-5} torr à température ambiante pendant 12 heures puis à 573 K pendant 3 h avant chaque manipulation. La pesée de la poudre avant et après dégazage permet de conclure qu'une quantité d'eau représentant 13 ± 1 % de la masse initiale a été ainsi évacuée. Cette quantité d'eau éliminée est similaire pour tous les échantillons ayant séjourné plus de quelques heures à l'air libre. En chauffant au-dessus de 650 K, il est possible de retirer à nouveau de l'eau de l'échantillon. Cette eau est probablement un constituant de la poudre et non plus un simple adsorbat. Nous nous sommes limités à des dégazages à 573 K pour éviter le frittage éventuel de la poudre.

La vérification de la surface totale est effectuée en traçant l'isotherme d'adsorption du krypton sur l'échantillon refroidi à 77 K. Le krypton (Air Liquide 99,95 %) est purifié avant manipulation par des cycles de condensation à 77 K et pompage. La figure III.7 reporte l'isotherme d'adsorption obtenue pour deux manipulations similaires.

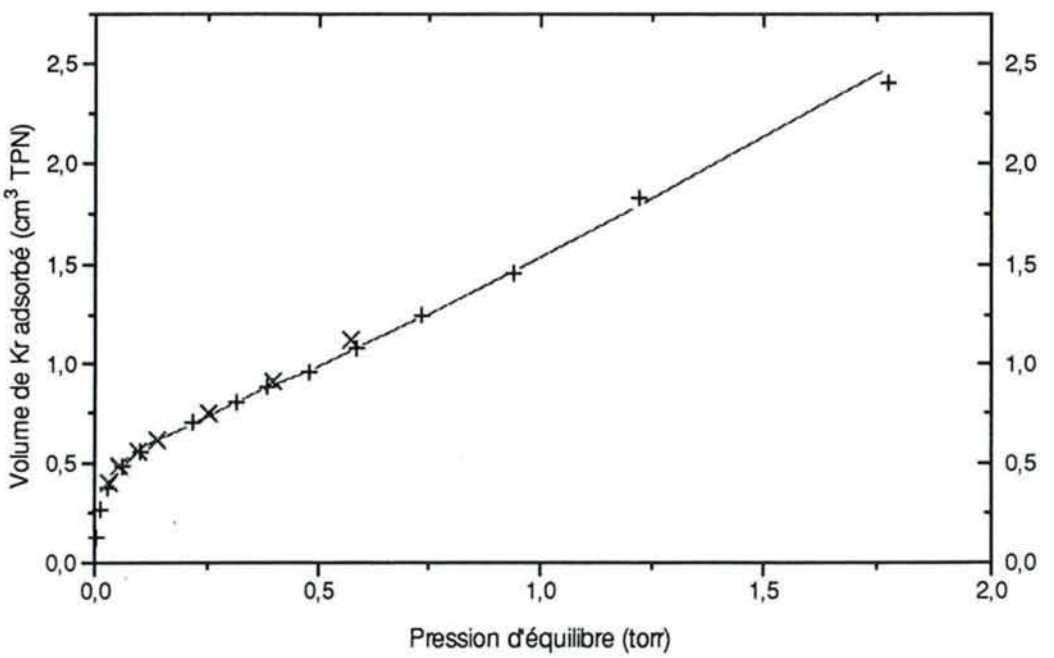


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du Kr sur Pt / Al_2O_3 (0,0377 g) à 77 K

L'isotherme obtenue est de type II selon la classification de Brunauer et col. (8), ce qui indique une adsorption en multicouches du krypton. En considérant une section d'encombrement du Krypton de 14,7 $Å^2$ sur la surface, nous pouvons calculer l'aire totale de l'échantillon en effectuant la transformée BET (9) des résultats de la figure III.7. Ceci conduit à une aire de 81 ± 1 m^2/g de poudre non dégazée. Cette valeur est nettement inférieure à celle fournie par le fabricant (250 m^2/g).

La détermination de la surface de platine accessible est effectuée par adsorption d'hydrogène (pureté 99,9995 %) à température ambiante. Les hypothèses utilisées sont :

- un atome d'hydrogène s'adsorbe sur un atome de platine ;
- l'hydrogène s'adsorbe uniquement sur le platine et pas sur l'alumine.

Pour cette expérience, nous mettons en présence 10 torrs d'hydrogène et quelques milligrammes de poudre d'alumine platinée. La vitesse de l'adsorption est augmentée par le chauffage initial de l'échantillon à 573 K. Après refroidissement et attente à température ambiante pendant 12 heures, nous mesurons la pression d'hydrogène et nous en déduisons la quantité d'hydrogène adsorbée et ainsi la surface de platine. Cette mesure nous donne une surface de 8,0 ± 0,3 m^2/g de poudre non dégazée. Cette valeur est indicative d'une grande dispersion du platine sur la poudre d'alumine car le maximum théorique de la surface est de 11 m^2/g (avec tous les atomes de platine en surface).

Références bibliographiques

1. A. Jnioui, M. Eddouasse, A. Amariglio, J.J. Ehrhardt, M. Alnot, J. Lambert et H. Amariglio, J. Catal., 106 (1987) 144-165.

2. M. Alnot, B. Weber, J.J. Ehrhardt et A. Cassuto, Appl. Surface Sci., 2 (1979) 578-613.

3. B. Asamoto, Spectroscopy (Eugene, Oreg.), 3 (1988) 38-40, 42-46.

4. G. Krier, M. Pelletier, J.F. Muller, S. Lazare, V. Granier, P. Lutgen, Microbeam Anal., 24 (1989) 347-349.

5. C. Vauchier, D. Charlot, G. Delapierre et A. Accorsi, Proc. 3rd Int. Meet. Chemical Sensors, Cleveland, OH, USA, Sept. 24 - 26, 1990, p. 50 - 54.

6. A. Thomy, X. Duval; J. Chim. Phys., 66 (1969) 1966.

7. S. Rokotosafy, Thèse Université de Nancy I (1993).

8. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming et E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723.

9. S. Brunauer et E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

Chapitre IV.

Mécanismes de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine

Plan du chapitre IV

1. Introduction 62

2. Etude UPS, XPS et TDS de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine sous basse pression 62

2.1 Introduction 62

2.2 Calculs des énergies orbitalaires de HMDS 62

2.3 Adsorption de HMDS sur platine à 100 K 63
2.3.1 Etude par photoémission 65
2.3.2 Etude par spectroscopie XPS 67

2.4 Evolution des dépôts avec la température 67
2.4.1 Etude par photoémission 70
2.4.2 Etude par spectroscopie XPS 70
2.4.3 Etude par spectroscopie de désorption thermique 76
2.4.4 Discussion 82

2.5 Dépôts directs à différentes températures 83
2.5.1 Etude par spectroscopie XPS 83
2.5.2 Discussion 86

3. Conclusions 88

Références bibliographiques 90

1. Introduction

La première étape de cette étude consiste à déterminer les mécanismes de l'adsorption de HMDS sur platine. Pour cela nous allons étudier les interactions entre le platine et le HMDS sous basse pression dans une large gamme de température. Les manipulations sous basse pression permettent, entre autres avantages, de simplifier l'étude. L'adsorption peut être effectuée avec une atmosphère constituée de HMDS pur, ce qui est difficile à pression atmosphérique. De plus, certains phénomènes inhérents aux pressions élevées telles l'existence de couches gazeuses limites autour du catalyseur sont supprimés sous vide. Le travail sous basse pression permet de mettre en oeuvre des méthodes d'analyses de surface telles les spectroscopies de photoélectrons X et UV ou de désorption thermique programmée (TDS) qui seront utilisés dans l'étude. Ceci constitue donc un premier pas dans la compréhension des mécanismes d'adsorption du HMDS sur le platine qui sera complété dans le chapitre suivant par des expériences effectuées à pression atmosphériques.

Les dispositifs et les procédures expérimentales utilisés sont décrits dans le chapitre III de ce mémoire. Pour plus de clarté nous les rappellerons succinctement avant l'exposé des résultats obtenus.

2. Etude UPS, XPS et TDS de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine sous basse pression

2.1 Introduction

Nous avons mené plusieurs séries d'expériences. L'évolution de dépôts effectués à basse température (100 K) est suivie par XPS, UPS et TDS. L'exposition initiale à 100 K permet de déposer des quantités importantes de HMDS sur le platine et d'étudier l'évolution des espèces chimiques en surface du platine avec la température. Ces expériences sont complétées par des dépôts directs à différentes températures et expositions qui sont suivis par XPS. La phase gazeuse est suivie pendant les recuits par désorption thermique programmée.

2.2 Calculs des énergies orbitalaires de HMDS

L'interprétation fine des spectres UPS nécessite de connaître les énergies des orbitales de valence de HMDS. A notre connaissance il n'a pas encore été publié, à ce jour, de calculs de ce type ou de spectres UPS de HMDS gazeux pouvant nous servir de référence. Ainsi, des calculs de type Hartree-Fock semi-empiriques utilisant les méthodes AM1 (26) et PM3 (27) pour rechercher la géométrie d'équilibre et l'énergie des orbitales de HMDS[1] ont été effectués. L'angle Si - O - Si est de l'ordre de 123° (PM3) ou 170° (AM1) selon le mode de calcul employé. Pour mémoire, il est en moyenne de 140 ° dans les chaînes de type PDMS (Voir en annexe). Les niveaux d'énergies des orbitales sont

[1] Les calculs sont effectués par Mr M. Ruiz-Lopez ; Laboratoire Chimie Théorique Faculté des Sciences de Nancy 1.

sensiblement différents selon le type de calcul pratiqué. Toutefois la conformation la plus stable déterminée après une optimisation de la géométrie est toujours celle doublement éclipsée. La figure IV.1 reporte les géométries d'équilibres de HMDS déterminées à l'aide des différents types d'optimisations utilisées :

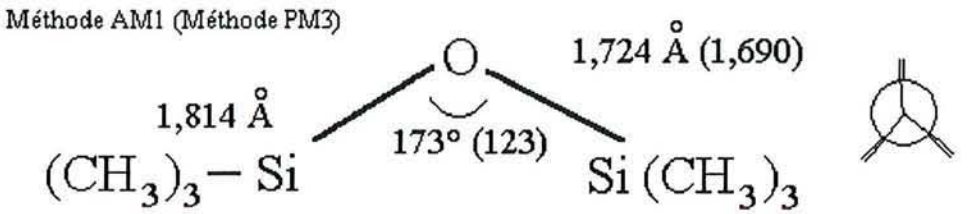


Figure IV.1 : Géométries d'équilibres de HMDS après optimisation - Représentation de Newmann de la molécule selon l'axe Si - Si

Ces conformations d'équilibres nous permettent d'estimer la taille totale approximative de la molécule de HMDS. Selon la géométrie obtenue après optimisation PM3, la molécule possède une longueur à l'équilibre de 8,8 ± 0,1 Å et une largeur de 3,1 ± 0,1 Å. Un calcul similaire a été effectué par Bock et col. (20) à l'aide d'un calcul CNDO/2 (21) et Hückel étendu (22) pour la conformation d'équilibre de la molécule de siloxane (H_3 - Si - O - Si - H_3). où l'angle Si - O - Si est de 144,1 ° et la liaison Si - O de 1,634 Å.

Une symétrie C_{2v} a été forcée dans une optimisation de type PM3 ce qui nous donne la possibilité d'une assignation des différentes orbitales. La figure IV.2 rassemble les énergies des orbitales calculées par ces différentes méthodes.

2.3 Adsorption de HMDS sur platine à 100 K

Des dépôts de HMDS sur platine refroidi à 100 K sont effectués dans les appareils décrits en III.2 et III.3 respectivement sur des monocristaux de platine (110) et (111). Dans les deux cas une pression isotrope de HMDS est introduite dans l'enceinte à une pression et pendant un temps contrôlé. Nous enregistrons des spectres UPS et XPS de l'échantillon après pompage du HMDS. Les monocristaux utilisés ont été choisis en fonction de leur disponibilité au moment des manipulations. La différence de face cristalline entre les échantillons peut amener des modifications dans les mécanismes d'adsorption de HMDS sur platine et nous permettre de déterminer certains effets de la structure de la surface sur ces mécanismes.

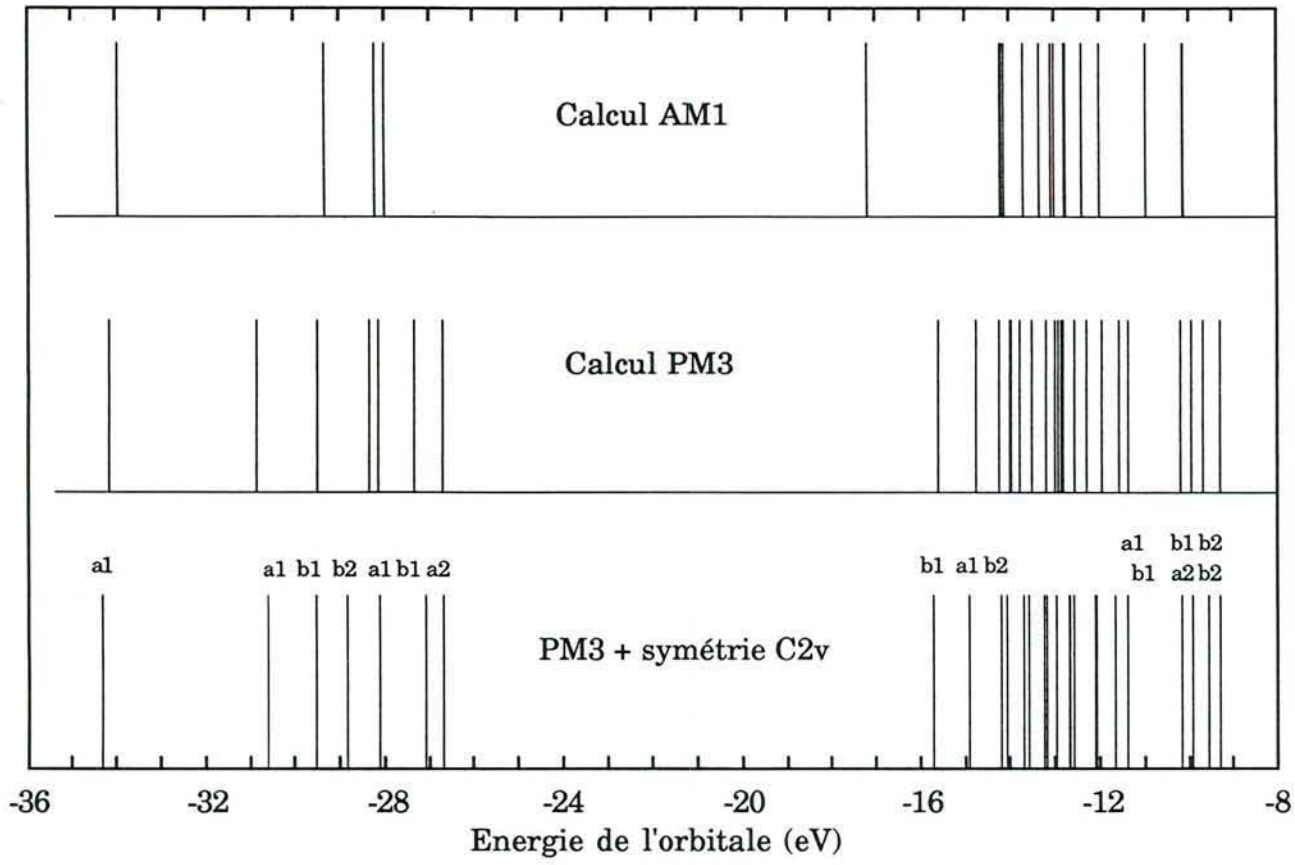


Figure IV.2 : Energies calculées des orbitales de HMDS selon le type de calcul effectué - Symétrie des orbitales

2.3.1 Etude par photoémission

Nous avons exposé l'échantillon de platine (111) à des quantités croissantes de HMDS. Certains des spectres UPS collectés après exposition sont représentés sur la figure IV.3.

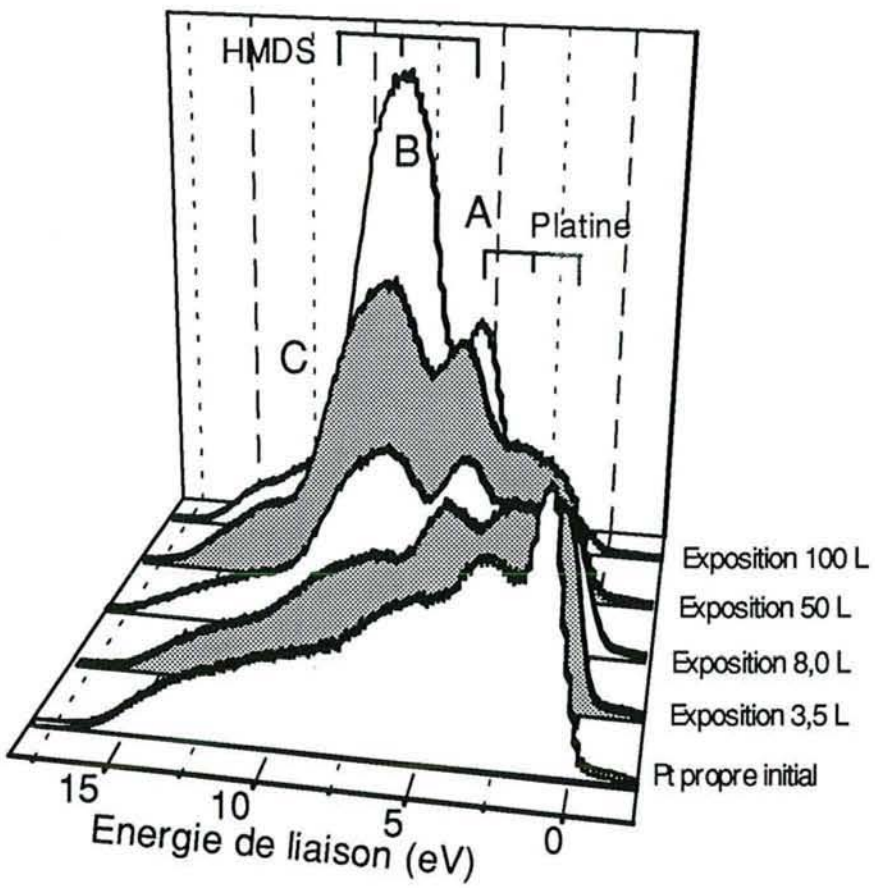


Figure IV.3 : Spectres UPS (He I) à 100 K de différents dépôts de HMDS sur Pt (111)

A partir du platine propre, les dépôts provoquent la croissance de pics larges notés A et B, à 4,5 et 8 eV sur les spectres UPS. Il apparaît clairement que chacun de ces pics est constitué d'au moins deux composantes non résolues. Un pic peu intense, noté C, est visible autour de 12 eV. Il n'y a pas de modifications dans la forme ou la position des pics quand les quantités déposées sont augmentées. Aux expositions les plus importantes (supérieures à 50 Langmuirs[2]) le substrat de platine n'est pratiquement plus visible.

Des dépôts de même type sont pratiqués sur platine (110). La figure IV.4 reporte le spectre UPS obtenu après une exposition de 36 L à HMDS. Rappelons que les analyseurs utilisés dans le cas des figures IV.3 et IV.4 sont de types différents (voir chap. III), ce qui modifie la forme générale des spectres obtenus.

[2] 1 Langmuir correspond à une exposition de 1 s sous 10^{-6} torr

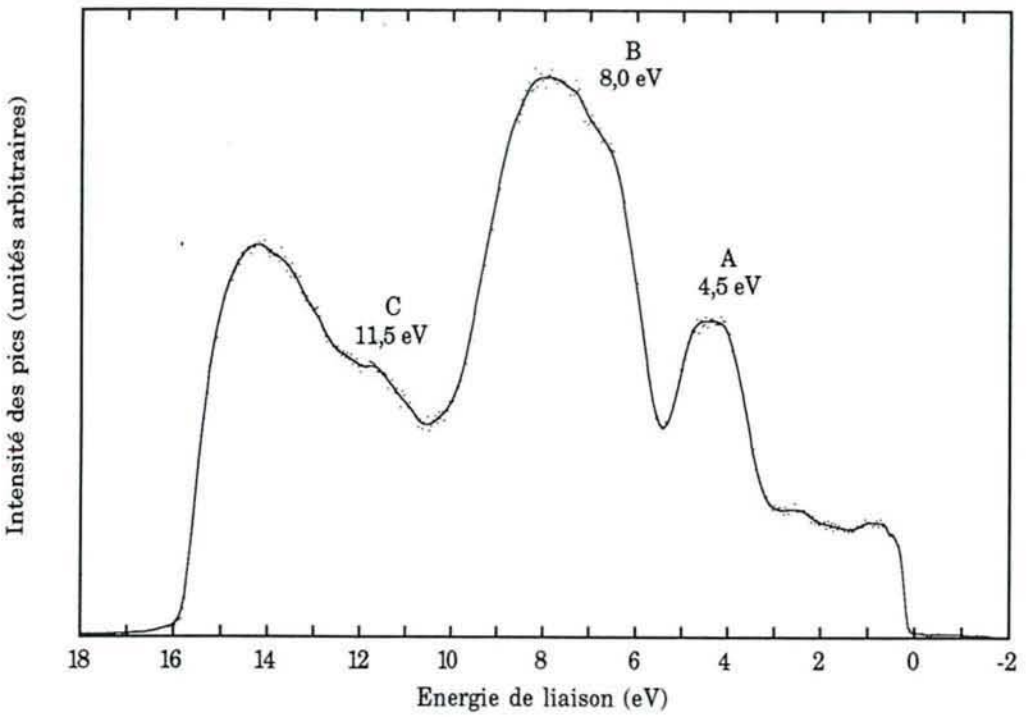


Figure IV.4 : Spectre UPS (He I) de platine (110) après exposition à 36 L de HMDS

L'épaisseur de la couche déposée est évaluée à 3 monocouches (environ 10 Å) en se référant aux résultats XPS (voir paragraphe 2.3.2). Les mêmes structures A et B que sur Pt (111) sont visibles à 4,5 et 8 eV. La structure C est plus intense ici et est située autour de 11,5 eV. Les spectres UPS obtenus pour des dépôts de HMDS sur Pt (111) et (110) sont très proches, ce qui conduit à penser que la structure de la surface ne joue pas un très grand rôle sur l'adsorption à 100 K. A partir de ces spectres nous avons tenté d'attribuer les pics obtenus aux différentes orbitales du HMDS. En introduisant le niveau de Fermi du substrat comme référence des énergies par l'intermédiaire de son potentiel de sortie (5,70 eV pour du platine (110) (1x2)) et en considérant applicable le théorème de Koopmans, on peut comparer les énergies calculées de façon semi-empirique (voir paragraphe 2.2) et les spectres UPS. La figure IV.5 reporte un spectre UPS de platine (110) préalablement exposé à HMDS, auquel a été retirée la contribution du substrat (par soustraction d'un spectre de platine propre), ainsi que les énergies des orbitales préalablement calculées. Il apparaît sur la figure IV.5 qu'il existe un bon accord entre les calculs et les spectres obtenus par les méthodes PM3 et AM1. Le pic A pourrait être constitué de 4 orbitales moléculaires de symétries b_2, a_1, b_1 et a_2 alors que le pic B serait la somme des 17 orbitales s'étendant entre 5,5 et 9,8 eV. Le pic C n'est pas attribué, seul l'optimisation AM1 donne une orbitale pouvant lui correspondre. L'accord raisonnable entre le calcul sur la molécule gazeuse et les spectres observés sur la phase condensée amène à conclure que le HMDS est adsorbé sous forme moléculaire sur la surface de platine à 100 K et ceci sur les deux surfaces étudiées. Pour approfondir ces résultats, il aurait fallu calculer les sections efficaces de chaque orbitale.

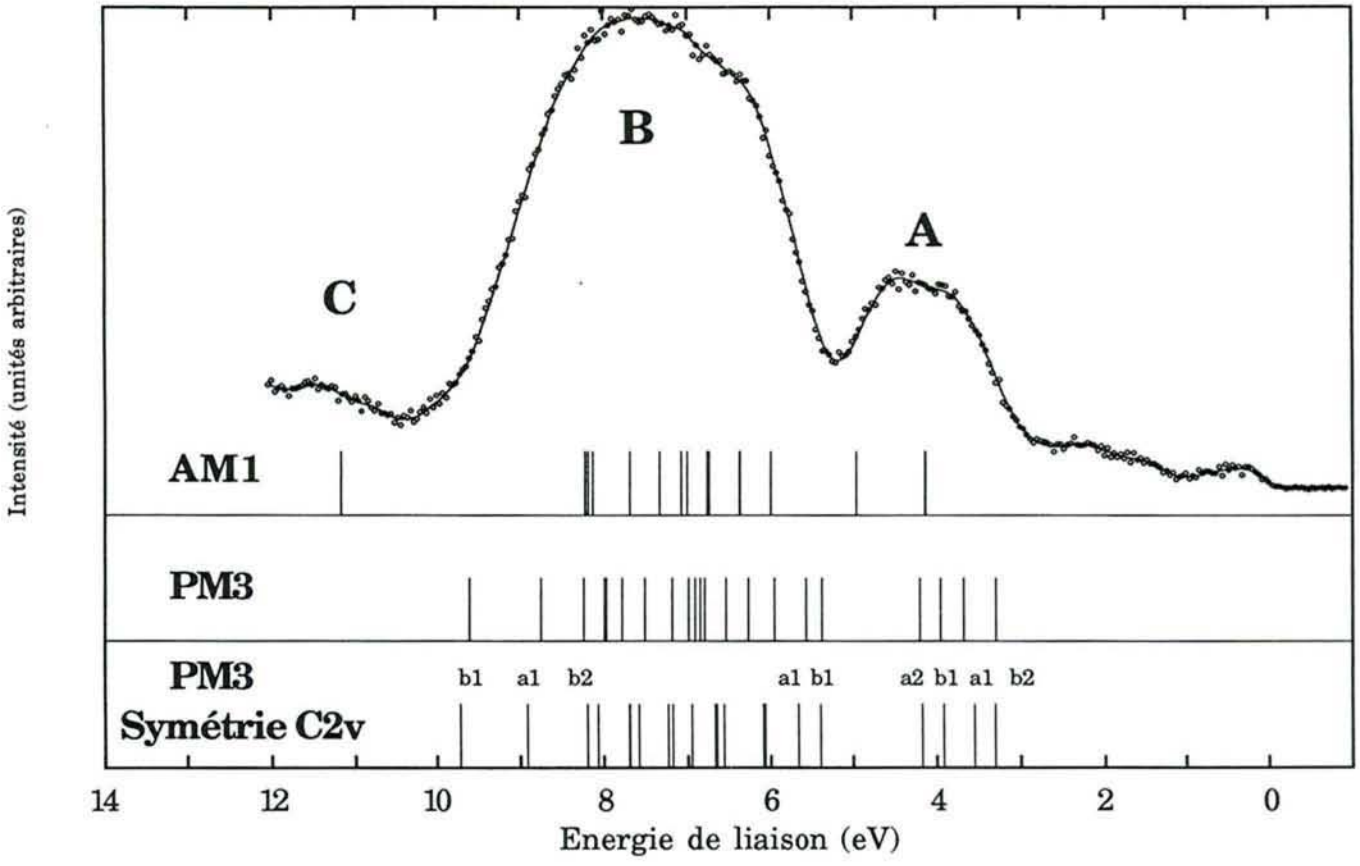


Figure IV.5 : Spectres UPS différences de Pt (110) exposé à 100 K à HMDS - Energies des orbitales calculées par rapport au niveau de Fermi du platine

S.C.D. - U.H.R. * BIBLIOTHÈQUE NANCY 1 SCIENCES

2.3.2 Etude par spectroscopie XPS

La figure IV.6 reporte le spectre complet XPS et les spectres de détails obtenus sur platine polycristallin après une exposition à 100 K de 5 minutes sous 10^{-6} torr de HMDS (300 Langmuirs). Cette exposition est suffisante pour que les pics représentatifs du platine soient pratiquement complètement masqués. L'épaisseur moyenne calculée du dépôt est de 80 ± 20 Å. Les pics 4 f du platine sont très faibles après cette exposition à HMDS ce qui provoque une imprécision importante sur la détermination de leurs aires et explique l'importance de la fourchette d'erreur sur l'épaisseur du dépôt. La stoechiométrie du dépôt est calculable à l'aide de l'aire des pics 1s de l'oxygène, 2s du silicium et 1s du carbone en utilisant les relations du paragraphe III.2.2.4, ce qui nous donnes des rapports respectifs entre les atomes de carbone, d'oxygène et de silicium de 6,1/1,4/2,0. Compte tenu de l'incertitude importante dans ces calculs, ces rapports sont proches de ceux existant dans HMDS (six atomes de carbone pour un atome d'oxygène et deux atomes de silicium).

La position des pics XPS varie légèrement en fonction de la quantité déposée. L'énergie de liaison du pic 1s du carbone passe de 284,72 eV pour une exposition de 300 L à 284,24 pour une exposition de 90 L. De même la position du pic 1s de l'oxygène varie entre 532,60 et 532,09 eV, celle du pic Si 2s entre 153,04 et 152,56 eV. Les pics obtenus sont étroits (largeurs à mi-hauteur respectives des pics de Si, O et C de 2,5, 2,3 et 1,8 eV) ce qui démontrent que les différents atomes ne sont que dans un type d'environnement chimique.

L'écart entre les différents pics reste constant quelle que soit la quantité de HMDS déposée sur la surface, 247,85 ± 0,04 eV d'écart entre O 1s et C 1s et 131,68 ± 0,04 eV entre C 1s et Si 2s. Les variations de positions des pics sont attribuées au caractère isolant de la surface ce qui induit un effet de charge (voir II.2.7) d'autant plus important que l'épaisseur de la couche déposée est grande. Nous considérerons les valeurs obtenues après une exposition de 90 L comme proches de celles de HMDS adsorbé sur platine. La position du pic de carbone est indicative de la présence d'un carbone aliphatique ou lié à des espèces dont l'électronégativité est proche de celle du carbone comme le silicium. La position du pic de l'oxygène est proche de celle généralement observée pour les polyorganosiloxanes qui est de 532,3 eV (1). Le pic de silicium possède une énergie de liaison pouvant correspondre à du silicium lié chimiquement à un atome d'oxygène tandis que le pic Si 2p (non représenté ici) se situe à 101,2 ± 0,6 eV ce qui est proche de la valeur reportée par Gray et col. (25) pour du HMDS adsorbé sur cuivre refroidi par de l'azote liquide. Les pics 4f du platine correspondent à du platine métallique. Les différents pics XPS sont donc en accord avec les résultats de la spectroscopie UPS, le HMDS est adsorbé moléculairement sur la surface du platine à 100 K.

2.4 Evolution des dépôts avec la température

L'évolution des dépôts pratiqués à 100 K sur platine est suivie par UPS et XPS en fonction de la température, pour déterminer les conditions d'une éventuelle dissociation de HMDS et la nature des résidus laissés sur le platine. La désorption thermique programmée (TDS) permet d'étudier les produits gazeux formés pendant les recuits.

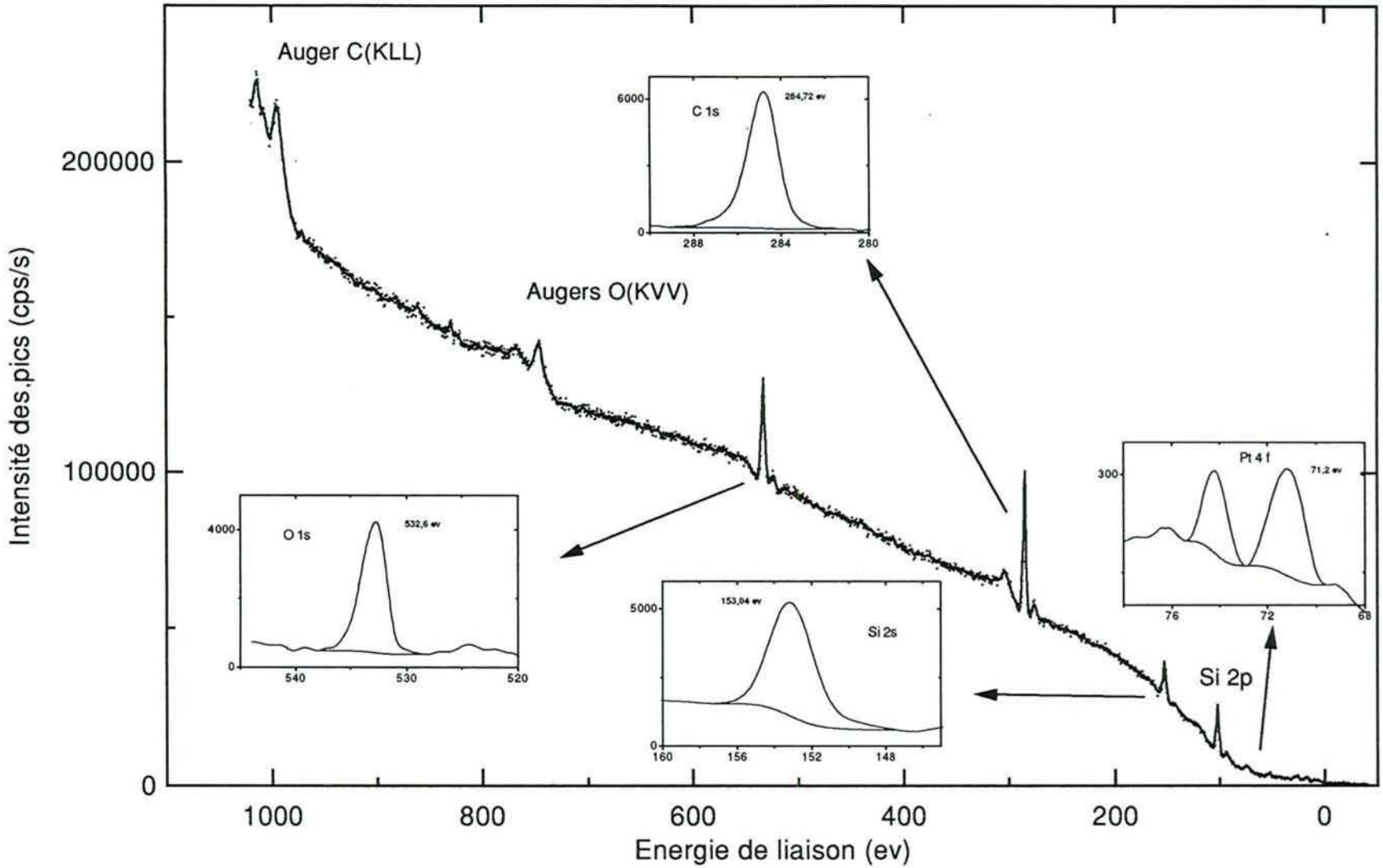


Figure IV.6 : Spectres XPS (source Mg Kα) de platine recouvert à 100 K par du hmds (300 L)

2.4.1 Etude par photoémission

L'évolution, en fonction de la température, des spectres UPS de platine préexposé à 100 K à HMDS (36 Langmuirs) est présentée sur la figure IV.7. Le taux de couverture initial est estimé à 3 monocouches (environ 10 Å) par comparaison avec les épaisseurs des dépôts mesurés par XPS pour des expositions égales. Le spectre IV.7.a représente le spectre de HMDS adsorbé moléculairement en multicouches sur la surface comme nous l'avons démontré précédemment. Les spectres IV.7.a et IV.7.b sont de formes très semblables mais la position et l'intensité des pics sont différentes. Un glissement en énergie de 0,5 eV est observable sans que l'écart entre les pics varie. Un phénomène similaire est souvent observé dans les phases physisorbées quand on passe d'un dépôt en multicouches à un dépôt proche de la monocouche comme, par exemple, dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur platine (2).

Cela vient de la référence en énergie pour la photoémission de la couche physisorbée qui est reliée dans une certaine mesure au niveau du vide et dépend des variations du travail de sortie. Le spectre IV.7.b montre que le HMDS est adsorbé moléculairement à 210 K et que seule une quantité proche de la monocouche persiste sur le platine. Entre les spectres IV.7.b (210 K) et IV.7.c (230 K) de profondes modifications du spectre sont visibles. La structure C disparaît ainsi qu'une partie de la structure A tandis que l'intensité des pics diminue fortement. Une évolution continue des spectres est observable quand la température est augmentée jusqu'à 255 (IV.7.d) ou 310 K (IV.7.e). A 310 K un pic très large s'étendant de 5 à 9 eV est visible en même temps que des pics dans la bande de valence du platine. Ces différentes structures correspondent à des groupements résultants de la dissociation de HMDS telles des espèces carbonées de type méthyles ou méthylènes dont la présence en surface est démontrée dans le paragraphe 2.4.3.

2.4.2 Etude par spectroscopie XPS

Les spectres XPS C 1s, O 1s et Si 2s sont collectés après adsorption de HMDS à 100 K (90 L, dépôt de 20 ± 5 Angströms) et des recuits successifs jusqu'à la température ambiante. Les spectres sont reportés sur les figures IV.8 - 10. Il apparaît qu'un recuit à 220 K provoque un déplacement de 0,5 eV dans le pic C 1s et de 0,7 eV dans les pics Si 2s et O 1s. La différence en énergie de liaison entre l'oxygène et le silicium reste constante (379,44 eV) tandis que la différence entre le carbone et le silicium s'accroît légèrement de 131,7 à 131,9 eV à 220 K et plus. Les recuits ne modifient pas le doublet 4f du platine (non représenté ici) de façon significative. L'intensité des pics de carbone, oxygène et silicium décroît fortement après le recuit à 220 K et ne varie plus de façon importante ensuite. Une étude de la stoechiométrie des dépôts a été effectuée avec l'hypothèse que le dépôt est homogène. La figure IV.11 présente les résultats obtenus. A 100 K on retrouve approximativement la stoechiométrie du HMDS pur. La conséquence principale des recuits à 220 K est de modifier le rapport atomique du silicium, de l'oxygène et du carbone. La figure IV.11 suggère fortement la perte d'une partie du silicium du dépôt pendant le chauffage.

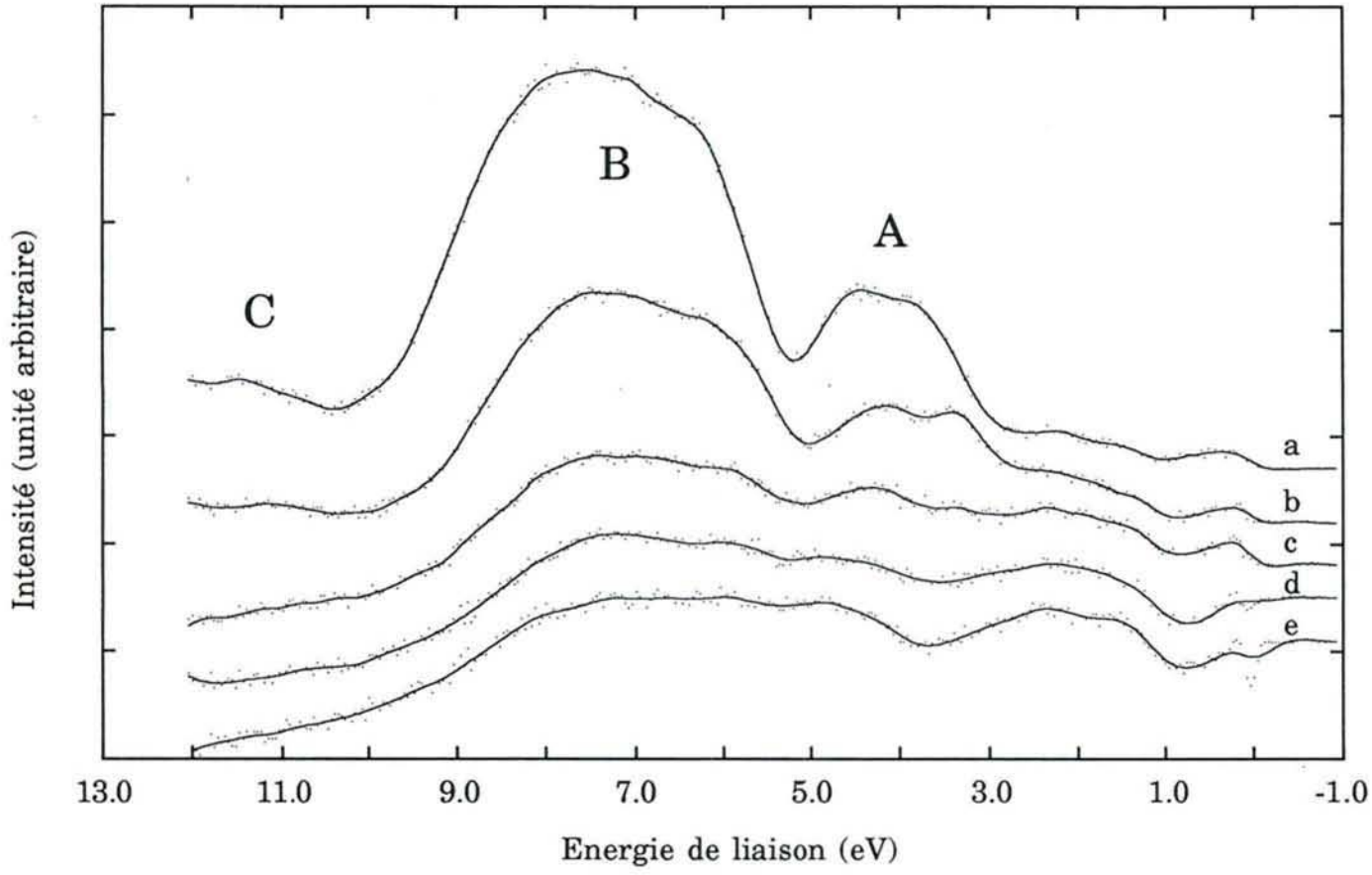


Figure IV.7 : Spectres différences UPS de HMDS condensé sur Pt(110) (36 L) et recuits successifs à 210 K (b), 230 K (c), 255 K (d) et 310 K (e)

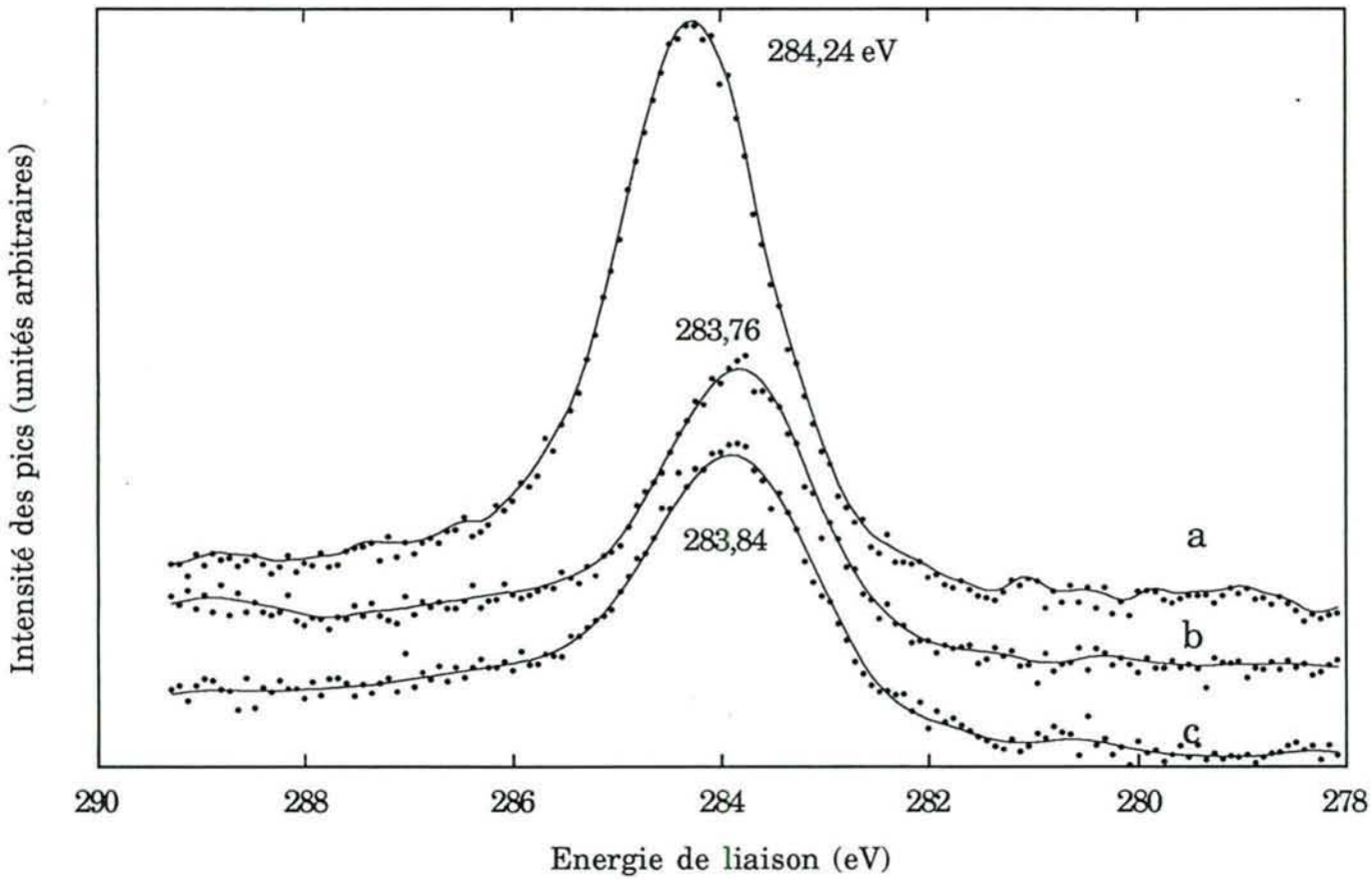


Figure IV.8 : Spectre XPS (Mg K alpha) C 1s de HMDS déposé sur Pt à 100 K (a) et recuits successifs à 220 (b) et 300 K (c).

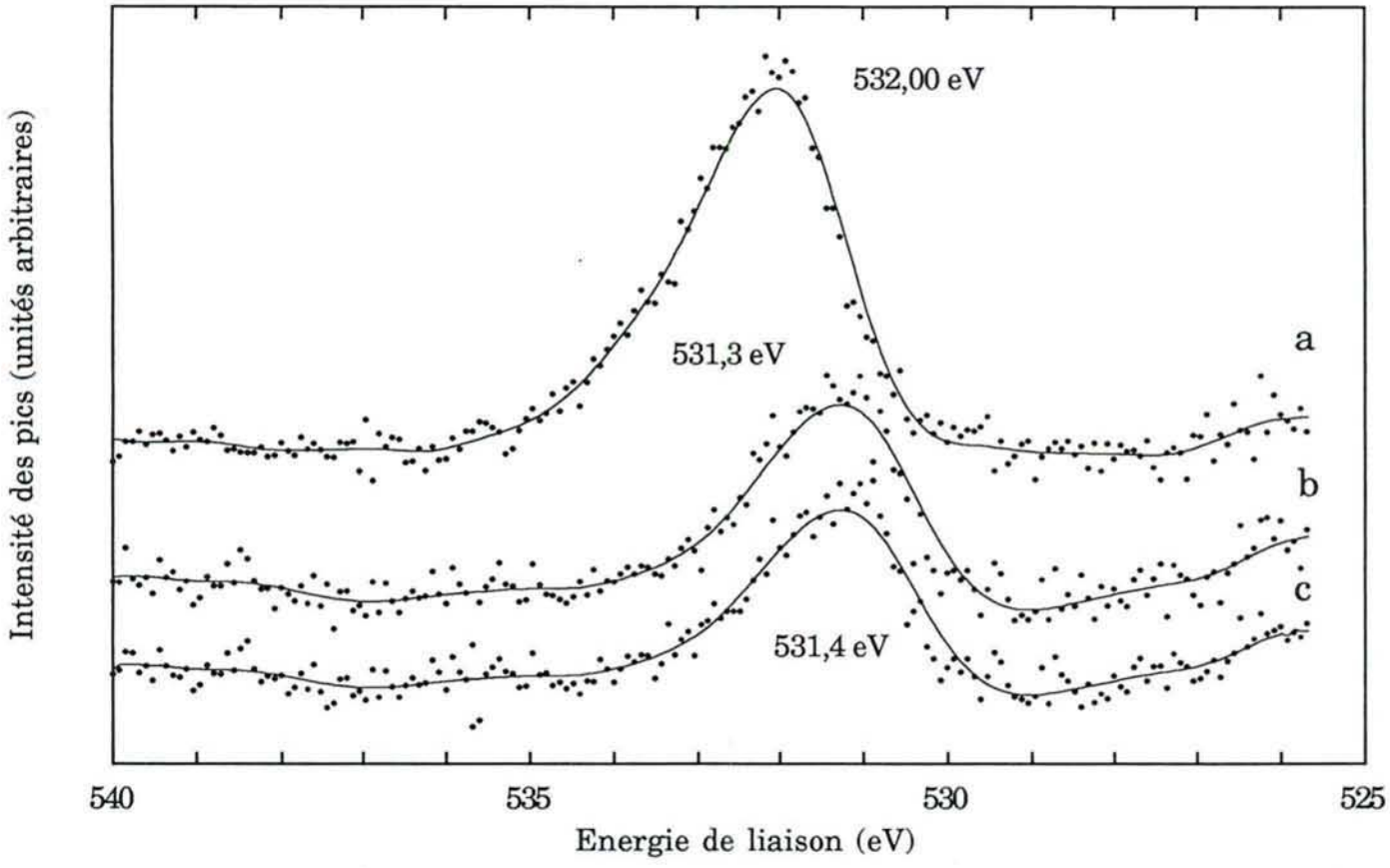


Figure IV.9 : Spectres XPS (Mg K alpha) O 1s de HMDS déposé sur Pt à 100 K (a) et recuits successifs à 220 (b) et 300 K (c).

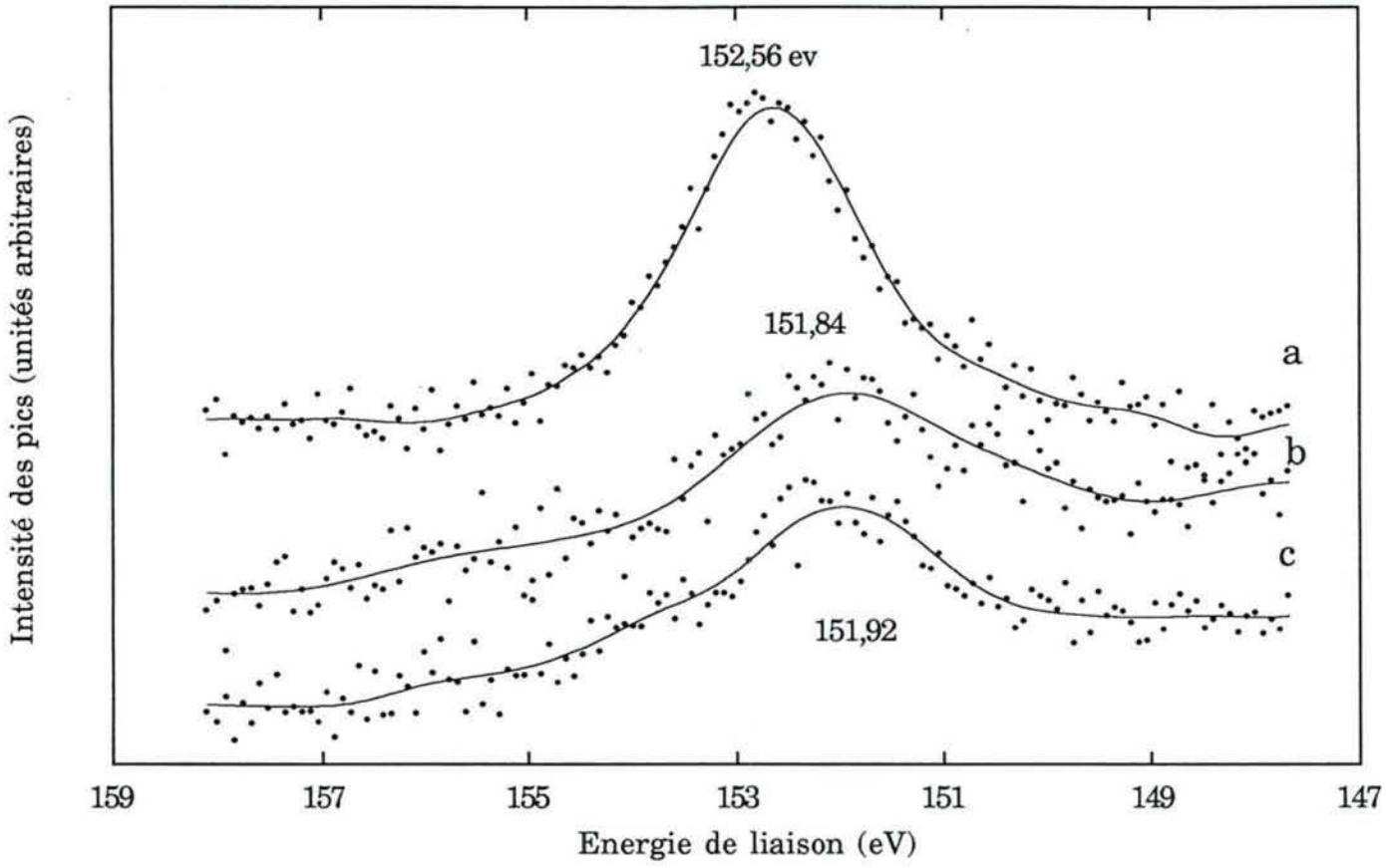


Figure IV.10 : Spectres XPS (Mg K alpha) Si 2s de HMDS déposé sur Pt à 100 K (a) et recuits successifs à 220 (b) et 300 K (c).

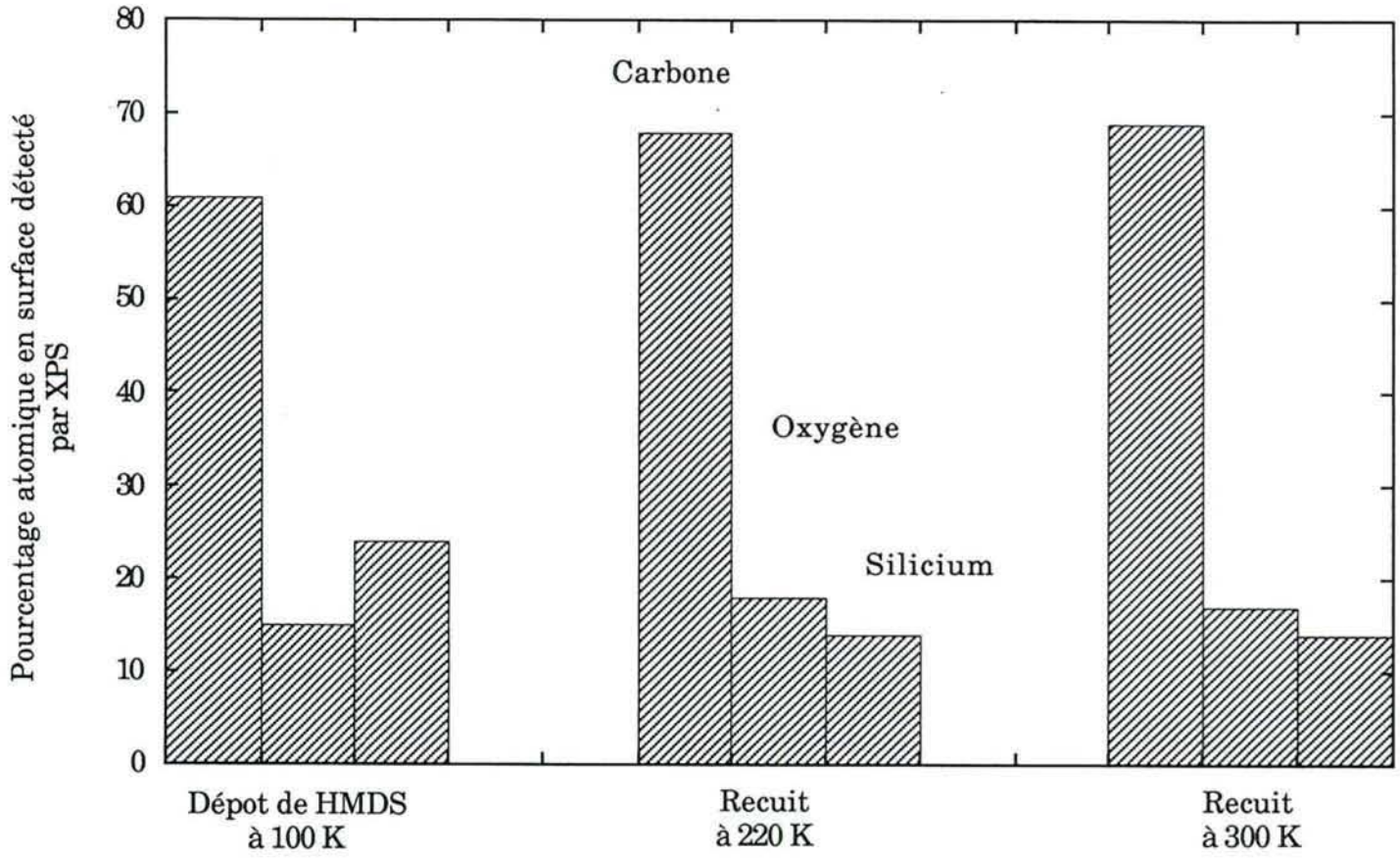


Figure IV.11 : Evolution du pourcentage atomique de carbone, oxygène et silicium sur platine en fonction de la température.

2.4.3 Etude par spectroscopie de désorption thermique

Nous désirons déterminer si ce qui désorbe de la surface lors des recuits est constitué de HMDS ou des produits de sa décomposition. Pour ce faire, il nous faut comparer les pics de désorption thermique obtenus avec ceux du HMDS pur. La figure IV.12 présente un spectre de masse de HMDS obtenu avec un spectromètre à haute résolution[3]. L'intensité relative des pics de spectrométrie de masse dépend très fortement des conditions et de l'appareil utilisé. Aussi nous pouvons utiliser ce spectre ou les données des tables de spectrométrie de masse comme indication sur l'aspect du spectre de HMDS mais pas comme référence pour les intensités des pics. L'attribution des différents pics obtenus ou utilisés dans la suite de l'étude est effectuée dans le tableau IV.1.

Rapport masse/charge du fragment (m/e)	Formule brute de certains fragments correspondant
1	H^+
2	H_2^+
15	CH_3^+
16	CH_4^+ O^+
17	HO^+
18	H_2O^+
29	SiH^+ $C_2H_5^+$
43	$SiCH_3^+$
44	CO_2^+ SiO^+
45	$SiOH^+$
52	SiC_2^+
59	CH_3SiO^+
73	$Si(CH_3)_3^+$
117	$(CH3)_3Si_2O^+$
131	$(CH_3)_4Si_2O^+$
147	$(CH_3)_5Si_2O^+$

Tableau IV.1 : Attribution des principaux fragments détectés par spectrométrie de masse

[3] Cette expérience a été réalisée par le service analyses de l'INERIS

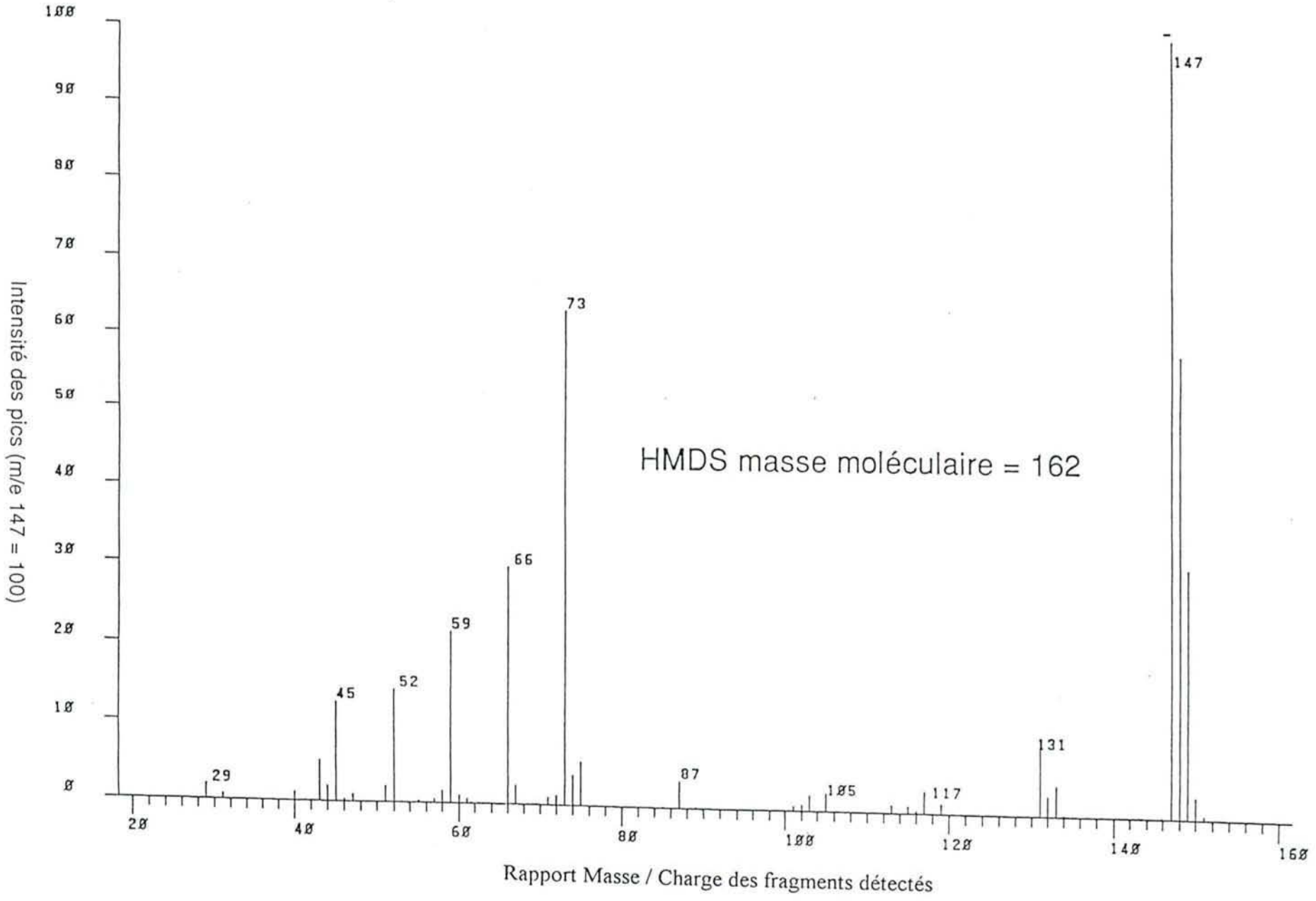


Figure IV.12 : Spectre de masse en haute résolution de l'hexaméthyldisiloxane (HMDS : $C_6H_{12}OSi_2$)

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé pour les expériences de TDS possède deux gammes pour les balayages des rapports m/e. La gamme permettant d'atteindre les fragments les plus lourds (m/e = 10 - 300) est beaucoup moins sensible que celle permettant d'atteindre les fragments dont le rapport m/e est inférieur à 60. C'est pourquoi nous avons principalement étudié les fragments de masse faible.

Des couches importantes (multicouches) sont déposées sur un monocristal de platine (111) à. 110 K en positionnant le platine devant le diffuseur à HMDS pendant les expositions (appareil décrit en III.3). Dans ces conditions la contribution du substrat n'est plus visible sur les spectres UPS, ce qui est le signe d'un dépôt de plus de 20 angströms d'épaisseur. A partir de ces multicouches, nous avons mené des expériences de spectroscopie de désorption thermique (TDS). La figure IV.13 reporte les spectres TDS pour certains des pics de spectrométrie de masse suivis pour une vitesse de montée en température de 2 K/s. A 150 ± 5 K nous observons la désorption d'un ou de plusieurs produits possédant des fragments aux masses 15, 16, 30, 43 et 45. Les rapports des intensités des pics 43 et 45 (0,25 ± 0,05) et des pics 15 et 45 (0,16 ± 0,05) sont proches des rapports obtenus pour le HMDS gazeux dans les mêmes conditions (0,27 et 0,12 respectivement). Les autres pics obtenus à 150 K correspondent tous à des fragments existant dans HMDS. Leurs intensités sont cohérentes avec la désorption de HMDS sauf pour le pic m/e = 30 qui apparaît un peu trop intense. De ces considérations nous pouvons déduire que les produits désorbant à 150 K sont constitués majoritairement de HMDS. On peut calculer l'énergie d'activation de désorption de cet état d'adsorption à l'aide de la formule [11] du chapitre II. Le sommet des pics de désorption se situe à 150 K ce qui nous donne une énergie de 8,6 kcal/mol (36 kJ/mol). Cette énergie d'activation de la désorption est faible et correspond aux valeurs couramment obtenues pour des phases physisorbées. Ceci est une nouvelle confirmation de l'état physisorbé ou condensé de la multicouche de HMDS sur platine à 150 K ou moins.

A 245 ± 15 K le pic très large observé est caractérisé par un rapport d'intensité entre les pics à m/e = 15 et m/e = 16 de 0,82 ± 0,08. Ce rapport est très proche de la valeur reportée pour le méthane qui varie entre 0,754 et 0,856 selon les mesures effectuées (3). Nous n'avons pas fait la mesure de ce rapport 15/16 dans le cas du méthane avec le spectromètre de masse utilisé pour la désorption thermique mais des mesures faites avec un spectromètre semblable dans des conditions similaires nous ont donnés un rapport égal à 0,8 ± 0,02. Le méthane est, à notre connaissance, le seul produit pouvant résulter de la décomposition de HMDS et possédant ces intensités pour les pics 15 et 16. A 245 ± 15 K le méthane est donc le produit majoritaire.

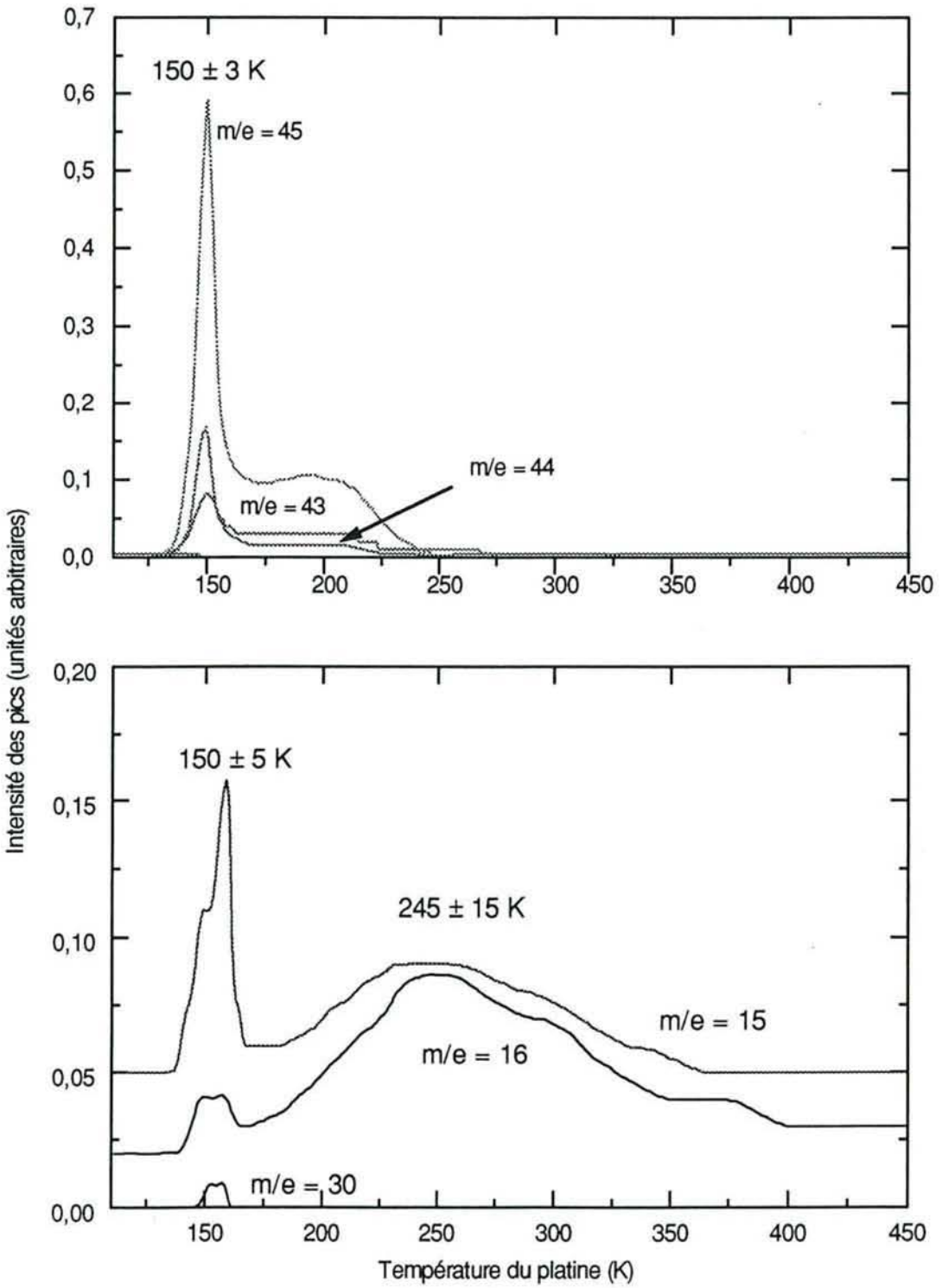


Figure IV.13 : Spectres TDS d'un dépôt en multicouches de HMDS sur platine (111) à 110 K

Pour préciser les phénomènes se déroulant au-dessus de la température de désorption du HMDS nous avons limité les expositions à 12 ± 1 L afin de ne pas compliquer le spectre avec la désorption des multicouches de HMDS. Ces dépôts sont effectués en utilisant une pression isotrope dans l'enceinte de l'appareil et correspondent approximativement à 1 monocouche de HMDS. On ne détecte plus, dans ce cas, de pics de désorption à 150 K, attribués au HMDS physisorbé, ce qui nous permet d'étudier plus précisément le HMDS chimisorbé sur platine. La figure IV.14 reporte une partie des spectres de désorption collectés. Nous observons des pics de désorptions à 230 et 300 ± 5 K pour les pics m/e = 2 et 15 et 430 K ± 5 K pour le pic m/e = 2.

Les pics détectés à 230 K sont pour la plupart attribuables à des fragments comportant à la fois des atomes de silicium et d'oxygène. L'énergie d'activation de la désorption correspondant à cette température est de 13,4 kcal/mol (56 kJ/mol). La désorption à 230 K correspond à des produits de type organosiloxanes (voir annexe 1) ce qui est en particulier démontré par la présence de pics à m/e = 131, 147, 59, 73 et 45. Les pics 117 (non représenté ici), 131 et 147 sont des fragments typiquement attribuables à des produits de type $(CH_3)_nSi_2O$. Si nous comparons les intensités relatives de ces pics avec celles des pics de HMDS obtenus dans des conditions semblables, nous observons des différences nettes. En effet, si les pics principaux de HMDS se retrouvent à 230 K dans les manipulations de désorption thermique les rapports de leurs intensités ne correspondent pas à HMDS mais plus probablement à un ou des produits de formules chimiques proches. Par exemple, les pics 43 et 45 ont des intensités pratiquement égales ici, alors qu'il existe un rapport de 1 à 4 dans HMDS. De même pour les rapports des intensités des pics 59 et 45 (2,4 ici contre 1,1 dans HMDS), des pics 59 et 52 (1,5 ici contre 3,2 dans HMDS) et des pics 131 et 147 (0,45 ici contre 0,11 dans HMDS). Un calcul simple montre que si une partie des pics observés correspond à la désorption de HMDS moléculaire, ce ne peut être dans des proportions supérieures à 20 % du total de ce qui désorbe à 230 K. La désorption se produit pour tous ces pics à la même température, il est donc probable que le nombre de produits différents désorbant de la surface soit réduit. Des produits du type penta ou tetraméthyldisiloxanes sont des candidats possibles pour cette désorption à 230 K. Pour identifier le ou les composé désorbés, il faudrait disposer des spectres de masse de référence de tous les produits possibles, ce qui n'a pas été réalisé jusqu'ici.

A 250 K un pic intense est visible dans le spectre de désorption thermique correspondant à m/e = 15. Si nous nous référons aux résultats obtenus sur les multicouches de HMDS où du méthane était détecté dans la phase gazeuse à 245 K, on peut de la même manière attribuer ce pic à la désorption de méthane.

Dans les mêmes conditions une expérience de TDS en suivant le pic m/e = 18 permet d'obtenir un pic de désorption à 265 ± 3 K. Cette température est proche de celle obtenue pour la désorption de multicouches d'eau sur platine (4, 5). Cette eau pourrait provenir d'une contamination par la pression résiduelle existant dans l'appareil ou d'impuretés existant dans le HMDS (pur à 99,5 % avant d'être purifié dans l'appareil voir III..2.2.3).

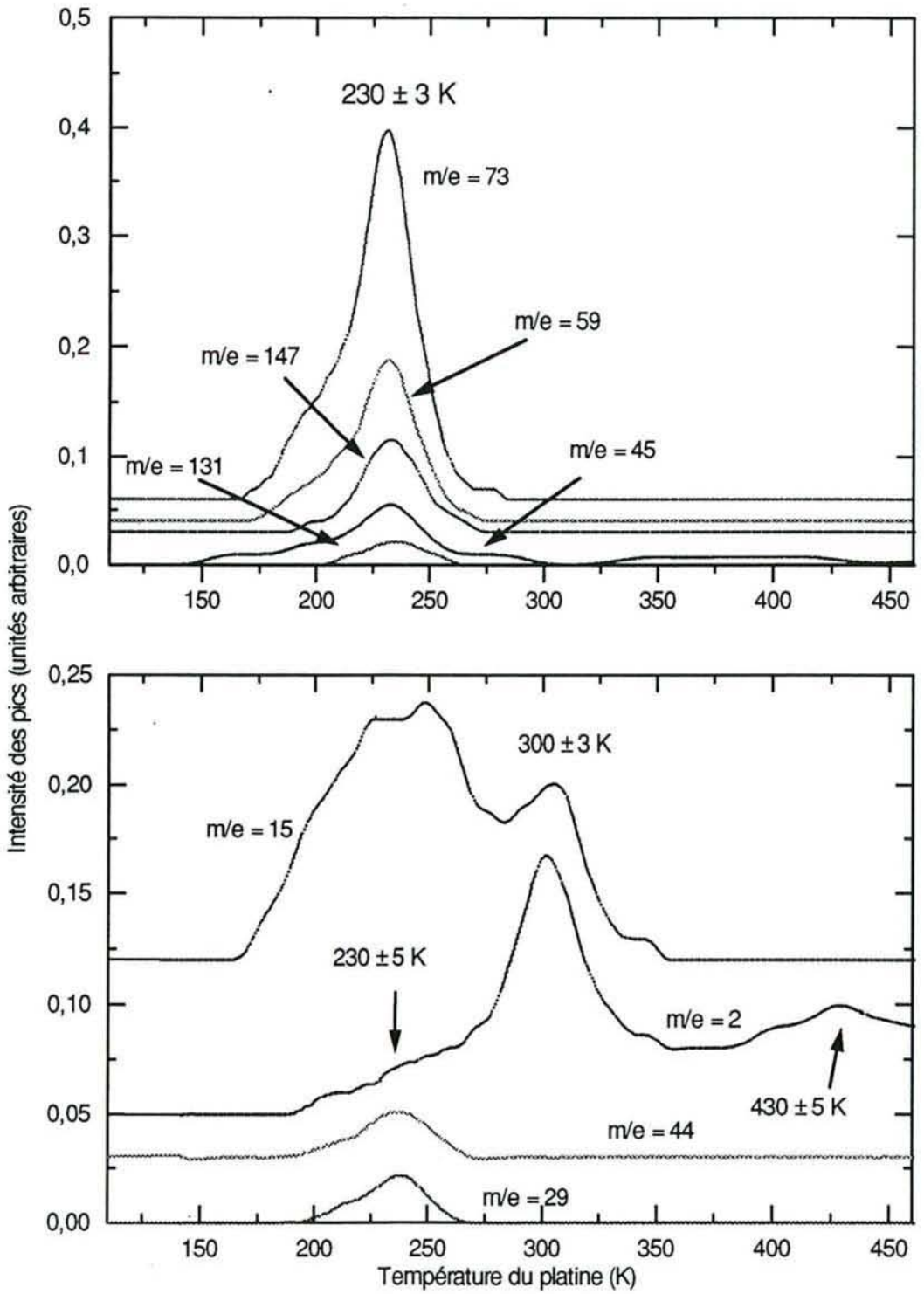


Figure IV.14 : Spectres TDS d'une monocouche de HMDS adsorbé sur platine (111) à 110 K

Les pics à 300 K et le pic à 430 K ne peuvent être attribués qu'à la désorption de méthane et d'hydrogène (300 K) ou d'hydrogène seul (430 K).

2.4.4 Discussion

Le HMDS forme à 110 K des multicouches sur platine (111) et platine (110) ce qui est visible sur les spectres UPS de ces dépôts. Quand ces dépôts sur platine (111) sont chauffés la multicouche de HMDS moléculaire désorbe à 150 K. Les résultats TDS et les spectres UPS et XPS obtenus démontrent que le HMDS restant sur la surface se décompose à une température proche de 230 K. Les résultats XPS situent cette décomposition au-dessous de 220 K, les résultats UPS entre 210 et 230 K et la spectroscopie TDS à 230 K. La nette baisse d'intensité visible au-dessus de 210 K pour les spectres UPS est interprétable comme une désorption de la surface d'une grande partie des résidus de cette décomposition. La surface se trouve finalement couverte en majorité, selon les résultats XPS, par des composés carbonés et des faibles quantités de silicium et d'oxygène.

La spectroscopie de désorption thermique permet de détecter autour de 230 K la désorption de produits siliconés autres que le HMDS. La nature de ces produits n'est pas déterminée expérimentalement avec certitude mais on peut raisonnablement faire l'hypothèse qu'il s'agit de molécules proches de HMDS telles le pentaméthyldisiloxane ou le tetraméthyldisiloxane. La désorption de ces composés permet d'expliquer la baisse importante des quantités de silicium et d'oxygène présentes en surface au-dessus de 220 K (figures IV.9 et IV.10). La quantité de carbone baisse dans une moindre mesure au-dessus de 220 K. Ceci est concevable puisque les produits siliconés possibles de la décomposition comportent tous une proportion moindre de carbone que le HMDS. La décomposition du HMDS à 230 K pourrait donc consister en une rupture d'une ou plusieurs liaisons Si - CH_3. Le mécanisme de décomposition de HMDS par rupture d'une liaison de ce type a déjà été proposé par Cullis et col. (19) pour des températures supérieures à 500 K sous pression atmosphérique. Cette température correspond dans les travaux de Cullis au moment où du méthane est détecté dans la phase gazeuse quand du platine est exposé à HMDS.

Les résultats XPS montrant que, au-dessus de 220 K, la surface est principalement recouverte de carbone indiquent que les groupements méthyles résultant de la décomposition de HMDS restent en partie chimisorbés sur la surface. Ces groupements évoluent quand la température augmente. De nombreuses études existent sur les transformations des groupements méthyles (CH_3), méthylènes (CH_2) et méthylidynes (CH) sur platine et autres métaux. La technique utilisée dans ces travaux consiste souvent à déposer un halogénure de méthyle sur le métal puis à provoquer sa dissociation. Les groupements carbonés formés sur la surface sont ensuite étudiés. Ainsi, Ukraintsev (8) et Henderson (10) ont suivi l'évolution de groupements méthyles sur platine (111) en fonction de la température. Ils ont respectivement utilisé du bromure et de l'iodure de méthyle déposé sur platine et reporté la désorption de méthane à 240 K et celle d'hydrogène (8) et de méthane (10) à 300 K. De même Steinbach et col. (9) ont étudié l'évolution de groupements CH_3 et CH_2 sur nickel. A 400 K, ils ont noté la désorption d'hydrogène attribuable à la déshydrogénation des groupements CH_2 présents en surface pour donner des groupements méthylidynes. Zaera (11) détecte, pour sa part, la désorption de méthane,

à partir d'iodure de méthyle adsorbé sur Pt (111), entre 250 et 290 K. Nos résultats sont proches de ceux obtenus dans la littérature et cités précédemment, la désorption de méthane est détectable à 245 et 300 K et celle d'hydrogène à 300 et 430 K. La différence entre la température de désorption de l'hydrogène obtenue sur nickel (400 K) et celle obtenue ici (430 ± 5K) est due à l'influence du substrat. Il est donc probable que le carbone visible par XPS sur la surface au-dessus de 230 K représente des groupements méthyles, méthylènes ou méthylidines. L'étude de dépôts directs à différentes températures de HMDS sur platine va permettre d'affiner ces résultats. Au-dessus de 230 K il reste une faible quantité de silicium et d'oxygène en surface sous une forme qui n'est pas déterminée. Nous n'avons pas observé de différences entre les manipulations effectuées sur Pt (110) ou (111) ce qui semble indiquer que les mécanismes sont globalement similaires sur ces deux substrats.

2.5 Dépôts directs à différentes températures

Dans la suite de cette étude nous étudions les résultats d'expositions à HMDS à des températures comprises entre 100 et 870 K. Ceci pour vérifier si les phénomènes observés pendant les recuits après des dépôts à 100 K sont toujours observables si les dépôts sont directement effectués à la température d'étude. Comme l'effet de la structure de la surface semble peu marqué, nous avons employé des films polycristallins de platine qui se rapprochent des éléments de détection réels utilisés dans les capteurs explosimétriques.

2.5.1 Etude par spectroscopie XPS

Nous avons effectué des adsorptions directes sous basse pression (2.10^{-7} torr) pendant 10 minutes (120 Langmuirs) sur des films de platine polycristallins. Après chaque exposition les spectres XPS O1s, Si2s, Pt4f et C1s sont collectés. Nous avons calculé la stoechiométrie de ces dépôts considérés comme homogènes. La figure IV.15 reporte les résultats de ces calculs. Les dépôts ne sont proches de la stoechiométrie du HMDS (6 atomes de carbones pour 2 atomes de silicium et un atome d'oxygène) qu'au-dessous de 170 K. La proportion d'oxygène présente en surface diminuent rapidement quand les dépôts sont pratiqués sur des échantillons chauffés à plus de 300 K. A plus de 220 K, nous ne détectons plus, par XPS, de silicium sur la surface. Pour confirmer ce point, nous avons mené des expériences avec des expositions beaucoup plus importantes (de $3,6.10^3$ à $4,8.10^5$ Langmuirs) entre 870 et 920 K. Nous n'avons dans aucun cas observé des quantités significatives de silicium ou d'oxygène sur la surface.

La figure IV.16 reporte les pics 1s du carbone après exposition à 120 L de HMDS pour des températures d'expositions comprises entre 170 et 870 K. On note des variations importantes de l'intensité du pic C 1s au-dessus de 220 K et de sa position à partir de 300 K. L'énergie de liaison des pics 1s du carbone décroît de 284,24 (voir paragraphe 2.3.2) à 283,95 ± 0,10 eV entre 100 et 300 K. Au-dessus de 300 K une baisse de l'énergie de liaison de 0,4 eV est visible pour atteindre 283,6 eV à 490 K. A partir de 670 K l'énergie de liaison augmente à nouveau pour finalement atteindre 283,84 eV à 870 K et 284,0 à 920 K (pic non représenté sur la figure IV.16).

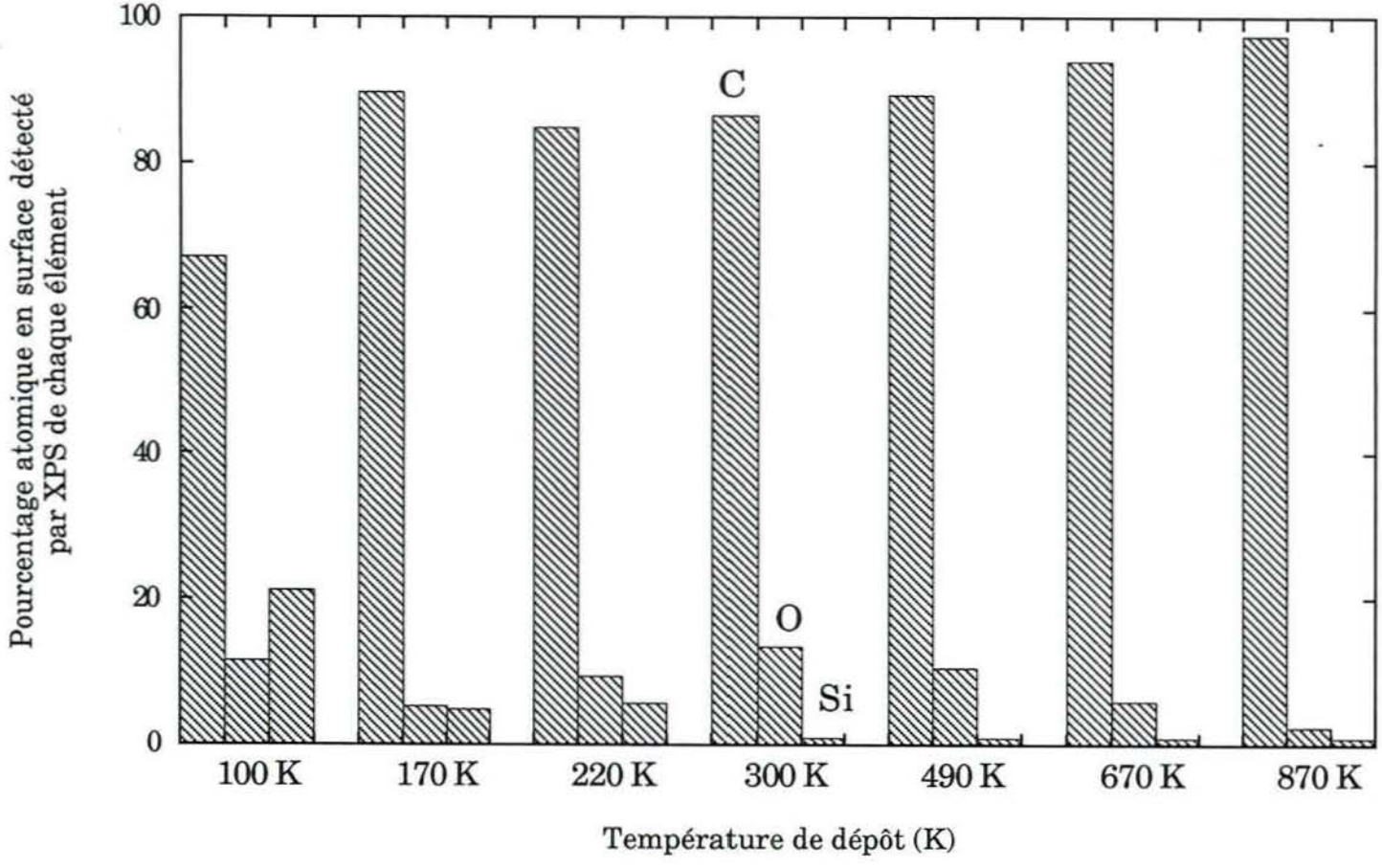


Figure IV.15 : Evolution des pourcentages atomiques d'oxygène, carbone et silicium sur la surface du platine après exposition à HMDS (120 Langmuirs)

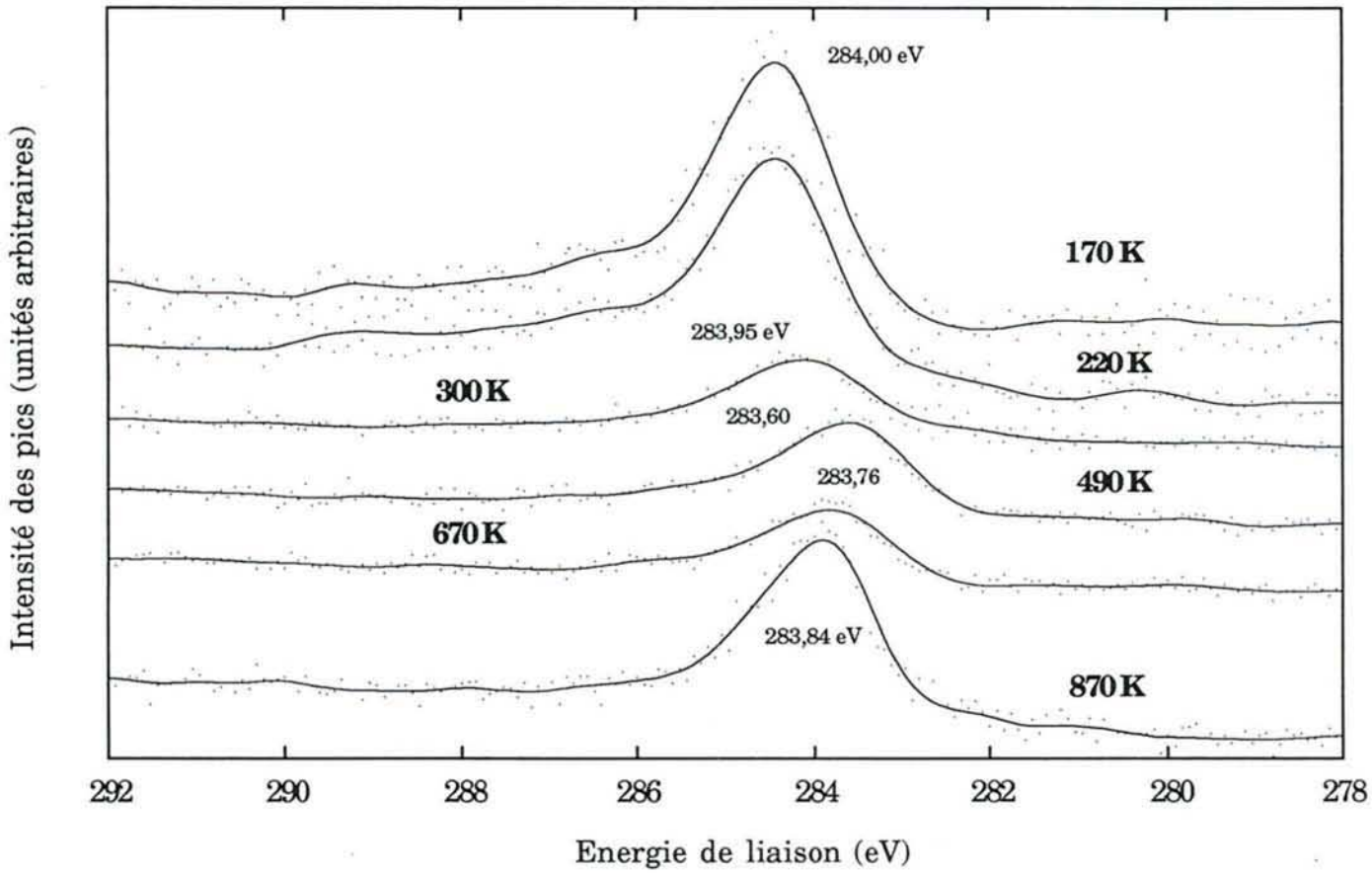


Figure IV.16 : Evolution du pic C 1s (Al K alpha) en fonction de la température de dépôt de HMDS (120 L)

Les pics XPS attribuables à l'oxygène et au silicium sont trop peu intenses pour permettre une détermination de la forme chimique de ces atomes en surface.

2.5.2 Discussion

L'absence de quantités notables de silicium dans les dépôts pratiqués au-dessus de 170 K ne peut être expliquée que par une adsorption dissociative de HMDS dès cette température. En prenant comme hypothèse que l'adsorption dissociative de HMDS se fait par rupture d'une ou plusieurs liaisons Si - C, on peut interpréter les résultats présents. La dissociation de HMDS se fait en au moins deux groupes de composés. Le premier contenant le silicium et l'oxygène provenant de HMDS désorbe de la surface à partir de 170 K, ce qui explique l'absence de silicium et les faibles quantités d'oxygène visibles par XPS après exposition. Le second comporte des espèces carbonées qui restent au moins en partie chimisorbées sur le platine, ce qui permet d'expliquer que, après exposition à HMDS au-dessus de 170 K, les atomes de carbone sont majoritaires en surface. Comme on le voit, ces résultats de dépôts directs nous conduisent à des hypothèses similaires à celles résultantes des expériences de dépôts à 100 K. La différence essentielle réside dans la température de décomposition qui est ici inférieure ou égale à 170 K. Cette différence pourrait être attribuée au mode de chauffage différent selon qu'il s'agit d'échantillons polycristallins ou de monocristaux. En effet, les films polycristallins chauffés par effet Joule présentent un gradient de température qui fait que la mesure de température est nettement moins précise que dans le cas des substrats monocristallins (voir la description du montage en III.2).

L'analyse des résultats présentés sur la figure IV.16, relative à l'évolution des pics C1s, nous permet de formuler des hypothèses sur l'évolution des groupements carbonés sur la surface en fonction de la température. Le tableau IV.2 reporte une compilation des énergies de liaisons du pic C 1s pour l'adsorption du méthane, HMDS et divers fragments CH_x. Une dispersion importante des énergies de liaison est visible dans le tableau IV.2. Elle est probablement due à des variations dans les méthodes de calibration des appareils. Les méthodes de préparations des groupements CH_x sur la surface sont peut être aussi responsables d'une partie de la dispersion dans les résultats.

Espèce adsorbée	C1s (eV)	Remarque et référence
CH_4 condensé à 40 K sur Pt (110)	284,15	Ce travail
HMDS condensé à 100 K sur Pt (110)	284,24	
Dépôts de HMDS recuit à 300 K	283,95	Ce travail
Dépôts de HMDS recuit à 490 K	283,60	
Dépôts de HMDS recuit à 920 K	284,00	
CH_3 sur Co polycristallin	285,8	Décomposition de CH_3Cl (9)
CH_3 sur Ni polycristallin	285,6	"
CH_3 sur Pd (111)	284,68	Décomposition de CH_3OH (12)
CH_3 sur Pd (111)	284,2	Décomposition de CH_3OH (6)
CH_3 sur Ni (100)	284,4	Calcul par modèle des clusters (13)
CH_3 sur Ag (111)	284,6	Décomposition de CH_3I (14)
CH_2 sur Co polycristallin	284,9	Décomposition de CH_3Cl (9)
CH_2 sur Ni polycristallin	285,0	"
CH_2 sur Pd (110)	283,6	Décomposition de la diazirine (7)
CH_2 sur Ni (100)	284,9	Calcul par modèle des clusters (13)
CH sur Co polycristallin	283,8	Décomposition de CH_3Cl (9)
CH sur Ni polycristallin	283,9	"
CH ou C_{ads} sur Rh (111)	283,7	Décomposition de C_2H_4 (15)
CH sur Ni (100)	285,7	Calcul par modèle des clusters (13)
Carbone amorphe	284,4	Décomposition de C_2H_4 (15)
Carbone graphitique sur Rh (111)	285,0	"
Graphite sur Pt (111)	284,3	Décomposition de la diazirine (7)

Tableau IV.2 : Energie de liaison de C 1s en fonction de l'espèce présente en surface

En règle générale la déshydrogénation des fragments CH_x conduit à une baisse de l'énergie de liaison du pic 1s du carbone. Les valeurs les plus basses sont proches de 283,6 - 283,7 eV pour CH_2 (7) ou CH (15). Le carbone amorphe ou graphitique est plutôt compris entre 284,3 (7) et 285,0 eV (15). L'évolution de la position des pics de carbone visible sur la figure IV.16 est explicable comme une déshydrogénation en 2 étapes des résidus carbonés. Entre 170 et 300 K, la position du pic C 1s (284,03 eV) est indicative de la signature de la présence de radicaux CH_3 sur la surface. Au-dessus de 300 K la baisse de l'énergie de liaison de C 1s est probablement en relation avec une déshydrogénation des résidus carbonés pour donner, soit des groupements méthylènes, soit des groupements méthylidynes. A partir de 670 K une nouvelle déshydrogénation des résidus s'opère qui tend à former du carbone amorphe ou graphitique sur la surface. Cette tendance à la graphitisation des résidus carbonés sur platine à haute température est un phénomène déjà reporté à plusieurs reprises (16, 17, 18) (voir I.2.4).

Ce mécanisme de déshydrogénation en deux étapes semble en contradiction avec les résultats obtenus précédemment en spectroscopie de désorption thermique sur du HMDS condensé à 100 K sur platine (111). En effet, dans ces expériences du méthane et de l'hydrogène sont détectables à trois températures différentes, soit 245, 300 et 430 K ce qui suggère un mécanisme en trois étapes. Néanmoins, entre 220 et 300 K une faible baisse de l'énergie de liaison du carbone 1s est visible sur la figure IV.16, ce qui pourrait être un signe d'une déshydrogénation des résidus entre ces deux températures. Comme les variations sont inférieures à 0,1 eV, nous ne pouvons pas trancher dans ce cas.

La quantité de carbone déposée baisse en valeur absolue entre 100 et 670 K puis augmente de nouveau. Ce phénomène est due à la formation à haute température de carbone amorphe ou graphitique qui s'accumule irréversiblement en surface du platine (16).

Au vu de ces résultats il semble que le HMDS pourrait être utilisé avec profit pour l'étude des groupements carbonés en surface des catalyseurs. Les dépôts de HMDS sous basse pression permettent, en effet, d'obtenir des groupes CH_3 et CH_2 avec relativement peu d'autres espèces contrairement à des produits tels ICH_3 ou $BrCH_3$ qui laissent en surface, après décomposition, une quantité importante d'iode ou de brome.

3. Conclusions

L'ensemble des résultats obtenu permet d'émettre une hypothèse sur les mécanismes de l'adsorption et de la décomposition de HMDS sous basse pression.

Les réactions chimiques principales mises en jeu pourraient être (les températures ne sont qu'indicatives) dans le cas de monocristaux de platine (111) ou (110) :

100 K	$(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3$	condensation tridimensionnelle sur platine
150 - 170 K	Désorption des multicouches de HMDS	
230 K	$HMDS_{ads} \rightarrow (CH_3)_{6-n}H_nSi_2O_g + n\ CH_{3ads}$	décomposition de HMDS
245 K	$CH_{3ads} \rightarrow CH_{2ads} + H_{ads}$ $CH_{3ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{4g}$	déshydrogénation
300 K	$CH_{2ads} \rightarrow CH_{ads} + H_{ads}$ $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_{2g}$ $CH_{3ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{4g}$	déshydrogénation
430 - 920 K	$CH_{ads} \rightarrow C_{ads} + H_{ads}$ $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_{2g}$	tendance à la graphitisation des dépôts carbonés

Ce mécanisme ne tient pas compte de la présence d'une très faible proportion de silicium et d'oxygène sur la surface du platine jusqu'à 300 K qui laisse supposer un mécanisme global plus complexe que celui présenté ici.

Les résidus carbonés présents sur le catalyseur après exposition à HMDS devraient être oxydés sur le platine dès que l'on augmentera la température en présence d'oxygène ce qui libérera la surface du catalyseur. Les mécanismes proposés n'expliquent donc pas directement la capacité d'empoisonnement du HMDS vis-à-vis du platine (voir I.2.3). On comprend mal, en effet, comment la présence sur le catalyseur des résidus carbonés de la décomposition de HMDS pourrait annihiler ses propriétés catalytiques. Les travaux antérieurs effectués à pression atmosphériques sur le sujet (voir le paragraphe I.2.3.2) font

tous références à la présence d'organosiloxanes (23) ou de silice (24) sur la surface des catalyseurs après des expositions à HMDS. Nos expériences ont démontré que, sous basse pression la composition de la couche adsorbée était différente et que l'adsorption de HMDS, dissociative dès 230 K, provoquait la formation d'un ou de plusieurs organosiloxanes légers qui désorbe du platine en dessous de la température ambiante.

Il est donc probable que les mécanismes se déroulant sous air à pression atmosphérique ne peuvent être extrapolés directement des résultats obtenus sous basse pression. Il convient donc de compléter cette étude par des expériences sous pression atmosphérique.

Références bibliographiques

1. C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six et W.T. Jansen, J.A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1992) 933.

2. Mane Mane, Thèse Université de Nancy I (1993).

3. A. Cornu et R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden and Son Ltd, 1966.

4. G.B. Fisher et J.L. Gland, Surf. Sci., 94 (1980) 446.

5. J. Fusy et R. Ducros, Surf. Sci., 176 (1986) 157.

6. R.J. Levis, J. Zhicheng, et N. Winograd, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 4605.

7. S.S. Monim, P.H. McBreen, Surf. Sci., 264 (1992) 341.

8. V.A. Ukraintsev, I. Harrison, Surface Science Letters, 286 (1993) L571 - L576.

9. F. Steinbach, J. Kiss et R. Krall, Surf. Sci., 157 (1985) 401 - 412.

10. M. E. Henderson, G.E. Mitchell, J.M. White, Surf. Sci., 248 (1991) 279 - 286.

11. F. Zaera, Surf. Sci., 262 (1992) 335 - 350.

12. N. Kruse, M.Rebholz, V. Matolin, G.K. Chuah et J.H. Block, Surface Science Letters, 238 (1990) L457.

13. P.E.M. Siegbahn et I. Panas, Surf. Sci., 240 (1990) 37.

14. X.L. Zhou, F. Solymosi, P.M. Blass, K.C. Cannon et J.M. White, Surf. Sci., 219 (1989) 294.

15. R.J. Levis, L.A. DeLouise, E.J. White et N. Winograd, Surf. Sci., 230 (1990) 35.

16. A.D. Van-Langeveld, J.P.F.M. Van-Hertrooy, J.B.W.P. Loos et J.W. Niemantsverdriet, Vacuum, 38 (1988) 393-395.

17. G.A. Somorjai et S.M. Davis, Platinum Met. Rev., 27 2 (1983) 54-64.

18. D. Duprez, M. Hadj Aissa et J. Barbier, Applied Cat., 49 (1989) 67 - 74.

19. C.F. Cullis et B.M. Willatt, J. Catal., 86 (1984) 187-200.

20. H. Bock, P. Mollère, G. Becker et G. Fritz, Journal of Organometallic Chemistry, 61 (1973) 113 - 125.

21. D. Santry et G. Segal, J. Chem. Phys., 47 (1967) 158.

22. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397.

23. C.F. Cullis et B.M. Willatt, J. Catal., 86 (1984) 187-200.

24. V. Sommer, R. Huck, G. Heiland and D. Kohl, Communication présentée à la conférence Eurosensors V, Rome, 30 Sept - 2 Oct. 1991.

25. R.C. Gray, J.C. Carver et D.M. Hercules, J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 8 (1976) 343 - 357.

26. M.J.S. Dewar, J.J.P. Stewart, E.G. Zoebisch et E.F. Healy, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3902.

27. J.J.P. Stewart, J. Comput. Chem., 10 (1989) 209.

Chapitre V.

Etude de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine à pression atmosphérique

Plan du chapitre V

1. Introduction 94

2. Etude XPS de l'adsorption de HMDS sous pression atmosphérique d'azote 94
2.1 Procédure expérimentale 94
2.2 Résultats expérimentaux 95
2.2.1 Pic C 1s 96
2.2.2 Pic O 1s 96
2.2.3 Pic Si 2s et Si 2p 99
2.3 Discussion 100
2.4 Comparaison des résultats obtenus sur l'adsorption sous basse et haute pression de HMDS sur platine 101

3. Etude par spectrométrie de masse de l'adsorption de HMDS sur poudre d'alumine platinée 102
3.1 Produits obtenus pendant les expositions à HMDS 103
3.1.1 Entre 20 et 200 °C 103
3.1.2 Au-dessus de 200 °C 105
3.2 Recuits des échantillons après exposition à HMDS 106
3.2.3 Tests avec de l'alumine pure 108
3.2.4 Discussion 108

4. Conclusions 109

Références bibliographiques 110

1. Introduction

Si nous cherchons à extrapoler les résultats obtenus sous basse pression pour l'adsorption de HMDS sur platine aux phénomènes se déroulant lors de l'utilisation courante des capteurs de méthane, plusieurs points importants sont à considérer dont, en particulier, les effets de la pression d'étude et de la présence ou non d'oxygène dans la phase gazeuse.

Plusieurs exemples existent de phénomènes se déroulant différemment selon la pression utilisée dans l'étude. C'est le cas, par exemple, de l'adsorption du méthane sur le platine (voir paragraphe I.2.2.2). Nous allons donc étudier, dans un premier temps, l'effet de la pression seule sur les mécanismes d'adsorption du HMDS sur des films de platine. Pour ce faire, nous avons repris une partie des manipulations effectuées dans le chapitre IV en effectuant des expositions sous pression atmosphérique avec un mélange composé d'azote et de HMDS. L'azote possède comme double avantage d'être inerte vis-à-vis du platine et d'être le principal constituant de l'air ce qui nous rapproche des conditions d'utilisations normales des explosimètres.

Dans un second temps, nous avons mené des analyses par spectrométrie de masse de la phase gazeuse après passage sur le catalyseur (V.4) ce qui nous permet d'obtenir des informations sur les espèces volatiles issues de la décomposition de HMDS sous pression atmosphérique. Le catalyseur utilisé est constitué de platine dispersé sur alumine qui possède une surface métallique importante et nous apporte des informations sur les mécanismes d'empoisonnement des capteurs de type pellistors.

L'étude complète de l'empoisonnement par HMDS, sous pression atmosphérique, en présence d'oxygène, sera effectuée dans le chapitre VI, en même temps que l'étude des effets de HMDS sur l'activité catalytique du platine.

2. Etude XPS de l'adsorption de HMDS sous pression atmosphérique d'azote

2.1 Procédure expérimentale

Le montage utilisé est centré autour de l'appareil ESCA décrit en III.2. Les expositions sont ici réalisées dans le micro-réacteur à pression atmosphérique. Les spectres XPS sont collectés dans des conditions similaires à celles décrites dans le paragraphe IV.2. Le mélange gazeux est préparé en faisant buller de l'azote (Airgaz, pureté 99,99 %) à un débit fixé arbitrairement à 10,00 ± 0,05 cm^3 TPN/mn dans une réserve de HMDS liquide maintenue à 274 ± 1 K. La pression partielle de HMDS ainsi obtenue est, après un temps de mise à l'équilibre du système, proche de 9 torrs (1) soit 1,2 ± 0,1 % de la phase gazeuse totale (1 atmosphère). Cette quantité est constante tout au long des manipulations. Entre chaque expérience l'ensemble du dispositif est purgé à l'aide d'azote pur (99,99 %). Nous avons choisi volontairement d'utiliser une quantité importante de HMDS pour ces tests afin de limiter les temps d'expositions et, ainsi, les risques de pollutions accidentelles de l'échantillon.

Les échantillons de platine utilisés sont des témoins d'évaporation pour la fabrication des microcapteurs de méthane se présentant sous la forme de films de 9,4 µm d'épaisseur, 1 cm de largeur et 2 cm de longueur. Une description de ces films se trouve dans le paragraphe III.2.2.2.

Le chauffage de l'échantillon, décrit en III.2.1, entraîne l'apparition d'un gradient de température. Les analyses XPS, effectuées sur la zone centrale de l'échantillon, ne représentent donc que des moyennes sur une région où la température peut varier de ± 50 K par rapport à la température annoncée.

2.2 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé une série d'expositions de 5 minutes à HMDS pour différentes températures de l'échantillon de platine comprises entre 25 et 400 °C. A 25 °C, des expériences complémentaires sont effectuées avec des temps d'exposition de 10 et 30 mn. La stoechiométrie des dépôts mesurée par XPS est reportée sur la figure V.1.

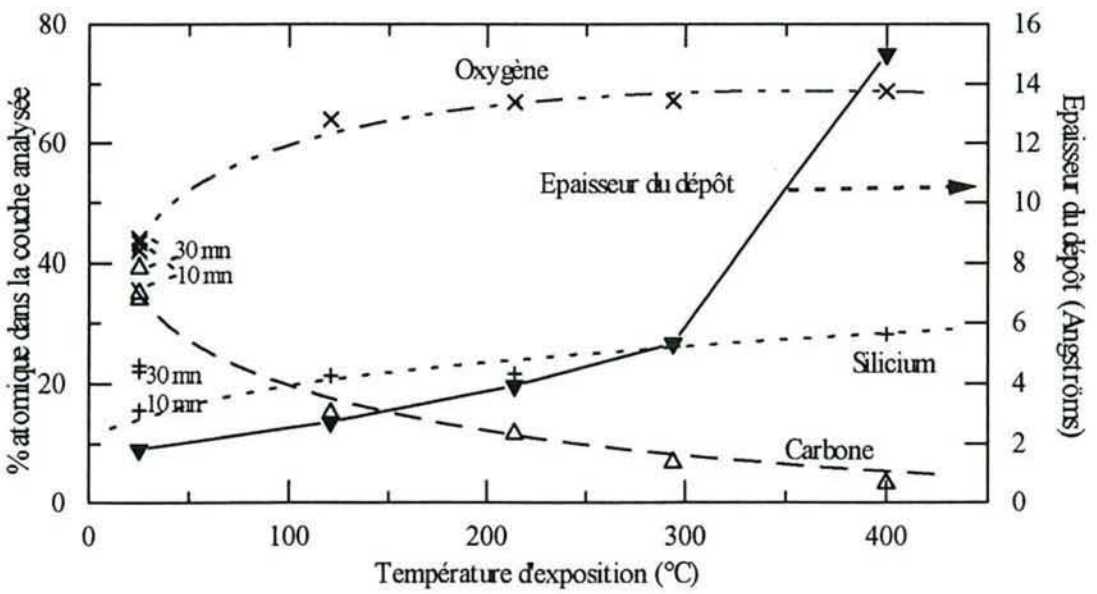


Figure V.1 : Evolution des pourcentages atomiques d'oxygène, silicium et carbone dans les dépôts en fonction de la température d'exposition à HMDS (dépôts de 5 mn)

Les seuls éléments détectables en surface sont les constituants de HMDS (carbone, oxygène, silicium) et le platine. Il apparaît clairement sur la figure V.1 que des dépôts de compositions très différentes de ceux obtenus sous basse pression (IV.2) sont obtenus. Sous vide, après adsorption de HMDS, les résidus présents en surface du platine sont presque exclusivement composés de carbone (et d'hydrogène difficilement détectable en XPS), alors que, dans le cas présent, nous obtenons majoritairement de l'oxygène et du silicium dans les dépôts. A température ambiante, nous obtenons des rapports O/Si et C/Si différents de ceux existant dans HMDS, ce qui nous indique que le HMDS est au moins partiellement dissocié à cette température. En dépit d'expositions très importantes (de

l'ordre de 10^{10} Langmuirs), les dépôts observés restent de faible épaisseur (quelques nanomètres au maximum).

A température ambiante, nous n'observons pas de variations importantes de la stoechiométrie des dépôts entre des expositions de 5 (dépôt 2 Å), 10 (3 Å) ou 30 mn (4,5 Å). La composition des résidus de surface évolue, par contre, en fonction de la température de l'exposition à HMDS. En particulier, le taux de carbone dans le dépôt tend à décroître rapidement avec la température jusqu'à 400°C. D'autres expériences effectuées dans des conditions proches ont montré qu'à partir de 450 °C le taux de carbone augmente à nouveau sans modification du rapport O/Si. A 500 °C, ce taux atomique de carbone atteint 25 %. Les taux de silicium et d'oxygène varient peu entre 100 et 500 °C avec un rapport O/Si qui tend vers 2 à 500 °C. L'épaisseur du dépôt croit en fonction de la température avec une augmentation très rapide à partir de 300 °C. Le dépôt atteint une épaisseur moyenne de 15 Å après 5 mn d'expositions à HMDS (1,2 %) - N_2 à 400 °C.

La figure V.2 reporte les spectres de détails obtenus par XPS sur ces dépôts. Nous allons examiner successivement chaque série de pic.

2.2.1 Analyse du niveau C 1s

Nous observons sur la figure V.2 une baisse très rapide de l'intensité du pic de carbone quand la température d'exposition augmente. Le pic C1s obtenu à 25 °C possède une largeur à mi-hauteur anormalement élevée (3,0 eV contre environ 2 eV habituellement pour un pic unique de carbone dans des conditions de résolution équivalentes) et un épaulement autour de 286 eV (peu visible sur la fig. V.2). Ceci indique la présence dans ce spectre de plusieurs pics incomplètement résolus. Nous avons donc pratiqué une déconvolution, en utilisant deux pics de carbone de formes gaussiennes, dont le résultat est présenté sur la figure V.2.a. L'un, situé à 284,3 eV (largeur à mi-hauteur 2,0 eV) correspond à 71 ± 6 % de l'aire totale du pic et à du carbone de type aliphatique ou lié à du silicium, l'autre situé à 286,2 eV (largeur à mi-hauteur 2,4 eV) à du carbone lié à de l'oxygène. Ces valeurs représentent les moyennes sur trois traitements effectués sur des spectres différents. Nous avons donc au minimum deux types d'environnements chimiques pour le carbone dans ces dépôts. Au-dessus de 25 °C, les pics XPS du carbone correspondent à du carbone de type aliphatique mais sont trop peu intenses pour permettre une étude approfondie. Dans les dépôts effectués au-dessus de 450 °C, les pics 1s du carbone (non représentés sur la figure V.2) possèdent une énergie de liaison de 284,36 ± 0,15 eV, qui les placent dans la zone du carbone de type aliphatique, amorphe ou graphitique (3, 4, 6).

2.2.2 Analyse du niveau O 1s

Sur les pics O 1s, nous observons des épaulements à 530 eV qui nous ont conduit à une déconvolution de ces pics en deux contributions dont un exemple est présenté sur la figure V.2.b. La décomposition permet d'obtenir un pic majoritaire à toutes les températures dont l'énergie de liaison varie de 531,7 ± 0,20 eV à 121 °C à 532,80 eV à 400 °C et un pic peu intense autour de 529,7 ± 0,1 eV. Le rapport des intensités de ces deux pics varie peu en fonction de la température de dépôt et reste proche de 9 ± 0,5, leurs largeurs respectives, respectivement égale à 2,1 et 1,8, sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (14).

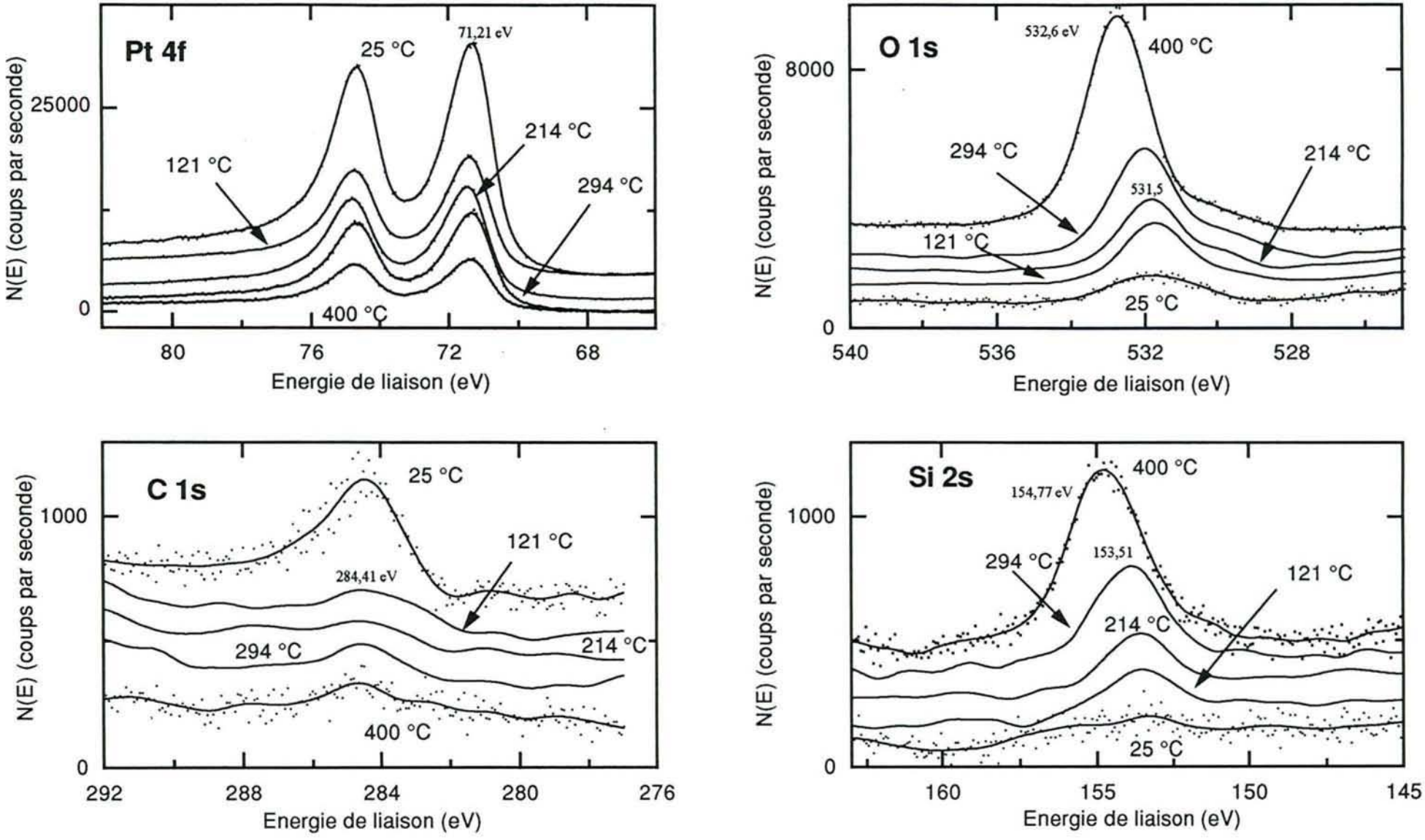


Figure V.2 : Spectres XPS de détails de rubans de platine exposés 5 mn à pression atmosphérique à HMDS 1,2 % - N_2

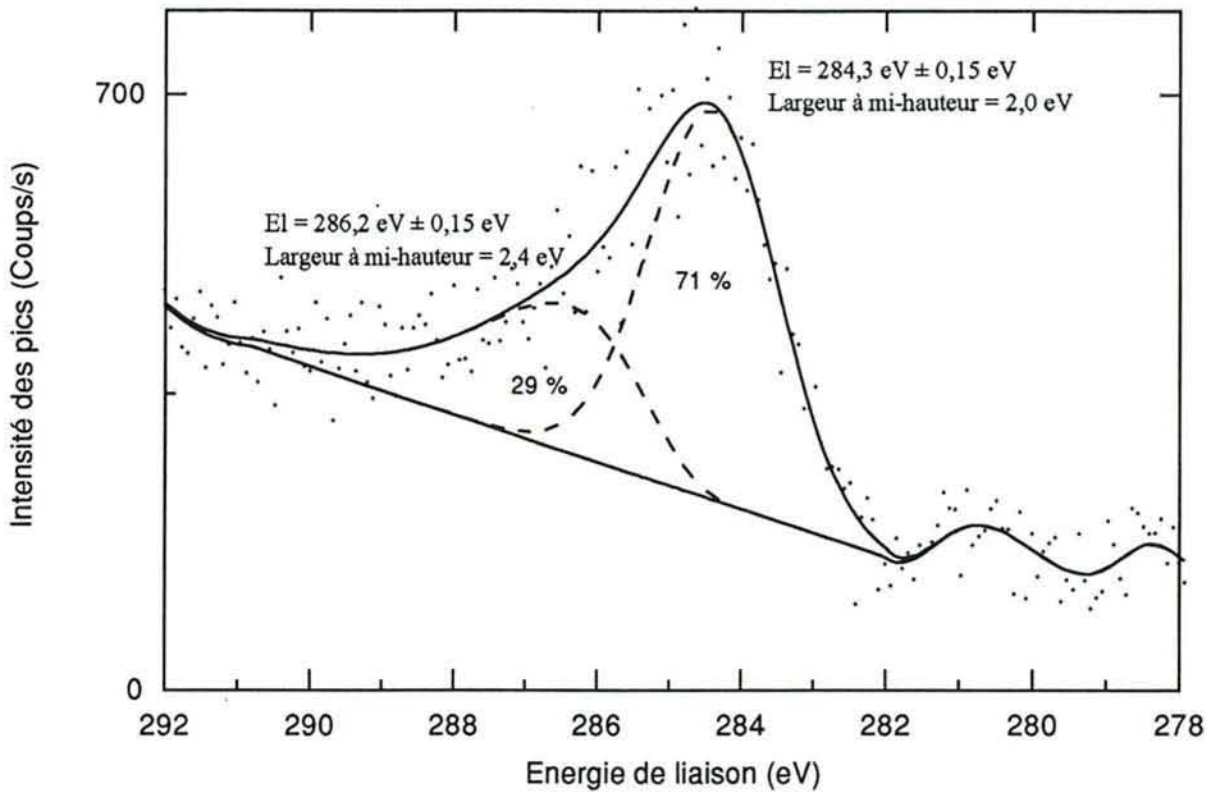


Figure V.2.a : Pic 1s du carbone obtenu après exposition à HMDS - N_2 à température ambiante - Déconvolution des pics

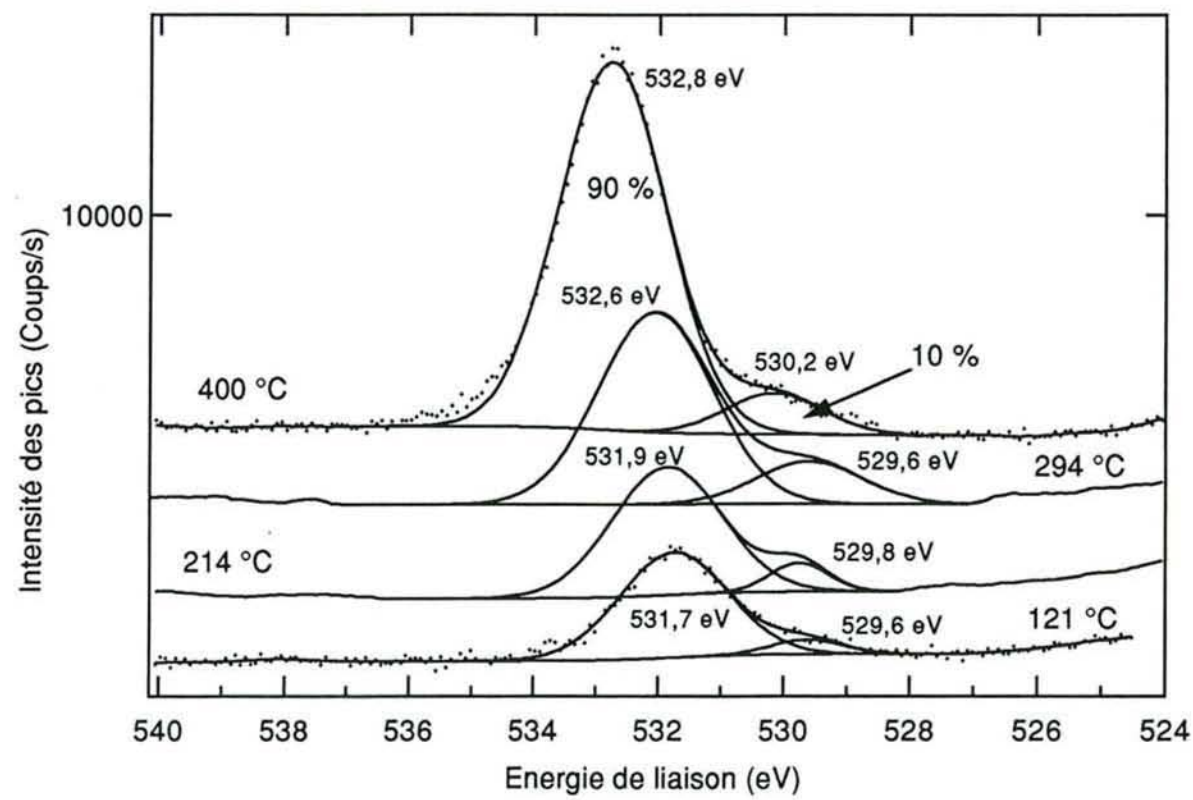


Figure V.2.b : Pic 1s de l'oxygène obtenus après exposition à HMDS - N_2 entre 121 et 400 °C - Déconvolution des pics

Le déplacement des pics de silicium et oxygène vers les hautes énergies de liaison quand la température augmente est accompagné d'une variation de l'écart entre les pics 2s du silicium et 1 s de l'oxygène qui passe de 378,38 à 294 °C à 377,84 à 400 °C. Nous ne pouvons pas attribuer ceci uniquement à un effet de charge puisque, dans ce cas, les différents pics seraient affectés de façons similaires. Nous en déduisons donc qu'il y a formation, autour de 400 °C, d'une nouvelle espèce sur la surface.

2.2.3 Analyse des niveaux Si 2s et Si 2p

Sur la figure V.2, la largeur à mi-hauteur des pics représentatifs du silicium augmente en fonction de la température de l'exposition préalable à HMDS. Elle est de 2,3 ± 0,2 eV à température ambiante et de 3,2 ± 0,1 eV à 400 °C. Ces pics ne présentant pas d'épaulements ou d'accidents visibles, nous n'avons pas tenté de les déconvoluer en plusieurs états différents. La largeur de ce pic peut être une indication de l'existence de plusieurs états d'oxydation du silicium dans le dépôt (15).

A des températures inférieures à 294 °C, le pic de silicium possède une énergie de liaison de 153,43 ± 0,15 eV ce qui est loin des valeurs obtenues pour du HMDS adsorbé de façon moléculaire (152,56 eV voir paragraphe IV.2.3) et se rapproche plus des valeurs obtenues pour des composés de type polyorganosiloxanes (153,1 eV).

De même le pic 2p est situé à 102,75 ± 0,15 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues par Wagner et col. pour des composés de même type (5). Pour les dépôts à plus de 400 °C, le pic 2s du silicium se situe à une énergie de liaison de 154,7 ± 0,15 eV, qui le place dans la zone des composés de type silice (154,8 eV) ou quartz (154,4 eV) (2, 5). La position du pic 1 s de l'oxygène (532,61 eV) est, de même, compatible avec celle de l'oxygène dans un composé proche de la silice (5).

En complément de ces résultats, nous avons réalisé des dépôts à 465 °C avec des temps d'expositions croissants. Nous observons dans ce cas une variation similaire des pics 1s de l'oxygène et 2s et 2p du silicium vers les grandes énergies de liaison. Cette variation peut atteindre 0,8 eV entre une exposition à 3.10^8 Langmuirs et une à 10^{10} Langmuirs. Ces glissements des pics sont vraisemblablement attribuables à un mécanisme d'effet de charge (II.2.7) dû au caractère isolant électrique de la couche formée. Cet effet n'est pas visible sur les pics 4f du platine et peu marqué sur le pic 1s du carbone. Si le carbone faisait partie de la couche comportant le silicium et l'oxygène, l'effet de charge serait le même pour les pics de ces trois espèces. Comme ce n'est pas le cas nous pensons que le carbone n'est pas, ou très peu, incorporé dans la couche isolante.

Si nous chauffons sous air ambiant, entre 500 et 600 °C, des échantillons préalablement empoisonnés par HMDS entre 400 et 500 °C, nous observons une diminution du signal du platine et du carbone, avec une augmentation sensible de l'effet de charge visible sur les pics du silicium et de l'oxygène. Ces variations des pics du platine peuvent être dues à deux phénomènes :

- une homogénéisation du dépôt qui provoquerait un recouvrement des zones où le platine est encore visible. Ceci dans l'hypothèse d'un dépôt inhomogène ;

- une ségrégation de silicium vers la surface qui augmenterait l'épaisseur du dépôt.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Nous ne pouvons pas actuellement faire la différence entre ces deux phénomènes. La diminution du signal du carbone est probablement due à une combustion des composés carbonés présents en surface.

2.3 Discussion

L'ensemble des observations précédentes permet de décrire qualitativement les phénomènes se déroulant à pression atmosphérique en l'absence d'oxygène. Dès la température ambiante, l'adsorption du HMDS est dissociative comme l'atteste la stoechiométrie des dépôts et l'énergie de liaison des pics XPS obtenus qui sont sensiblement différents de ce que nous trouvons pour du HMDS moléculaire (Chap. IV). Les dépôts sont majoritairement constitués, entre 100 et 400 °C, de silicium et d'oxygène. Au-dessus de 400 °C et au-dessous de 100 °C, une proportion importante de carbone est visible.

A 400 °C et plus il semble que le carbone, d'une part, le silicium et l'oxygène, d'autre part, forment des espèces différentes sur la surface. Ceci est en particulier suggéré par les dépôts pratiqués à 465 °C, où un effet de charge est visible sur les pics de l'oxygène et du silicium mais pas sur ceux du carbone. De plus, un chauffage sous air de ces dépôts entraîne une disparition du carbone visible en surface sans modifications notables des pics Si 2s et O 1s.

La forme chimique des espèces présentes peut être partiellement déterminée. Après des expositions à moins de 400 °C, nous retrouvons des groupements carbonés en surface qui sont majoritairement sous forme de carbone de type aliphatique ou lié à du silicium. Les pics obtenus pour le silicium et l'oxygène indiquent que les composés obtenus entre l'ambiante et 400 °C pourraient être des polyorganosiloxanes (12) qui évolueraient à plus haute température pour donner de la silice. La multiplicité des pics de carbone après des expositions à température ambiante pourrait être due à l'implication d'une partie des atomes de carbone présents en surface dans ces polyorganosiloxanes. Au-dessus de 400 °C, l'accroissement de la quantité de carbone détectée est probablement due à l'accumulation de carbone amorphe ou graphitique dans les dépôts. La formation de carbone graphite à haute température a déjà été reportée à plusieurs reprises (8, 9, 10, 11, paragraphe IV.2) et constitue une évolution courante des dépôts de type aliphatique sur la surface du platine. Les positions des pics du silicium et d'oxygène, ainsi que le rapport atomique O/ Si qui est proche de 2, sont des preuves d'une tendance à la formation d'un composé proche de la silice au-dessus de 400 °C. La forme et la largeur des pics de l'oxygène et du carbone nous démontrent qu'ils possèdent au minimum deux types d'environnements chimiques sur la surface.

En surface, il existe un large excès d'oxygène qui implique qu'une grande partie du silicium a quitté la surface par désorption d'un composé riche en silicium, ou a suffisamment ségrégé vers l'intérieur du platine pour devenir indécelable en XPS. L'éventuel composé gazeux impliqué devrait être différent de ceux détectés par TDS (IV.2.4) car le rapport Si / O de ces molécules est semblable à celui existant dans HMDS, ce qui ne peut pas conduire à une accumulation d'oxygène en surface. Nous ne pouvons totalement exclure la possibilité d'une pollution par de l'oxygène résiduel existant dans le

réacteur. Nous n'avons pas détecté d'oxygène dans le dispositif, mais les dépôts sont faibles (15 Angströms au maximum) et il suffirait de traces d'oxygène pour modifier sensiblement la stoechiométrie mesurée par XPS.

2.4 Comparaison des résultats obtenus sur l'adsorption sous basse et haute pression de HMDS sur platine

La composition des dépôts varie considérablement en fonction de la pression à laquelle est effectuée l'étude. Sous basse pression les dépôts sont, au-dessus de -43 °C (230 K), constitués presque exclusivement de composés carbonés, le silicium et l'oxygène n'apparaissant qu'à l'état de traces. Sous pression atmosphérique, les dépôts comportent toujours une proportion très importante de silicium et d'oxygène, qui peut atteindre 90 % du total des espèces détectés sur le platine dans le cas d'exposition à HMDS entre 120 et 400 °C. La quantité de carbone mesurée n'est importante qu'à partir de 450 °C (723 K).

Il n'a pas été possible de déterminer, après des dépôts à pression atmosphérique, la nature précise des composés carbonés présents en surface après des expositions à des températures allant de 25 à 400 °C. Nous savons néanmoins qu'ils sont probablement en grande partie de nature aliphatique. Aucun des résultats obtenus ne nous permet de penser que les groupements carbonés résultant des expositions à HMDS évoluent de façons différentes sous haute et basse pression en fonction de la température. Les composés carbonés se comportent donc probablement de façon similaire dans les deux cas avec la formation de groupements CH_x sur la surface qui subissent des déshydrogénations successives jusqu'à l'obtention, à partir de 400 °C sous pression atmosphérique, de carbone amorphe ou graphitique sur la surface, ce qui est observée dans les deux domaines de pression utilisés.

Les différences observées dans la composition des dépôts proviennent donc plus probablement de variations dans les quantités de silicium et d'oxygène plutôt que dans celle du carbone.

Plusieurs conditions importantes varient si nous modifions la pression à laquelle le dépôt est effectué :

- l'accommodation thermique des gaz est fortement modifiée par la pression d'étude. Sous pression atmosphérique, les molécules gazeuses situées près de l'échantillon ont une température moyenne proche de la sienne. Sous basse pression, le libre parcours moyen des molécules gazeuses est souvent supérieur aux dimensions de l'enceinte ce qui implique que les chocs moléculaires se font principalement avec les parois de l'appareil. Les gaz sont donc à la température de l'enceinte soit, dans la majorité des cas, 298 K ;
- le pompage continu sous vide qui fait que les molécules désorbant de la surface sont rapidement éloignées de l'échantillon. Ceci déplace les équilibres chimiques faisant intervenir des composés gazeux vers la formation de ces composés ;
- la présence d'une couche gazeuse limite sous pression atmosphérique.

Une interprétation des phénomènes observés doit tenir compte des principaux résultats obtenus jusqu'ici, qui sont :

- le HMDS se dissocie sur platine à une température inférieure ou égale à la température ambiante sous pression atmosphérique et à 230 K sous basse pression (Chap. IV) ;

- la dissociation donne au moins deux espèces : l'une carbonée, par exemple des groupements méthyles, l'autre de type organosiloxane ;

- les organosiloxanes désorbent, sous vide, en grande partie dès leur formation, ce qui indique une adsorption faible sur la surface du platine ;

- à pression atmosphérique, nous détectons sur la surface des espèces comportant du silicium et de l'oxygène qui tendent à former de la silice quand nous augmentons la température.

Un des mécanismes simples possibles pourrait être constitué de deux étapes :

- une première étape où le HMDS se dissocie pour former deux espèces, l'une carbonée de type groupements méthyles par exemple, l'autre siliconée (noté Sil) qui désorbe ensuite de la surface. Un exemple de mécanisme possible pourrait être :

$$\text{HMDS} \xrightarrow{Platine} n(CH_3)_{ads} + Sil_{ads} \qquad [1]$$

$$Sil_{ads} \Longleftrightarrow Sil_g \qquad [2]$$

Ce schéma est issu de celui proposé pour interpréter les résultats obtenus sous vide (voir chap. IV). Le composé siliconé n'intervenait plus dans les mécanismes se déroulant sous basse pression puisqu'il était évacué par pompage dès sa désorption et que sa probabilité de retour sur la surface était très faible. Sous pression atmosphérique nous devons envisager d'autres phénomènes ultérieurs à ces premières étapes.

La seconde étape pourrait ainsi consister en une réaction mettant en jeu le composé Sil et formant sur le platine de nouveaux groupements méthyles et un composé de type silice (Silic) irréversiblement adsorbé sur la surface. Un tel mécanisme pourrait s'écrire :

$$Sil_g \xrightarrow{Platine} (CH_3)_{ads} + Silic_{ads} \qquad [3]$$

Sous pression atmosphérique la concentration de Sil_g sera importante au voisinage du platine du fait de la couche de gaz stationnaire autour de l'échantillon et la réaction [3], représentant le retour des produits vers la surface, pourra se dérouler et conduire à un dépôt de silicium et d'oxygène sur la surface.

Ce type de mécanisme simplifié peut permettre d'expliquer qualitativement les résultats obtenus et de compléter les réactions d'adsorption et de décomposition présentées en conclusion du chapitre IV.

3. Etude par spectrométrie de masse de l'adsorption de HMDS sur poudre d'alumine platinée

Nous nous proposons de suivre, par spectrométrie de masse, l'évolution de la phase gazeuse au cours des expositions du catalyseur à HMDS. Le dispositif utilisé est décrit dans le chapitre III.4 et sur la figure III.6. Contrairement aux résultats obtenus sous vide

(TDS), la sensibilité est insuffisante en spectrométrie de masse si nous utilisons des films de platine dont la surface n'est que de quelques cm^2. Il nous faut donc employer un catalyseur disposant d'une aire de platine beaucoup plus importante. Notre choix s'est porté sur des catalyseurs de type platine dispersé sur alumine (Pt/Al_2O_3) qui, outre leur surface spécifique métallique importante, présentent l'avantage d'être utilisés dans certains capteurs de gaz de type pellistor. Cette étude n'est pas exhaustive, seuls certains pics de spectrométrie de masse sont suivis, en particulier les pics représentatifs du méthane (m/e = 15 et 16) et de l'hexaméthyldisiloxane (m/e = 131 et 147) (se reporter au tableau IV.1 pour une attribution de ces pics de spectrométrie de masse)

Chaque échantillon utilisé est dégazé à 300 °C sous azote pendant 3 heures avant chaque manipulation, ce qui permet, en particulier, de retirer une partie de l'eau condensée dans la poudre. Nos températures maximales de catalyseur sont volontairement limitées à 550 °C pendant les expériences pour éviter un frittage éventuel de l'échantillon.

3.1 Produits obtenus pendant les expositions à HMDS..

Nous avons exposé le catalyseur à un flux continu d'un mélange de HMDS (1,2 %) dans de l'air synthétique ou de l'azote. Pendant les expositions, nous suivons la composition de la phase gazeuse à la sortie du réacteur où se trouve placé l'échantillon de poudre d'alumine platinée (Pt/Al_2O_3). En fonction de la température du catalyseur, plusieurs comportements sont apparus :

3.1.1 Entre 20 et 200 °C

La figure V.3 reporte l'évolution des pics m/e = 131 et 147 pendant et après une exposition de 30 minutes à 20 °C d'un échantillon de 0,280 ± 0,001 g de Pt/Al_2O_3.

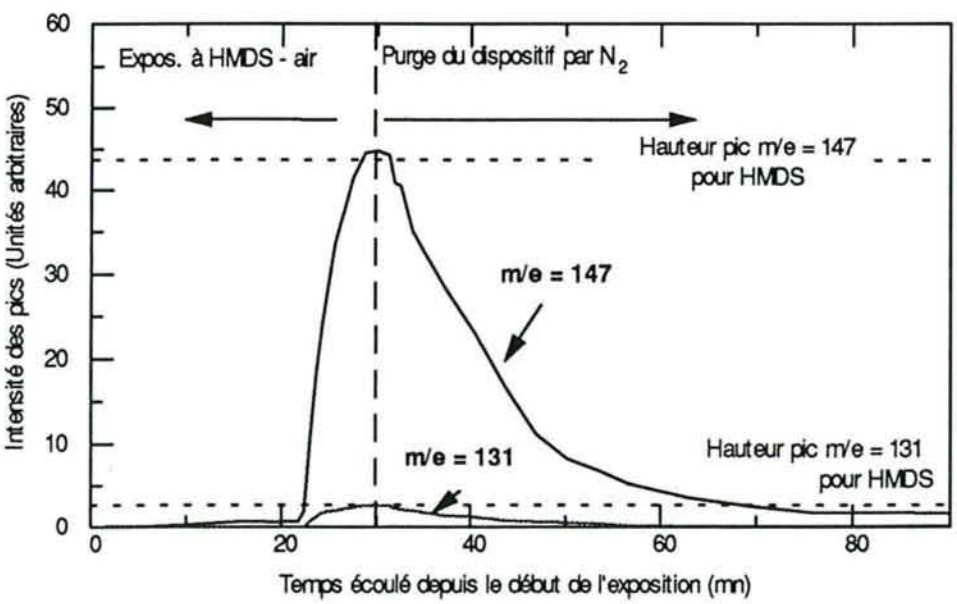


Figure V.3 : Evolution des pics m/e = 131 et 147 pendant et après les expositions à 20°C avec un mélange HMDS 1,2 % - air (11,75 cm^3 / mn) - Exposition de 30 mn

Les pics 131 et 147 ne sont détectables, à la sortie du réacteur, qu'après une période d'induction qui atteint, dans l'exemple de la figure V.3, 22 minutes. La figure V.3 montre que si nous coupons l'arrivée de HMDS et purgeons le dispositif avec de l'azote pur (11,75 cm^3/mn), la décroissance des pics est lente. Les pics 131 et 147 ne disparaissent que deux heures après la fin de l'exposition à HMDS. La figure V.3 est observable pour des expositions à des températures supérieures (20 - 200 °C), avec toutefois des temps d'attente avant l'apparition des pics 131 et 147 qui baissent en fonction de la température. La figure V.4 reporte les périodes d'inductions obtenues avant l'apparition de HMDS (ou de méthane pour les températures supérieures à 400 °C, voir V.3.1.2) dans la phase gazeuse à la sortie du réacteur pour différentes températures d'expositions.

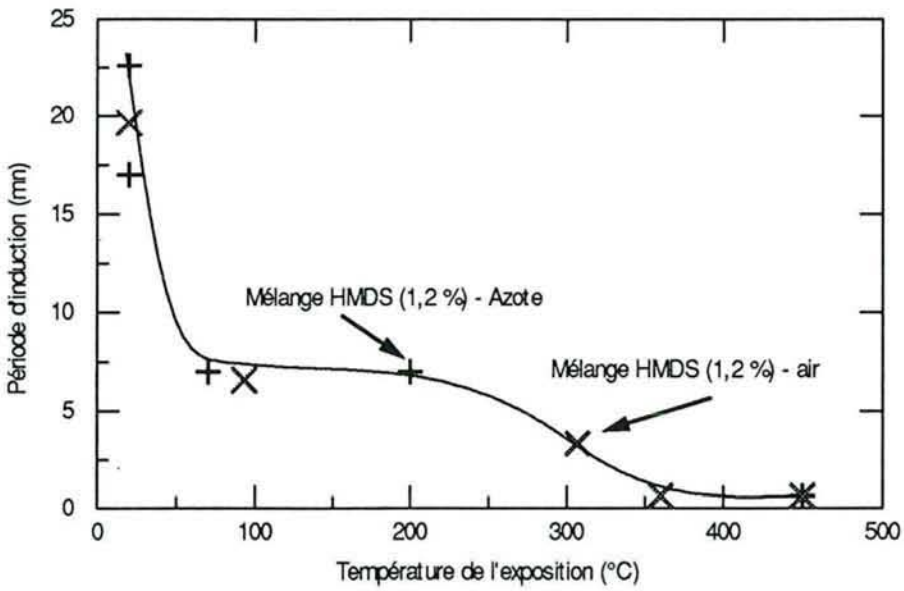


Figure V.4 : Corrélation entre le temps d'attente avant l'apparition de pics de HMDS ou de méthane et la température d'exposition pour un échantillon de 0,25 g.

Nous n'observons pas de différences notables entre les résultats obtenus avec des mélanges comportant de l'azote ou de l'air. Le type du gaz servant de vecteur pour le HMDS ne semble donc pas jouer un rôle important dans ce phénomène. Notons que la période d'induction décroît de façon très importante entre 25 et 80 °C, puis semble passer par un palier et baisse ensuite jusqu'à correspondre au temps de réponse de l'appareil (1 minute) à 350 °C et plus.

Sur la figure V.3 sont reportées les intensités des pics correspondant au HMDS initialement envoyé sur le catalyseur. Le rapport des pics 131 et 147 (0,057 ± 0,001) au bout de 30 minutes d'exposition est égal à celui obtenu avec du HMDS pur (0,0568) dans les mêmes conditions, l'intensité des pics est légèrement inférieure à celle correspondant au HMDS envoyé.

Nous avons pratiqué des expositions de courtes durées entrecoupées de longs temps où seul de l'azote est envoyé sur le catalyseur. Après des expositions de quelques minutes, nous n'observons pas de HMDS à la sortie du réacteur et ceci même après des temps d'attente d'une heure. Le HMDS n'est donc pas simplement ralenti au passage du catalyseur. Du HMDS n'est visible qu'après plusieurs expositions successives dont le nombre dépend de la masse de poudre utilisée. Il n'est arrêté par la poudre d'alumine platinée que jusqu'à ce qu'une saturation du catalyseur se produise. Par la suite, il peut traverser la poudre pratiquement sans perturbation. Ceci n'exclut pas un certain retard du HMDS dû à la traversée de la poudre.

A partir des résultats de la courbe V.3, nous pouvons mesurer la quantité de HMDS retenue par la poudre. En calculant l'aire sous la courbe correspondant au pic m/e = 147 et en la comparant avec l'aire située sous le niveau théorique du pic 147 dans HMDS entre 0 et 30 minutes (temps de l'exposition) on obtient le pourcentage de HMDS adsorbé sur le catalyseur, soit 34 %. Cette quantité correspond à $6{,}0.10^{-5}$ mole de HMDS ce qui ramené à un gramme de catalyseur nous donne $2{,}1.10^{-4}$ mol. Cette valeur est à comparer avec le nombre d'atomes de platine de surface contenus dans l'échantillon. Nous avons déterminé par BET (III.6) que la surface de platine dans la poudre de Pt/Al_2O_3 est égale à 8 m^2/g (III.6), ce qui correspond à $2{,}0.10^{-4}$ mole de platine en surface par gramme de catalyseur si nous prenons une valeur moyenne de $1{,}5.10^{15}$ atomes de platine en surface par cm^2. Ces deux valeurs sont proches, ce qui semble indiquer que l'arrêt du HMDS par la poudre est lié à la présence de métal dans l'échantillon et pas à une quelconque condensation de HMDS dans les pores de la poudre ou sur l'alumine.

3.1.2 Au-dessus de 200 °C

Au-dessus de 200 °C la période d'induction décroît fortement pour n'être pratiquement plus observable à 350 °C. Dans le même temps, la hauteur des pics attribués au HMDS baisse (Figure V.4). Au-dessus de 400 °C, nous ne détectons plus de HMDS dans la phase gazeuse pour des temps d'expositions de 30 minutes ou moins. La décroissance des pics du HMDS est accompagnée d'une croissance des pics 1, 13, 15 et 16. Les rapports des pics 15 et 16 et celui des pics 13 et 16, égaux respectivement à 0,870 ± 0,005 et 0,080 ± 0,005, permettent d'attribuer sans ambiguïté ces pics à du méthane (13).

Les quantités de méthane détectées pendant les expositions correspondent, pour un échantillon de platine de 0,25 g, à 3,1 ± 0,2 % de la phase gazeuse à 400 °C et à 1,7 ± 0,2 % à 370 °C. Ceci indique que la dissociation de HMDS à cette température met en jeu la rupture de plusieurs liaisons Si - C. Initialement, la phase gazeuse contient 1,2 % de HMDS ce qui nous donne un maximum de 6 x 1,2 = 7,2 % de méthane à la sortie du réacteur dans l'hypothèse où tous les groupements CH_3 forment du méthane. Une partie importante des composés carbonés reste donc sur le catalyseur ou liée à du silicium après la décomposition de HMDS à 350 °C et plus.

Nous avons soumis un échantillon à des cycles d'expositions à HMDS de quatre minutes entrecoupés de purges du réacteur par de l'azote pendant vingt minutes, en augmentant la température à chaque nouveau cycle. L'analyse par spectrométrie de masse des gaz à la sortie du réacteur est reportée sur les figures V.5.a (pics entre m/e = 1 et 18) et b (pics entre m/e = 36 et 58). Sur ces figures, la contribution de l'air synthétique constituant le gaz vecteur a été retirée. Peu de produits sont détectables à la sortie du

réacteur. Les pics 1, 13, 15 et 16, dont les maxima sont à 380 °C, sont tous dus à du méthane issu de la décomposition de HMDS. La décroissance des pics attribuables au méthane coïncide avec la croissance de pic à m/e = 44, 12, 16 et 45. Les rapports des pics 12/44, 16/44, 45/44 sont respectivement de 80 ‰, 80 ‰ et 10 ‰ ce qui pourrait correspondre en partie à du dioxyde de carbone dont les rapports d'intensités théoriques sont 25 ‰, 62‰, et 11 ‰ (13). Ce CO_2 provient probablement de l'oxydation catalytique du méthane, observables sur ces catalyseurs dès 350 °C (voir paragraphe VI.3.2), produit par la décomposition de HMDS.

L'eau, autre produit de la combustion du méthane, n'est pas détectable car elle se condense vraisemblablement dans les tuyaux du dispositif expérimental situés avant le spectromètre de masse.

Dans cette expérience les empoisonnements de l'échantillon sont cumulatifs ce qui fait qu'à 500 °C le catalyseur a déjà subi six expositions à des températures croissantes. Nous avons donc procédé à des empoisonnements à 400 °C et plus à partir d'échantillons propres. Ces manipulations obtiennent des résultats semblables à ceux observés sur la figure V.5. Après des temps d'expositions à plus de 400 °C de plusieurs dizaines de minutes, nous observons une réapparition lente des pics de HMDS et une diminution de la quantité de dioxyde de carbone détectable qui doit être dûe à un empoisonnement du catalyseur qui devient ainsi moins efficace pour décomposer le HMDS.

Nous ne mesurons à aucun moment, dans ces expériences, de composés siliconés autres que le HMDS à la sortie du réacteur.

3.2 Recuits des échantillons après exposition à HMDS

Après chaque exposition à HMDS, nous avons chauffé le catalyseur jusqu'à 550 °C en suivant tout particulièrement les pics représentatifs du méthane et du HMDS à la sortie du réacteur.

Après des expositions à température ambiante, la lente baisse des pics du HMDS observée sur la figure V.3 peut être arrêtée par un chauffage sous air ou azote à 90 ± 10 °C. Ce chauffage provoque l'apparition momentanée d'un pic important de HMDS suivi d'un retour rapide à zéro qui indique que la désorption est fortement accélérée par chauffage.

Pour des expositions à des températures inférieures à 200 °C, nous observons par chauffage sous flux d'azote, air ou hydrogène plusieurs pics de méthane visibles entre 230 et 450 °C. La détermination de la température de désorption est trop imprécise avec le dispositif expérimental utilisé pour que nous puissions connaître les températures exactes de désorption. La présence de méthane indique qu'au moins une partie du HMDS est dissociée sur le catalyseur.

Figure V.5.a : Spectres de masses, collectés 4' après le début de chaque exposition à HMDS, de la phase gazeuse à la sortie du réacteur en fonction de la température du catalyseur (Pt/Alumine). Pics m/e = 1 à 18.

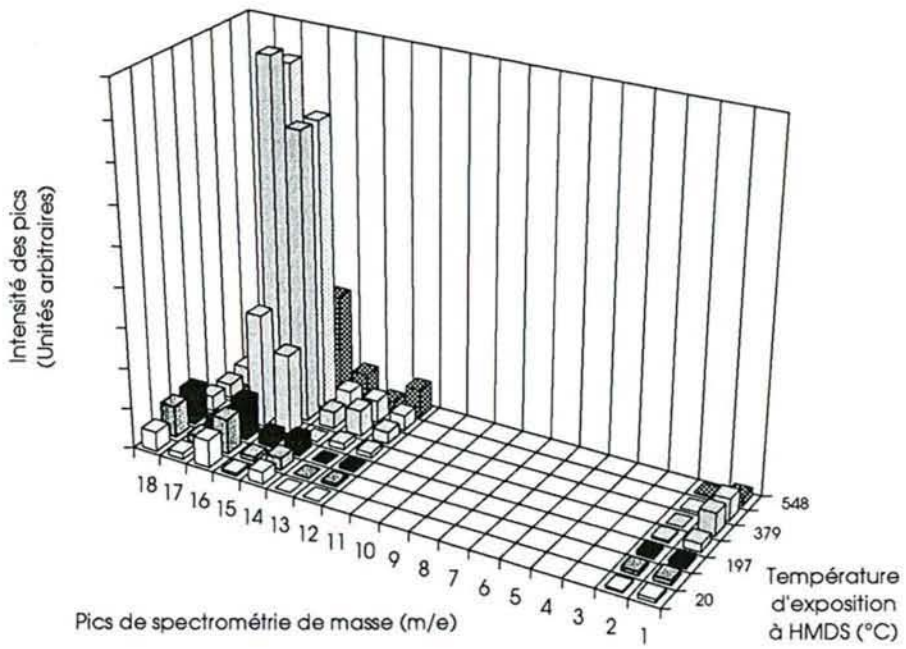
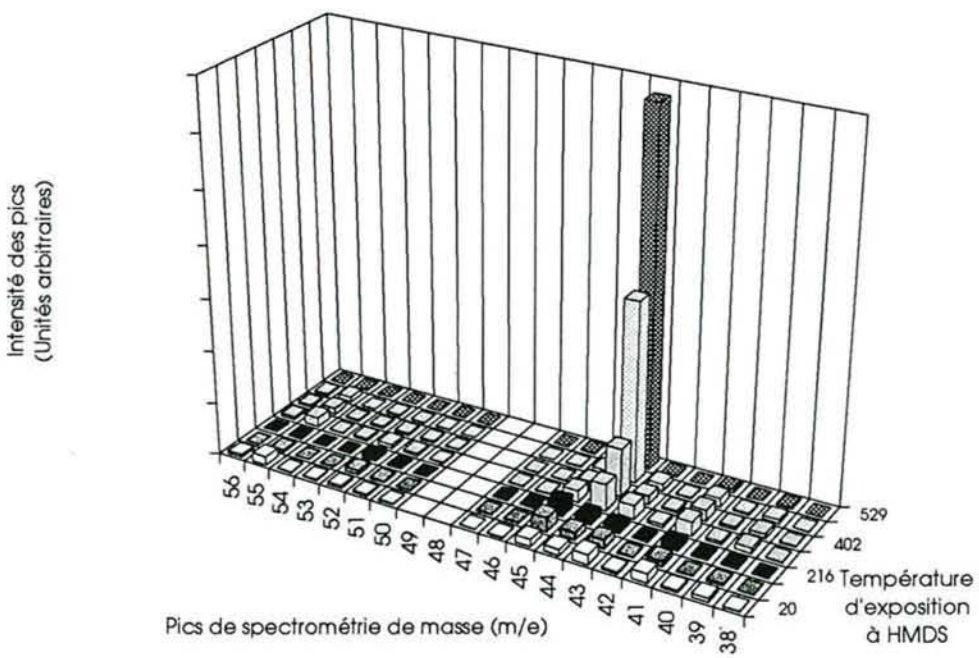


Figure V.5.b : Spectres de masses, collectés 4' après le début de chaque exposition à HMDS, de la phase gazeuse à la sortie du réacteur en fonction de la température du catalyseur (Pt/Alumine). Pics m/e = 38 à 56.



3.2.3 Tests avec de l'alumine pure

Nous avons vérifié que le HMDS n'est ni retardé ni arrêté par de l'alumine α pure (Aldrich Chimie) entre 20 et 500 °C. Par chauffage de l'alumine après exposition à HMDS, nous ne détectons pas de désorption de HMDS ou de méthane dans la phase gazeuse. La présence de platine est donc responsable des phénomènes observés précédemment.

3.2.4 Discussion

A partir de l'expérience reportée sur la figure V.4, on note que la période d'induction est divisée par 3 entre des expositions à température ambiante et à 90 - 200 °C. Ceci est à rapprocher des 34 % de HMDS non retrouvés en sortie du réacteur après une exposition à température ambiante et une purge du dispositif (figure V.3). Il est donc possible que les quantités de HMDS adsorbées de façon irréversible soient semblables à 20 et 200 °C. Ces molécules adsorbées irréversiblement sont responsables de l'apparition de méthane dans la phase gazeuse par chauffage à 230 °C ou plus des échantillons préexposés à HMDS.

Les différences visibles sur la courbe V.4 à partir d'une température d'exposition de 90 °C proviendraient d'une adsorption réversible à température ambiante d'une partie du HMDS sur le platine qui ne serait plus observable à plus haute température où seule l'adsorption irréversible du HMDS est observée. La réversibilité est démontrée par la désorption lente du HMDS sous flux d'azote à température ambiante (figure V.3).

Dans ces conditions expérimentales, la forme sous laquelle le HMDS se trouve adsorbé sur le platine est inconnue. Nous savons par ailleurs qu'un chauffage de l'échantillon après exposition à HMDS à température ambiante provoque dès 230 °C une désorption de méthane indiquant une dissociation au moins partielle du HMDS. La coupure d'une ou plusieurs liaisons Si - C semble donc être ici aussi une étape importante de la dissociation de HMDS.

Nos résultats sont très similaires à ceux obtenus sur du palladium dispersé sur alumine γ par Cullis et Col. (12) qui ont noté l'apparition de méthane pendant les expositions du catalyseur à HMDS de 227 °C à 452 °C, avec un maximum à 357 °C. La disparition du méthane s'accompagne d'une augmentation de la quantité de dioxyde de carbone présente. Pour Cullis, l'apparition de méthane dans la phase gazeuse était le signe du début de la décomposition de HMDS, ce qui est en désaccord avec nos expériences sous basse pression où une température de décomposition de 230 K a été déterminée. Nous pensons que l'apparition de méthane correspond plutôt à la déshydrogénation des résidus carbonés présents en surface du catalyseur. Ceci est étayé par les expériences menées sur des rubans de platine (V.2) qui démontrent que, dès la température ambiante, le HMDS s'adsorbe dissociativement sur la surface du métal.

Les résultats obtenus sur ces catalyseurs en poudre ne font pas apparaître de différences fondamentales avec ce qui avait été observé auparavant pour les dépôts sur des films de platine. La décomposition et l'adsorption de HMDS sur platine dès la température

ambiante est de même observée ainsi que la production de méthane et d'hydrogène lors du chauffage des dépôts.

4. Conclusions

Les expériences pratiquées dans ce chapitre permettent de mettre en évidence les difficultés qui peuvent être rencontrées quand on cherche à extrapoler des résultats obtenus sous basse pression à des phénomènes se déroulant sous pression atmosphérique. En effet plusieurs facteurs sont modifiés par les changements de pression d'étude. Ce sont en particulier :

- l'accommodation thermique des gaz ;
- les équilibres chimiques impliquant des gaz qui sont déplacés, sous vide, vers la formation de ces derniers ;
- l'existence d'une couche gazeuse limite au voisinage de l'échantillon sous pression atmosphérique qui disparaît sous basse pression.

Ceci peut conduire à des résultats sensiblement différents comme l'illustre le cas de l'adsorption de l'hexaméthyldisiloxane sur platine. En effet, en fonction de la pression d'exposition nous obtenons, après décomposition du gaz sur le platine, des résidus de compositions totalement différentes. Sous vide, ils sont constitués principalement de groupements carbonés et, sous pression atmosphérique, de silicium et d'oxygène.

L'étude de l'adsorption de HMDS sur platine sous pression atmosphérique en l'absence d'oxygène nous a permis de montrer que :

- Entre 25 et 400 °C environ les dépôts sont probablement en partie sous forme de polyorganosiloxanes.
- A partir de 400 °C les dépôts tendent à être formés de composés proches de la silice et de carbone sous forme graphite ou amorphe.

Les manipulations effectuées sur Pt/Al_2O_3 confirment les résultats obtenus précédemment. La dissociation de HMDS se fait par rupture de liaisons Si - C et la majeure partie du carbone est éliminée de la surface sous forme de méthane gazeux.

Références bibliographiques

1. J.E. Chilton, J.N. Baran, L.J.E. Hofer et J.L. Snyder, Communication présentée à la 4ème Conf. Coal Mine Electrotechnol., West Virginia University, 1978.

2. R.B. Shalvoy, P.J. Reucroft et B.H. Davis, J. Catal., 56 (1979) 336.

3. S.S. Monim et P.H. McBreen, Surf. Sci., 264 (1992) 341.

4. R.J. Levis, L.A. DeLouise, E.J. White et N.Winograd, Surf. Sci., 230 (1990) 35.

5. C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen et J.A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 933.

6. J.A. Taylor, Appl. Surface Sci., 1 (1978) 506.

7. G.K. Wertheim, P.M.Th.M. Van Attekum et S. Basu, Solid State Commun., 33 (1980) 1127.

8. E. E. Wolf et F. Alfani, Catal. Rev.-Sci. Eng., 24 (1982) 329-371.

9. H. Wise, "Elementary processes in the catalytic combustion of methane (Mechanism, Intermediates and Controlling Reactions)", Annual report (1982), SRI International Menlo Park, CA, Gas Research Institut Chicago, IL
H. Wise, "Elementary processes in the catalytic combustion of methane (Mechanism, Intermediates and Controlling Reactions)", Final report (1986), SRI International Menlo Park, CA, Gas Research Institut Chicago, IL

10. F. Zaera, Surf. Sci., 262 (1992) 335-350.

11. G. A. Somorjai et S. M. Davis, Platinum Met. Rev., 27 (1983) 54-64.

12. C.F. Cullis et B.M. Willat, J. Catal., 86 (1984) 187-200.

13. A. Cornu et R. Massot, "Compilation of mass spectral data", Heyden and Son LTd, 1966.

14. D. Briggs et M.P. Seah (ed.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley Sons, 1983, p. 119.

15. T. Engel, Surf. Sci. Reports, 18 (1993) 113, 140.

Chapitre VI.

Etude des effets de HMDS sur l'activité catalytique du platine vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthane

Plan du chapitre VI

1. Introduction 113

2. Etude de la réaction d'oxydation totale du méthane par le platine 113
2.1 Introduction 113
2.2 Chauffage isotherme de l'échantillon 114
2.2.1 Rubans de platine 114
2.2.2 Influence du réacteur 114
2.2.3 Quantification de l'activité catalytique - Energie d'activation apparente de la réaction 116
2.2.4 Platine dispersé sur alumine 117
2.3 Chauffage par induction de l'échantillon 118
2.3.1 Rubans de platine - Consommation de méthane en fonction de la température 118
2.3.2 Rubans de platine - Energie d'activation apparente 118

3. Oxydation totale du méthane sur platine préexposé à l'hexaméthyldisiloxane 121
3.1 Introduction 121
3.2 Effets des expositions à HMDS sur l'activité catalytique de Pt/Al_2O_3 121
3.2.1 Résultats expérimentaux 121
3.2.2 Discussion 125
3.3 Effets des expositions à HMDS sur l'activité catalytique de rubans de platine 126
3.3.1 Particularités de l'activité catalytique après empoisonnement 126
3.3.2 Activité catalytique après stabilisation 128
a) Empoisonnements à des températures comprises entre 25 et 680 °C 128
b) Empoisonnements à des températures supérieures à 680 °C 134
3.3.3 Analyses des dépôts siliconés 137
a) Analyses XPS d'échantillons empoisonnés par HMDS 137
b) Analyses XPS, après test de l'activité catalytique, d'échantillons empoisonnés par HMDS 140
c) Analyses FTMS d'échantillons empoisonnés par HMDS 147
3.3.4 Discussion 150

4. Conclusions 154

Références bibliographiques 155

1. Introduction

Nous avons étudié, dans les chapitres précédents, les mécanismes d'adsorption et de décomposition du HMDS sur platine. Nous allons maintenant considérer les conséquences des expositions à HMDS sur l'activité catalytique du platine vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du méthane, l'objectif visé étant de mieux comprendre les effets des silicones sur l'empoisonnement des capteurs calorimétriques de méthane. Auparavant, nous avons "étalonné" notre sonde chimique en reprenant dans nos conditions expérimentales une étude de l'oxydation totale du méthane, sujet déjà largement traité dans la littérature.

Les catalyseurs de platine, employés dans les capteurs calorimétriques de méthane, sont chauffés par effet Joule à l'aide d'impulsions périodiques (I.1.1.2) qui créent un fort gradient thermique le long du filament (température maximale au centre). Celui-ci va ainsi se trouver à un moment ou à un autre de son fonctionnement en contact avec les gaz à toutes les températures comprises entre la température ambiante et 850 °C. Ces remarques nous ont conduit à considérer un large domaine de température (20 - 850 °C) pour notre étude. L'étude des effets de l'empoisonnement à température ambiante permet, de plus, de connaître les phénomènes se déroulant lors du stockage des capteurs.

A chaque étape de cette étude, nous avons procédé à des analyses de la surface du catalyseur pour corréler la composition des dépôts avec l'activité catalytique de l'échantillon. Cette valeur est estimée en traçant les courbes "Vitesse de consommation de méthane en fonction de la température du catalyseur" que nous appellerons dans la suite, pour simplifier la notation, courbes "Vitesse de consommation". Pour plus de lisibilité, les températures seront exprimées en degrés celsius.

2. Etude de la réaction d'oxydation totale du méthane par le platine

2.1 Introduction

L'objectif de cette étude de la réaction d'oxydation du méthane sur platine est d'obtenir des courbes de références pour les échantillons de platine "propres", qui pourront être ensuite comparées avec celles obtenues avec des catalyseurs empoisonnés par HMDS (voir VI.3).

L'oxydation catalytique du méthane est étudiée à l'aide du dispositif décrit en III.4 en utilisant les deux types de montages disponibles. Dans tous les cas, le mélange réactionnel utilisé pour les tests d'activité catalytique est constitué d'air comportant 1 ± 0,02 % de méthane. Les catalyseurs sont constitués, soit de rubans de platine de 30 µm d'épaisseur (pureté 99,99 %), soit de poudres d'alumine comportant 5 % de platine dont les caractéristiques sont présentées en III.6.1. Avant son utilisation, chaque nouveau ruban de platine est nettoyé par deux cycles oxydo-réducteurs. Chaque cycle est constitué de 15 minutes sous hydrogène (pureté 99,99 %) à 400 °C et 30 minutes sous air synthétique (99,99 %) à 800 °C entrecoupées de purge sous azote (99,99 %). Les analyses XPS montrent que la surface du catalyseur est ainsi nettoyée, en particulier des résidus carbonés qui pouvaient la recouvrir initialement. Les poudres d'alumine sont chauffées, avant leur

première utilisation, pendant 3 h à 300 °C sous azote. Ce traitement permet de retirer la plus grande partie de l'eau condensée dans la poudre (voir III.6.1). Elles sont ensuite portées à 400 °C sous hydrogène et à 500 °C sous air pendant 15 minutes. Ce traitement initial permet d'assurer la reproductibilité des résultats.

2.2 Chauffage isotherme de l'échantillon

2.2.1 Rubans de platine

Nous avons testé l'activité catalytique de rubans de platine pur en utilisant le montage de la figure III.6 et un chauffage isotherme du réacteur en quartz et de l'échantillon à l'aide d'un four. La figure VI.1 reporte les résultats obtenus pour différents débits de mélange réactionnel avec un ruban de platine de $1,6 \pm 0,1 cm^2$. Les résultats sont exprimés en moles de méthane consommées (oxydées) en fonction de la température de catalyseur.

Lorsque la totalité du méthane introduit est consommée, la vitesse d'oxydation tend vers une limite qui dépend bien sûr du débit gazeux. Si nous nous limitons aux points correspondant à un avancement de la réaction inférieur à 0,8, nous obtenons une courbe unique qui ne dépend pas du débit utilisé. Ceci confirme que le réacteur peut être modélisé par un réacteur de type "piston parfait" et que les températures du gaz et du catalyseur sont semblables dans le réacteur quel que soit le débit de gaz (entre 0 et 58,7 cm^3/mn), puisque, dans le cas contraire, les courbes de la figure VI.1 ne seraient pas superposables.

Les courbes sont de formes exponentielles avec un début de réaction détecté autour de 560 °C. Dans nos conditions expérimentales, l'ensemble du méthane fourni au catalyseur est généralement consommé dès 780 °C. L'augmentation de la température du catalyseur provoquée par la combustion du méthane est inférieure à 20 °C dans nos conditions expérimentales et sera négligée dans la suite des expériences.

2.2.2 Influence du réacteur

Shtern en 1964 (1), et plus récemment Kastanas (2) et Lane (3) ont montré que des surfaces de quartz pouvaient posséder une certaine activité catalytique pour l'oxydation du méthane. Lane et col. (3) ont prouvé par des arguments cinétiques (doublement de la surface réactive, mesures des vitesses et ordres de la réaction) que la réaction est, dans ce cas, essentiellement homogène. On s'attend à ce que cette réaction puisse intervenir à haute température.

Pour tester la part homogène de la réaction dans nos conditions expérimentales, nous avons mesuré l'activité du réacteur en quartz en l'absence de platine. La figure VI.2 reporte les courbes "Vitesse de consommation" pour un échantillon de platine propre et la consommation maximale observée dans le cas d'un réacteur en quartz seul. Ces deux courbes se croisent ce qui montre que, d'une part, du méthane est effectivement oxydé dans le réacteur en l'absence de ruban de platine et que, d'autre part, la consommation de méthane observée en présence de platine n'est pas la simple addition des consommations du réacteur et du catalyseur.

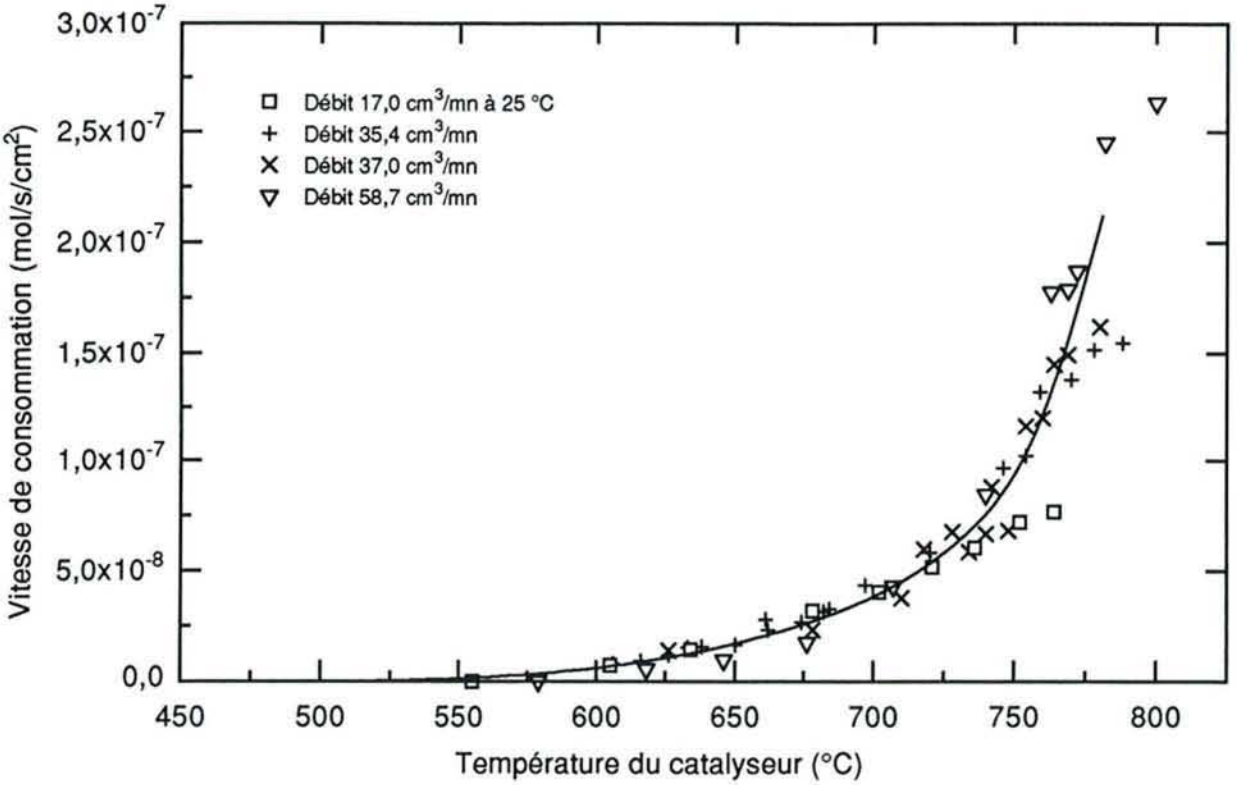


Figure VI.1 : Consommation de méthane en fonction de la température et du débit par un ruban de platine pur (1,6 cm^2) nettoyé par des cycles oxydo-réducteurs.

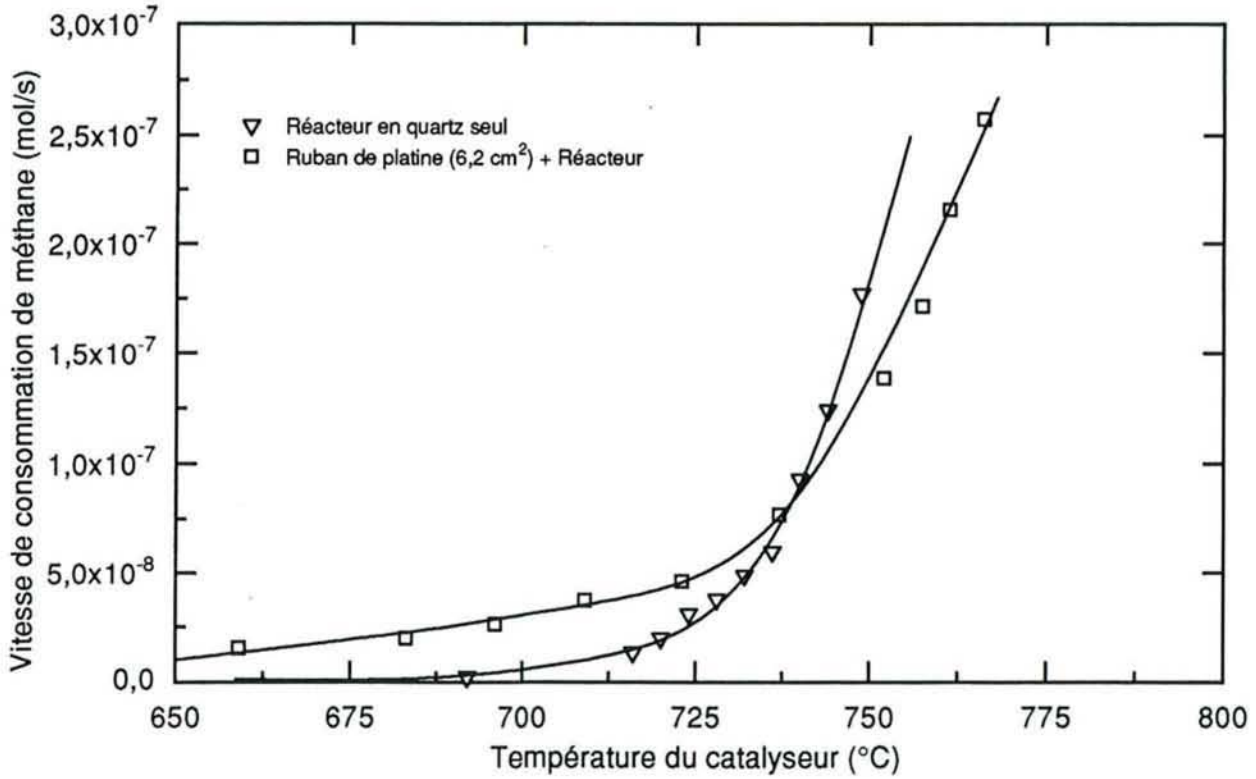


Figure VI.2 : Consommation de méthane en fonction de la température avec ou sans catalyseur en platine (débit 31,3 cm^3/mn à 25 °C).

Un mécanisme de réaction radicalaire en phase homogène en l'absence de catalyseur est envisageable. Dans ce cas, l'introduction d'une surface métallique dans le réacteur pourrait conduire à favoriser fortement les processus de terminaison de chaînes et ainsi, expliquer la baisse de la vitesse de consommation de méthane à haute température quand l'échantillon de platine est dans le réacteur. Un tel mécanisme ne peut néanmoins expliquer le fait que la consommation de méthane varie en fonction des traitements subis par le réacteur. Ceci indique que la surface de quartz est impliquée dans le mécanisme global de la réaction.

En conclusion, la réaction est donc, dans ce cas, probablement en partie seulement en phase homogène, avec intervention de la surface du catalyseur dans le mécanisme.

L'activité catalytique du réacteur est particulièrement gênante dans le cas de catalyseurs peu actifs ou de faible surface. Pour minimiser ces phénomènes, nous ne considérerons que les points obtenus à des températures inférieures à 730 °C, zone où l'influence du réacteur est limitée. L'utilisation d'un four à induction pour le chauffage du platine apporte une solution à ce problème (VI.3).

2.2.3 Quantification de l'activité catalytique - Energie d'activation apparente de la réaction

Il entre dans le réacteur des quantités de méthane et d'oxygène constantes et égales respectivement à $[CH_4]_0$ et $[O_2]_0$. Globalement, la réaction majoritaire est la réaction d'oxydation totale du méthane et nous avons :

$$CH_4 + 2\,O_2 \xrightarrow{Pt} CO_2 + 2\,H_2O \qquad [1]$$

Dans nos expériences le mélange réactionnel (air - 1 % de méthane) comporte un très large excès d'oxygène. Nous pouvons donc considérer, comme cela a été fait à plusieurs reprises dans des cas similaires (4, 5), que l'ordre de la réaction est égal à zéro pour l'oxygène. L'ordre global de la réaction par rapport au méthane, égal à 1, a été déterminé expérimentalement en faisant varier la concentration de méthane dans la phase gazeuse. La vitesse globale de cette réaction s'écrit alors, en utilisant la loi d'Arrhénius pour exprimer la constante de vitesse de la réaction :

$$V = (K \times \exp(-\frac{E_{app}}{R \times T})) \times [CH_4]_0 \qquad [2]$$

Avec E_{app} = Energie d'activation apparente de la réaction (Cal / mol) ;
R = Constante des gaz parfaits = 1,987 Cal / mol / K ;
T = Température de la réaction (K) ;
V = Vitesse spécifique globale de la réaction = Vitesse de consommation du méthane ($mol/m^3/s/cm^2$ de catalyseur) ;
K = Facteur préexponentiel (s^{-1}).

En prenant le logarithme de la formule [2] nous obtenons :

$$Log(V) = Log(K \times (CH_4)_0) - \frac{E_{app}}{R \times T} \qquad [3]$$

En portant nos résultats sur une courbe de type Log(V) = f(1/T) (courbes d'Arrhénius) nous devrions donc linéariser nos résultats et atteindre la valeur de E_{app}. Cette valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane, représentative de l'étape la plus lente du processus global, va nous permettre de quantifier l'activité catalytique de l'échantillon considéré qui sera d'autant plus importante, à une température donnée, que E_{app} est faible. La figure VI.3 reporte des exemples de telles courbes pour différents types de catalyseurs.

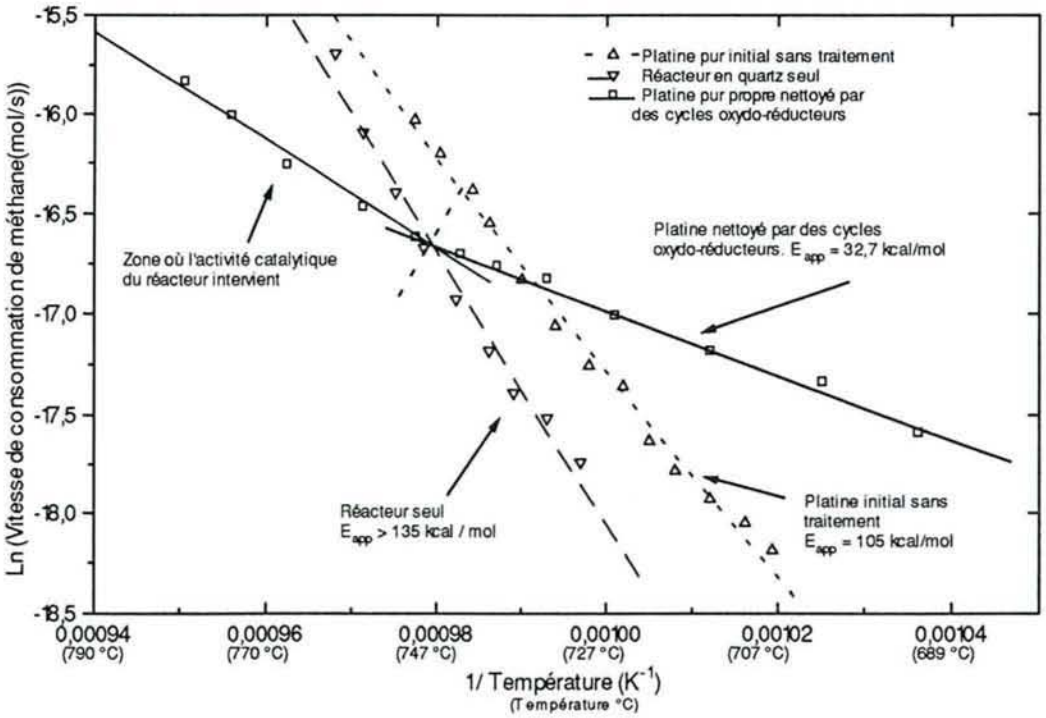


Figure VI.3 : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur différents catalyseurs

Chacune de ces courbes est linéarisable avec des énergies d'activation apparentes égales à 135, 105 et 32,7 kcal/mol pour respectivement, le réacteur seul et un ruban de platine pur sans traitements ou nettoyé à l'aide de cycles oxydo-réducteurs. La valeur très élevée de l'énergie d'activation apparente pour le réacteur seul indique que le quartz est un mauvais catalyseur de la réaction d'oxydation totale du méthane. Les valeurs mesurées pour le platine propre sont comprises entre 30 et 35 kcal/mol selon les cas et sont compatibles avec les valeurs obtenues dans la littérature (voir tableau I.2). Au-dessus de 740 °C environ, nous observons un changement de pente dans la courbe correspondant au platine propre. Ce phénomène est attribué à l'influence du réacteur. L'énergie d'activation apparente n'est calculable qu'à partir des résultats obtenus aux plus basses températures comme cela est effectué sur la figure VI.3.

2.2.4 Platine dispersé sur alumine

Nous avons, de la même façon, considéré l'activité catalytique d'un catalyseur à base de platine dispersé sur alumine (8 m^2 Pt / g catalyseur). Les figures VI.4 et VI.5 reportent

les résultats obtenus. Les températures utilisées dans ces manipulations sont suffisamment basses pour que les problèmes liés à la réactivité du réacteur soient négligeables.

Ces échantillons possèdent une surface métallique de plusieurs m^2, qui fait que le commencement de la réaction d'oxydation est détectable dès 300 °C et que la totalité du méthane fourni est oxydée avant 500 °C et ceci même si les vitesses de réaction par cm^2 de catalyseur sont faibles (quelques 10^{-12} mol/s/cm^2). L'énergie d'activation apparente mesurée pour ces poudres est de 21 ± 0,5 kcal/mol, ce qui est en bon accord avec les valeurs recensées dans la littérature (voir le tableau 2 du chapitre I) pour des catalyseurs de même type.

2.3 Chauffage par induction de l'échantillon

2.3.1 Rubans de platine - Consommation de méthane en fonction de la température

Nous avons utilisé un four à induction pour la majorité des expériences de ce chapitre car il permet de ne chauffer directement que le catalyseur. Avec ce montage expérimental, décrit dans le chapitre III.4, nous ne sommes pas gênés par une éventuelle activité catalytique du réacteur (voir 2.2.2). Le réacteur est chauffé indirectement, en particulier par les rayonnements émis par le catalyseur, mais n'atteint jamais des températures supérieures à 100 °C. Du fait de la géométrie du système, seuls des rubans de platine d'une surface totale de 1 à 1,5 cm^2 peuvent être testés dans cet appareil. Les gaz ne sont pas chauffés préalablement à leur mise en contact avec le platine.

La figure VI.6 reporte le type de courbe obtenu avec un échantillon de platine préalablement nettoyé par des cycles oxydo-réducteurs. L'oxydation du méthane est détectée à partir de 520 ± 10 °C. Pour des températures supérieures à 750 °C, le catalyseur permet d'oxyder la presque totalité (plus de 90 %) du méthane introduit dans le réacteur.

2.3.2 Rubans de platine pur - Energie d'activation apparente

La figure VI.7 reporte la courbe d'Arrhénius correspondant aux mesures de la figure VI.6. Cette courbe ne comporte pas de palier linéaire marqué, ce qui empêche toute détermination précise de l'énergie d'activation. On ne retrouve pas les 30-35 kcal/mole qui avaient été déterminées précédemment pour l'oxydation catalytique totale du méthane. Ceci peut être dû à l'absence de chauffage du mélange réactionnel avant le passage sur le platine. L'oxydation du méthane nécessite, en effet, son adsorption préalable sur le platine (I.2.2). Cette adsorption dépend fortement de la température du méthane, ce qui implique que l'énergie d'activation apparente soit sensible à la température du mélange réactionnel.

La modélisation de ce phénomène est difficile ; nous n'utiliserons donc ces courbes que pour les comparer avec celles obtenues pour du platine empoisonné par HMDS sans déterminer les énergies d'activations apparentes mises en jeu. Leurs formes sont, dans ce cas, indicatives du type d'empoisonnement pratiqué.

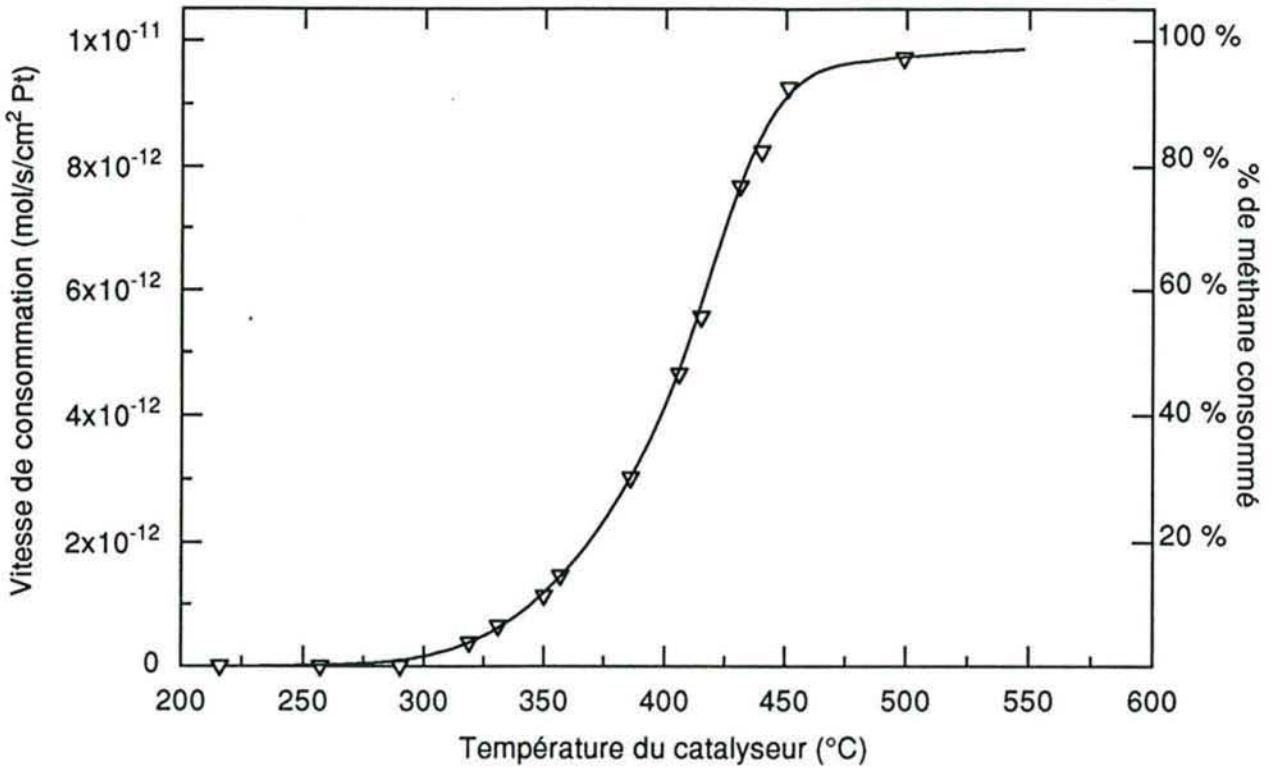


Figure VI.4 : Consommation de méthane en fonction de la température par 0,420 g de Pt/AL_2O_3 (3,4 m^2 de platine) - débit 42,0 cm^3 TPN/mn

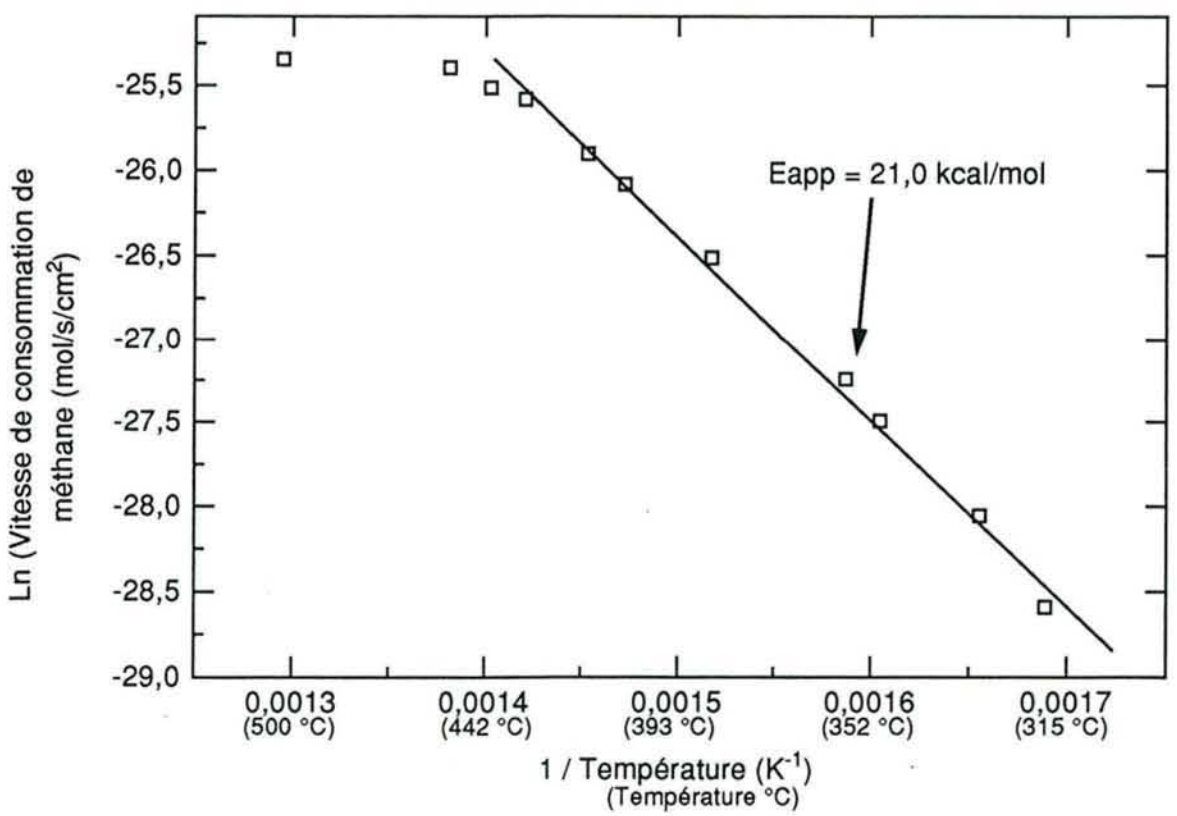


Figure VI.5 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane par 0,420 g de Pt/Al_2O_3

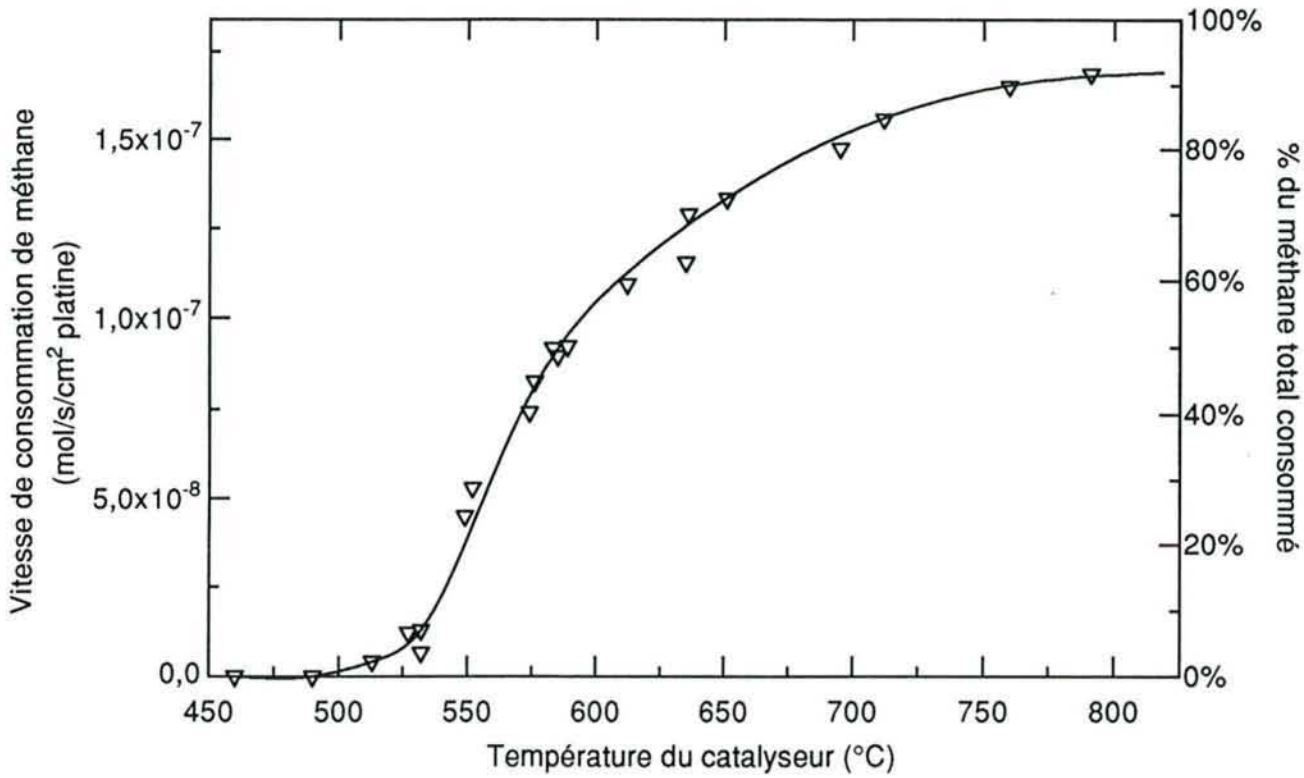


Figure VI.6 : Consommation de méthane en fonction de la température pour un ruban de platine de 1,62 cm^2 chauffé par induction

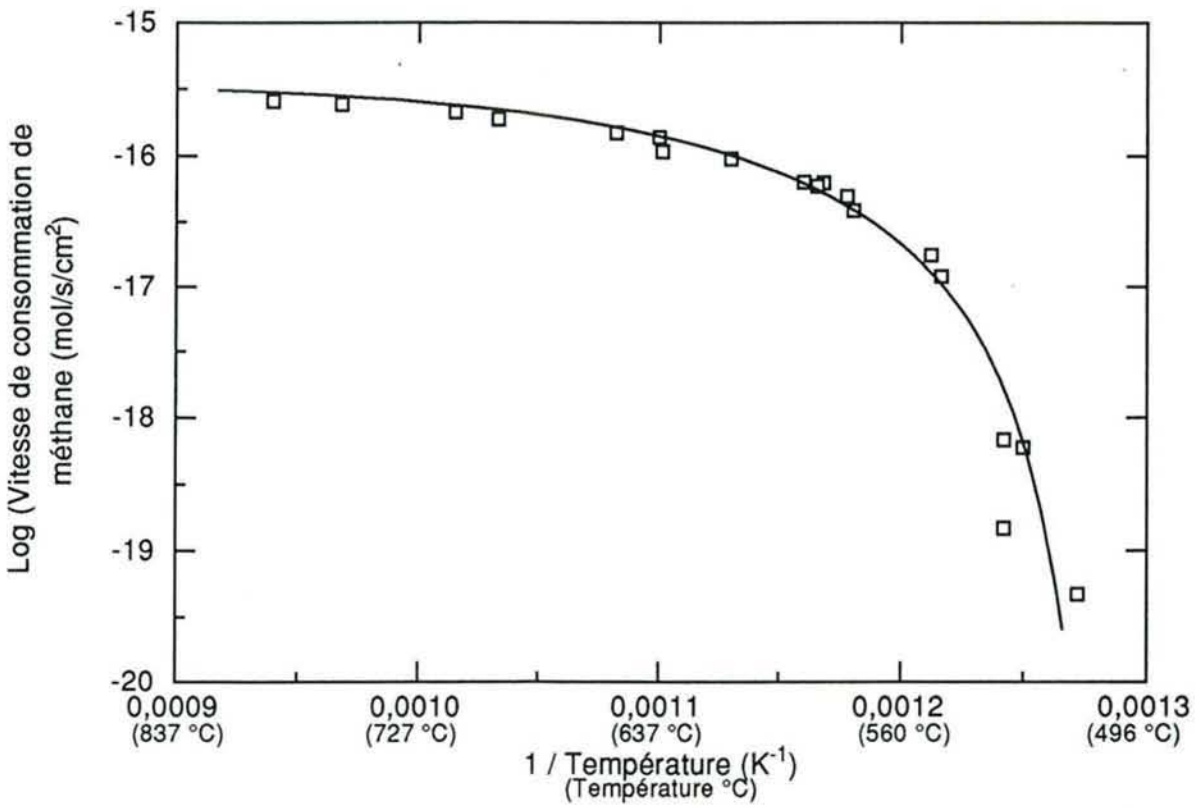


Figure VI.7 : Courbe d'Arrhénius obtenue sur un ruban de platine (1,62 cm^2) chauffé par induction

3. Oxydation totale du méthane sur platine préexposé à l'hexaméthyldisiloxane

3.1 Introduction

Nous allons utiliser les courbes "consommation de méthane en fonction de la température du catalyseur" obtenues expérimentalement pour quantifier l'effet des expositions à HMDS sur l'activité catalytique de platine pur ou supporté sur alumine. Nous tracerons ce type de courbes après chaque empoisonnement d'un catalyseur par HMDS. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur la poudre d'alumine platinée puis ceux obtenus sur des rubans de platine massifs. Les mélanges utilisés pour les empoisonnements sont constitués d'air additionné de 1,2 % de HMDS ($5,05 \cdot 10^{-7}$ mol HMDS / cm^3 TPN de gaz). Les débits reportés sont mesurés à 0 °C (273 K).

3.2 Effets des expositions à HMDS sur l'activité catalytique de Pt/Al_2O_3

3.2.1 Résultats expérimentaux

Des exemples de courbes "vitesse de consommation" obtenues avant et après des expositions à HMDS pratiquées à différentes températures sont reportés sur les figures VI.8 - 9 (empoisonnement à 25 °C), 10 - 11 (empoisonnement à 305 °C) et 12 - 13 (empoisonnement à 500 °C) en même temps que les courbes d'Arrhénius correspondantes.

Globalement, nous observons une baisse des quantités de méthane consommées par le catalyseur après des expositions à HMDS, et ce, de façon d'autant plus importante que la température et le temps d'exposition sont élevés. Ainsi, après des expositions de 20 minutes à 30 et 500 °C, les vitesses de consommation de méthane se trouvent divisées respectivement par 2 et 6 par rapport à l'échantillon initial non empoisonné. Les énergies d'activation apparente de la réaction d'oxydation du méthane (Fig. 9, 11 et 13), initialement comprises entre 20,5 et 21,1 ± 0,5 kcal/mol, augmentent jusqu'à atteindre, dans chaque cas, 25,5 ± 0,5 kcal/mol après les expositions à HMDS les plus importantes.

A température ambiante, un palier semble atteint après une exposition de 20 mn à HMDS, qui fait que les expositions supplémentaires ne modifient plus la forme de la courbe de consommation de méthane.

Une expérience complémentaire d'empoisonnement à 400 °C pendant 1 heure donne des résultats similaires : une baisse très importante de la quantité de méthane consommée pour une température donnée et une énergie d'activation apparente qui atteint un maximum de 25,3 ± 1 kcal/mol.

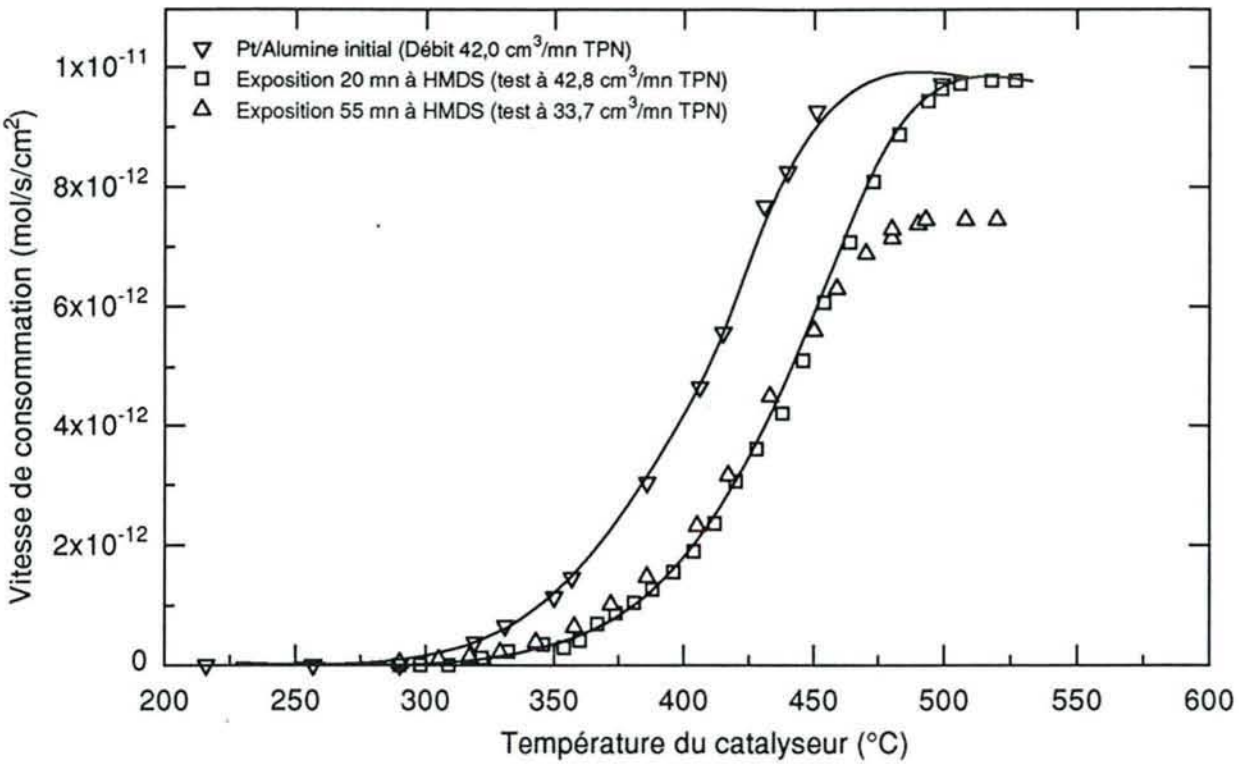


Figure VI.8 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 10,0 cm^3/mn TPN) à 30 °C

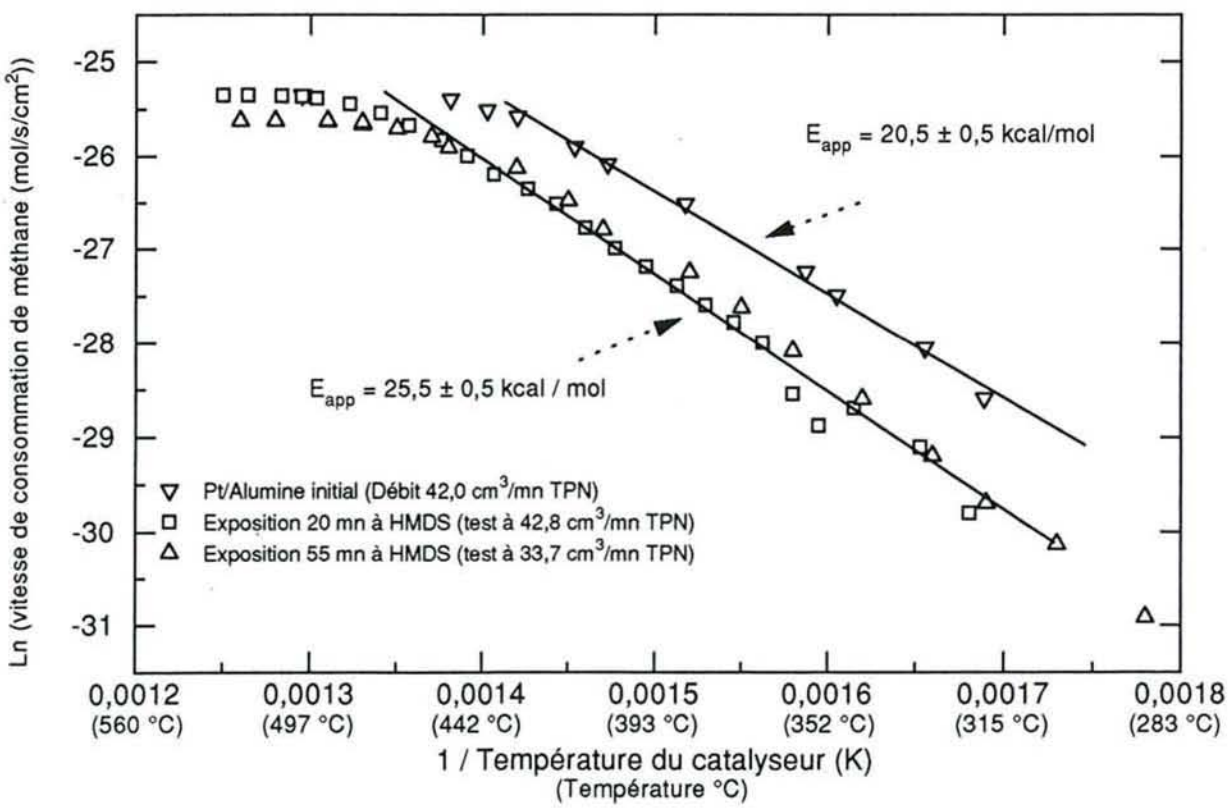


Figure VI.9 : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur Pt/Al_2O_3 (0,420 g) en fonction de l'exposition à HMDS (30 °C)

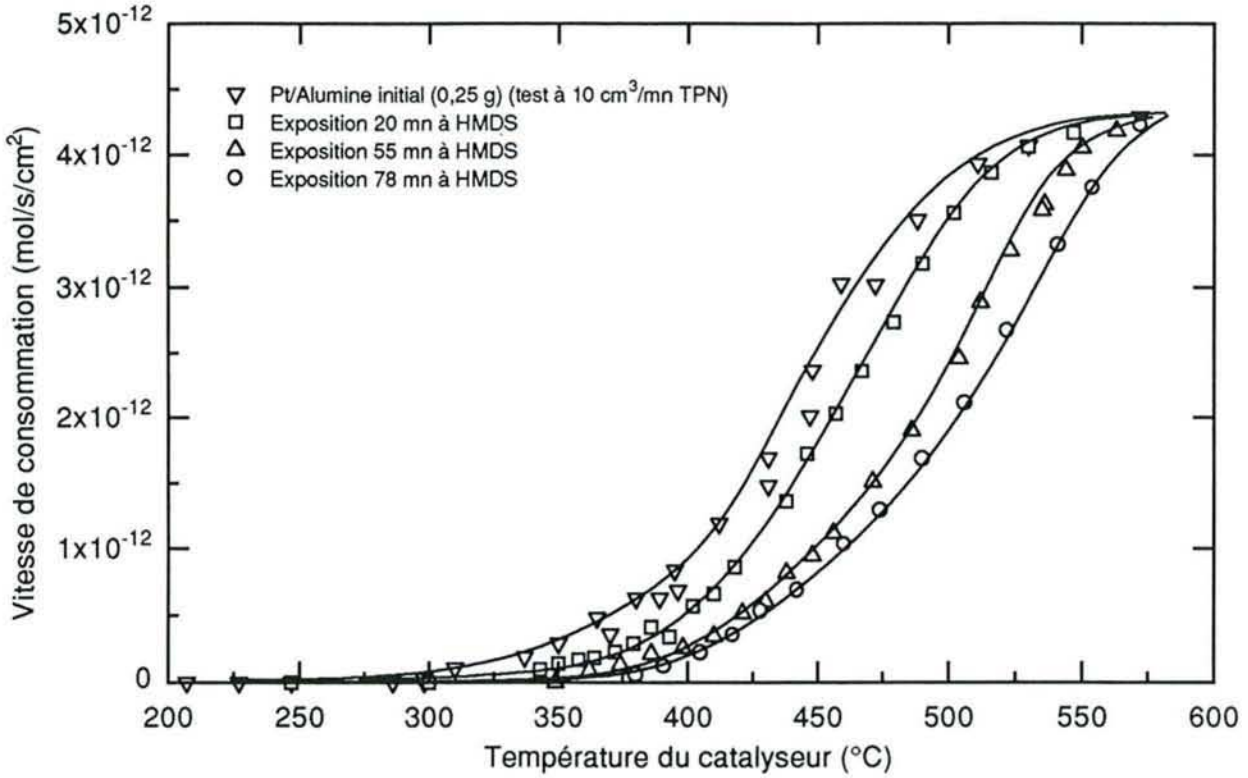


Figure VI.10 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 10,0 cm^3/mn TPN) à 305 °C

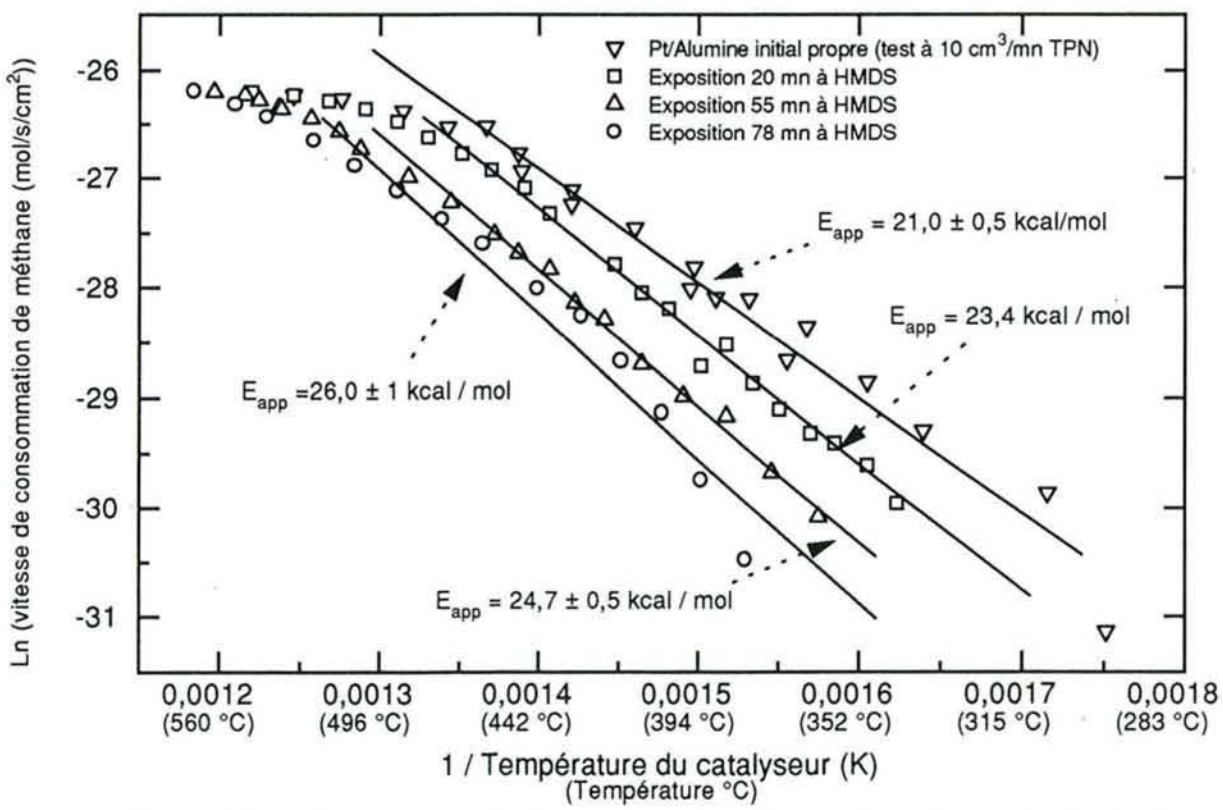


Figure VI.11 : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur du Pt/Al_2O_3 (0,25 g) en fonction de l'exposition à HMDS (305 °C)

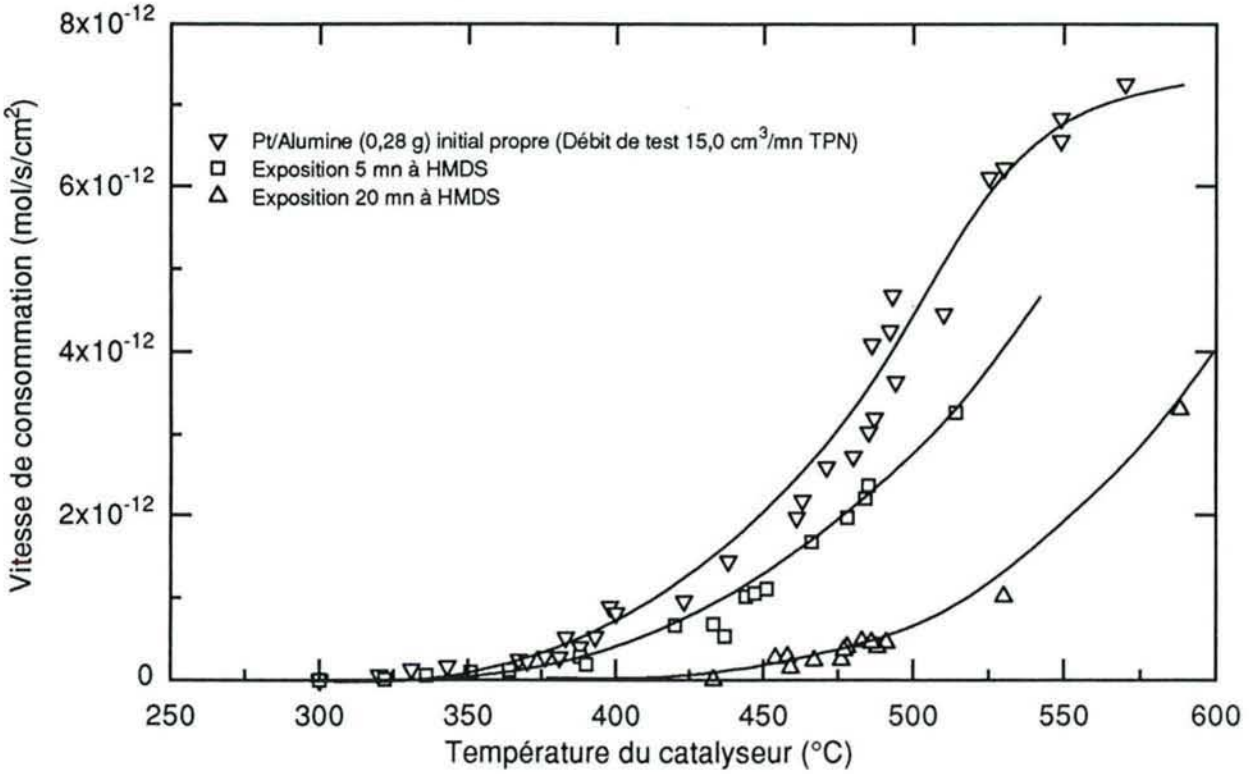


Figure VI.12 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 10,0 cm^3/mn) à 500 °C

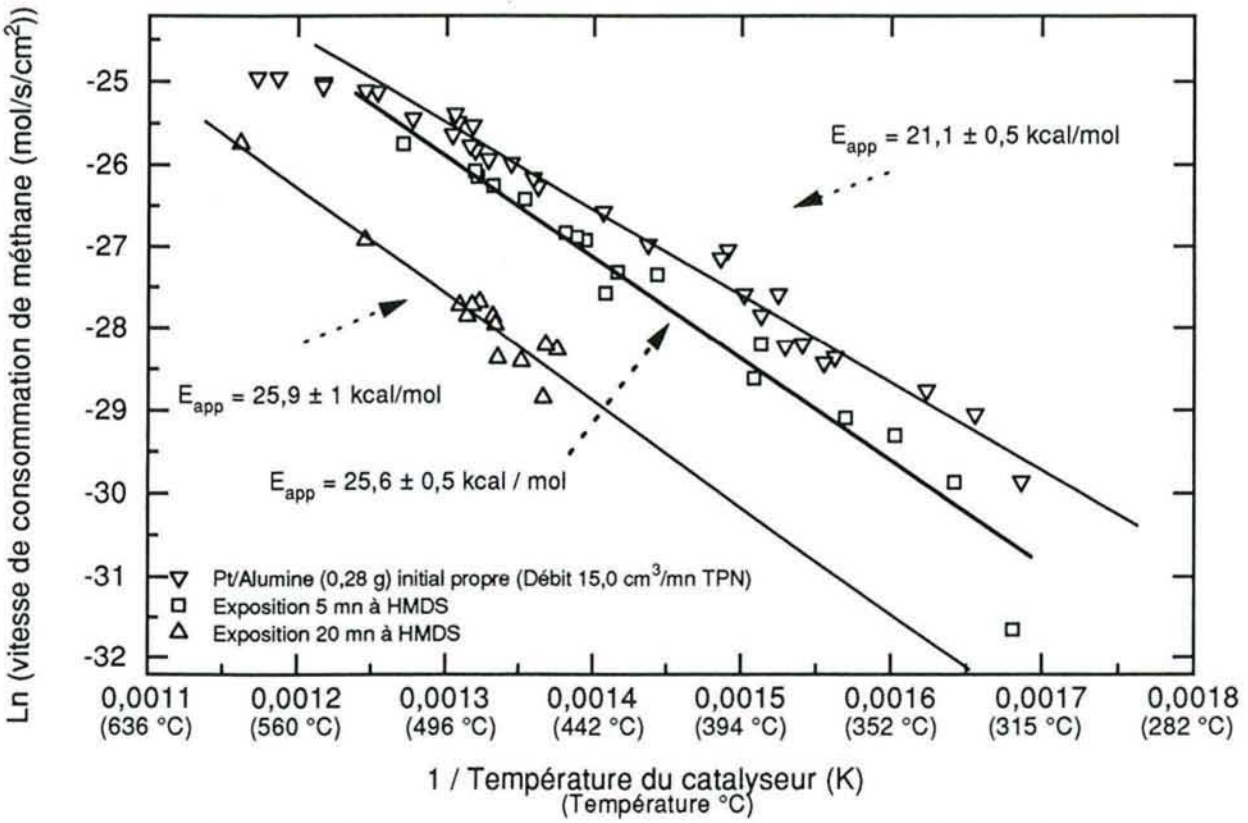


Figure VI.13 : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur du Pt/AL_2O_3 (0,28 g) en fonction de l'exposition à HMDS (500 °C)

3.2.2 Discussion

Au cours d'une expérience d'empoisonnement, le catalyseur est en contact avec une quantité de HMDS égale à 5,05 ± 0,05 10^{-6} mole par minute d'exposition alors que le nombre d'atomes de platine de surface est de 2 10^{-4} mole / g de catalyseur. La quantité de HMDS est donc trop peu importante pour empoisonner en quelques minutes la totalité du catalyseur, c'est pourquoi nous observons des variations lentes de l'activité catalytique des échantillons de Pt/Al_2O_3 après exposition à HMDS. Les modifications observées dans les courbes "vitesse de consommation" sont similaires pour des températures de catalyseur comprises entre 20 et 500 °C avec toutefois un empoisonnement plus rapide quand la température d'exposition est plus élevée.

Initialement, l'énergie d'activation apparente des catalyseurs est proche de 21 kcal/mol. Elle est peu modifiée par les expositions à HMDS et tend vers 25,5 ± 0,5 kcal/mol après empoisonnement ce qui reste proche des valeurs reportées pour des poudres de Pt/Al_2O_3 par certains auteurs (24 kcal/mol, voir Tableau I.2). On peut donc penser que les empoisonnements modifient peu le catalyseur et les mécanismes de la réaction d'oxydation du méthane. La diminution de l'activité catalytique des catalyseurs après exposition à HMDS pourrait être due à une baisse de la surface active qui serait provoquée par un recouvrement du platine par des dépôts provenant de la décomposition de HMDS. Cette hypothèse est confirmée par les figure VI.12 et 13 où nous n'observons pas de modifications sensibles de l'énergie d'activation apparente de la réaction entre des empoisonnements de 5 et 20 mn alors que dans le même temps les quantités de méthane consommées par le catalyseur sont divisées par un facteur 5 ce qui est le signe d'une diminution de la surface active du catalyseur.

A température ambiante, une saturation semble se produire avant 20 minutes d'exposition à HMDS. Ceci est à rapprocher de la période d'induction d'environ 20 mn mesurée dans le chapitre V pour ces mêmes catalyseurs dans des conditions semblables. Nous en avions alors déduit que l'adsorption était initialement irréversible sur une fraction de la surface, puis, comme les expositions se prolongeaient, qu'une partie du HMDS s'adsorbait de façon réversible sur le catalyseur. Cette hypothèse reste applicable ici. Pour un temps d'exposition inférieur à 20 minutes, le catalyseur est empoisonné de façon irréversible et l'activité catalytique initiale ne peut plus être retrouvée même après les chauffages sous air à 600 °C qui sont inhérents aux tests catalytiques. Les expositions supplémentaires ne modifient plus ce résultat.

Il est notable que nous n'avons jamais complètement annulé l'activité catalytique des échantillons et ceci même après des expositions de plus d'une heure à HMDS. Ceci est probablement dû à des problèmes de diffusion de HMDS dans les pores de la poudre qui ralentissent l'accès de la molécule à une partie de la surface de platine.

En conclusion, les expositions à HMDS ont comme effet principal de diminuer le nombre de sites actifs accessibles pour la réaction d'oxydation du méthane sans en modifier fondamentalement les mécanismes.

3.3 Effets des expositions à HMDS sur l'activité catalytique de rubans de platine

Nous avons repris le type d'expérience du paragraphe précédent en utilisant des films de platine pur (voir 2.3 pour l'étude des films purs non empoisonnés), un dispositif de chauffage par induction et en analysant à chaque étape, à l'aide des spectroscopies XPS et FTMS, la surface des échantillons. Après que les catalyseurs aient été exposés à HMDS, les tests catalytiques effectués font parfois apparaître des instabilités et des périodes d'activation qui font l'objet du premier paragraphe. Nous décrirons ensuite les effets de l'empoisonnement du platine par HMDS en fonction de la température et du temps d'exposition au mélange air - 1,2 % HMDS à 40,0 cm^3 TPN / mn ($3,4x10^{-7}$ mole de HMDS envoyée sur le catalyseur / s). Chaque série d'empoisonnement rend inutilisable le catalyseur ce qui a limité le nombre total d'expériences menées.

3.3.1 Particularités de l'activité catalytique après empoisonnement

Les catalyseurs qui ont été préexposés à HMDS ne présentent pas toujours une activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du méthane immédiatement stable. Deux types de comportement sont observables en fonction de la température à laquelle l'empoisonnement par HMDS a été pratiqué.

Le premier est observé après des expositions à des températures inférieures à 680 °C (± 10 °C), zone où les effets des empoisonnements sont peu importants comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Dans ce cas, si on accroît la température du catalyseur depuis la température ambiante, le début de consommation n'est détecté qu'au-dessus de 620 °C (±10 °C) contre 530 °C pour du platine propre (2.3). Il se produit ensuite, si la température est maintenue au-dessus de 620 °C, une lente augmentation de la quantité de méthane oxydée par le catalyseur. Au bout d'un temps pouvant atteindre 45 minutes, la consommation se stabilise et est dès lors généralement détectable au-dessous de 600 °C. La figure VI.14.a reporte un exemple des courbes obtenues expérimentalement dans ce cas. La période d'activation est fortement réduite par un chauffage à une température supérieure à 620 °C.

Le second type de comportement est observable après certaines expositions à HMDS à des températures supérieures à 680 °C (± 10 °C). Il se présente sous la forme de brusques changements de la quantité de méthane consommée quand le catalyseur est chauffé dans la zone 740 °C - 800 °C. Ces variations semblent se faire par des sauts périodiques (période de 30 secondes environ pour l'expérience représentée sur la figure VI.14.b) entre des valeurs bien déterminées de la consommation. Des variations lentes ne sont plus observées. Aucune règle générale ne se dégage quant à l'apparition de ce type d'instabilité mais il semble que, le plus souvent, ce soient les expositions les moins importantes (inférieures à 5 secondes) qui les provoquent. L'amplitude de ces oscillations est réduite par des chauffages à plus de 800 °C ou des expositions supplémentaires à HMDS. La figure VI.14.b reporte un exemple de tracé expérimental de la pression partielle de méthane lors de ce type de phénomène.

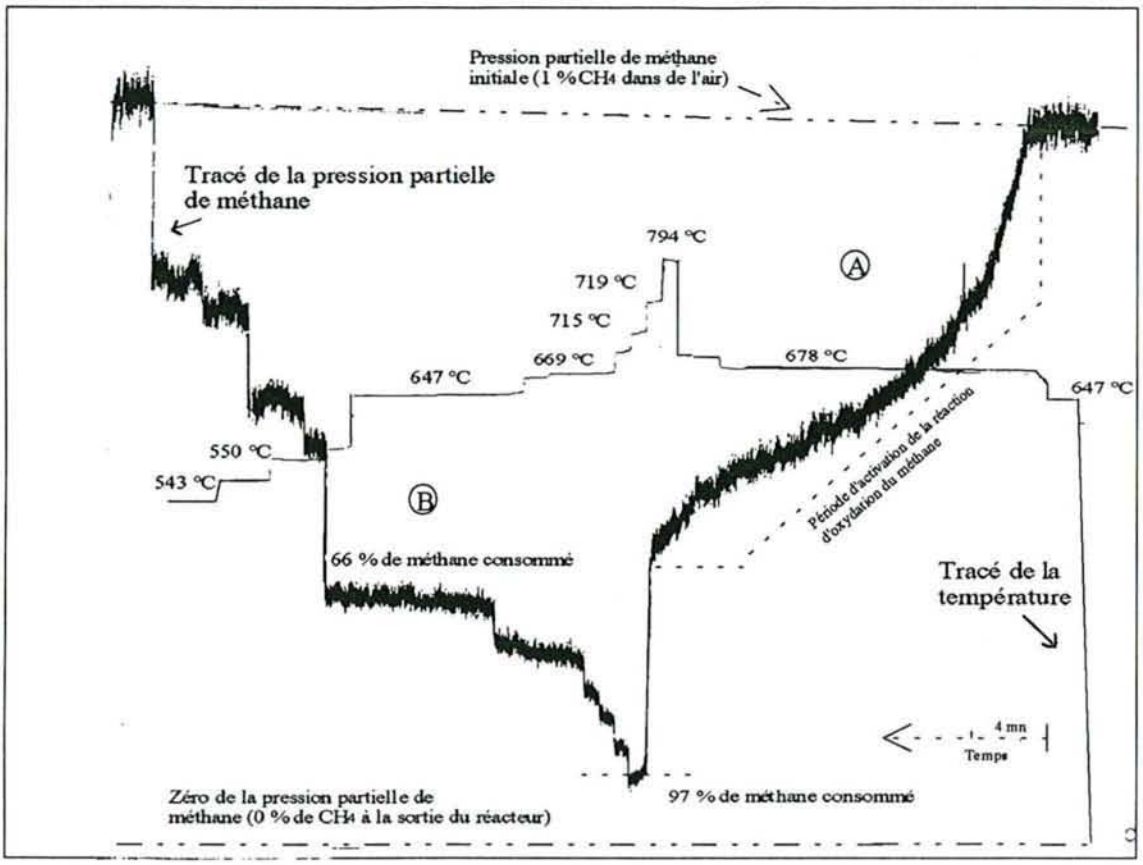


Figure VI.14.a : Exemple d'évolution de la pression partielle de méthane à la sortie du réacteur au cours des périodes d'activation du platine préalablement exposé à HMDS à 630 °C

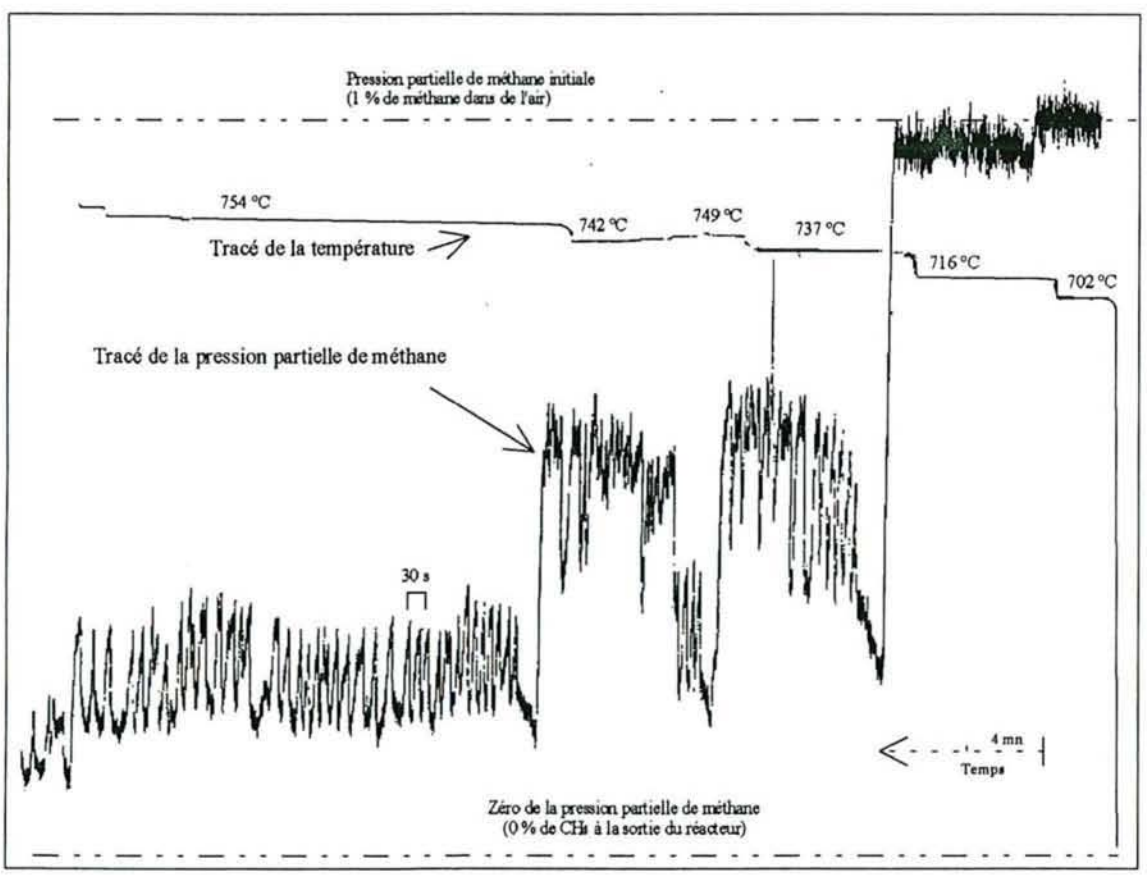


Figure VI.14.b : Exemple d'évolution de la pression partielle de méthane à la sortie du réacteur au cours des périodes d'instabilité de l'activité catalytique d'un ruban de platine préalablement exposé à HMDS à 730 °C

Le premier type d'instabilité correspond à un nettoyage lent de la surface du platine qui retrouve ensuite une activité catalytique proche de celle du métal propre. Ceci semble démontrer qu'une partie importante des résidus de l'adsorption de HMDS à moins de 680 °C est ensuite éliminée lentement de la surface. Nous reviendrons sur ce point lors des analyses des échantillons concernés.

Des comportements similaires à ceux correspondant au second type d'instabilité sont observables lors de réactions dites oscillantes telle l'oxydation du monoxyde de carbone sur platine (6, 7). Une autre possibilité envisageable est, qu'aux températures où les phénomènes sont visibles, nous nous trouvions sur une partie pratiquement verticale de la courbe "consommation de méthane en fonction de la température". Dans ces conditions, des modifications minimes de la température du platine pourraient provoquer des changements importants de consommation. Cette hypothèse ne rend pas compte de la périodicité des variations détectées et doit être écartée. Il semble donc que, dans ces conditions, une réaction oscillante dont nous ne connaissons pas les mécanismes se produise .

3.3.2 Activité catalytique après stabilisation

Nous avons pratiqué des dépôts à des températures allant de 30 à 800 °C avec des temps d'exposition compris entre 0,5 et 25 secondes. Dans le cas des empoisonnements pratiqués à moins de 680 °C, nous présenterons les courbes obtenues après stabilisation de l'activité catalytique de l'échantillon.

a) Empoisonnements à des températures comprises entre 25 et 680 °C

Les figures VI.15 à VI.19 reportent les courbes expérimentales "vitesse de consommation de méthane" pour des températures d'empoisonnement de 30, 400, 500, 600 et 630 °C. Nous pouvons noter immédiatement que les effets des empoisonnements par HMDS sont assez peu importants à ces températures et que seules de légères modifications des courbes "vitesse de consommation de méthane" sont observées. Comme on peut s'y attendre, la baisse de la vitesse de consommation de méthane est fonction du temps et de la température de l'exposition à HMDS, mais la forme générale des courbes est conservée dans tous les cas. L'empoisonnement semble se traduire par un glissement des courbes vers les températures plus élevées dû à une diminution globale de la consommation de méthane par le catalyseur.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

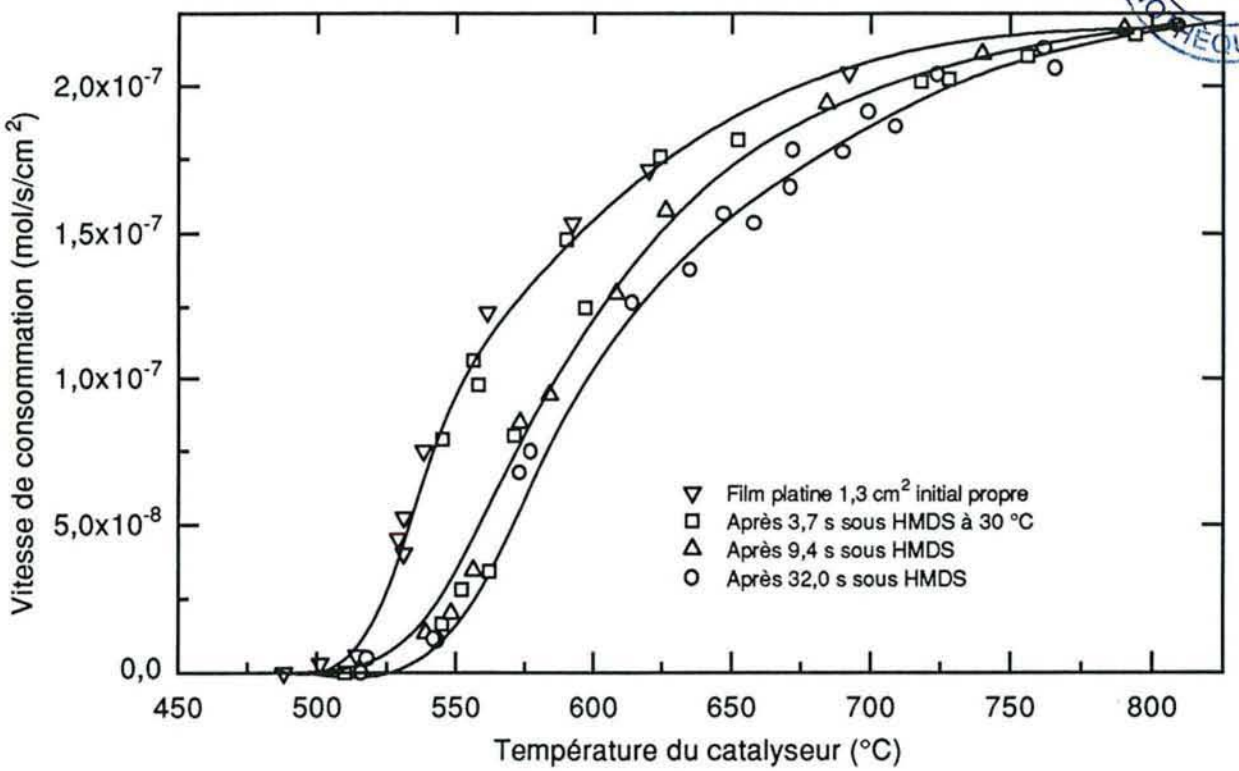


Figure VI.15 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 30 °C (test à 40,0 cm^3 TPN / mn)

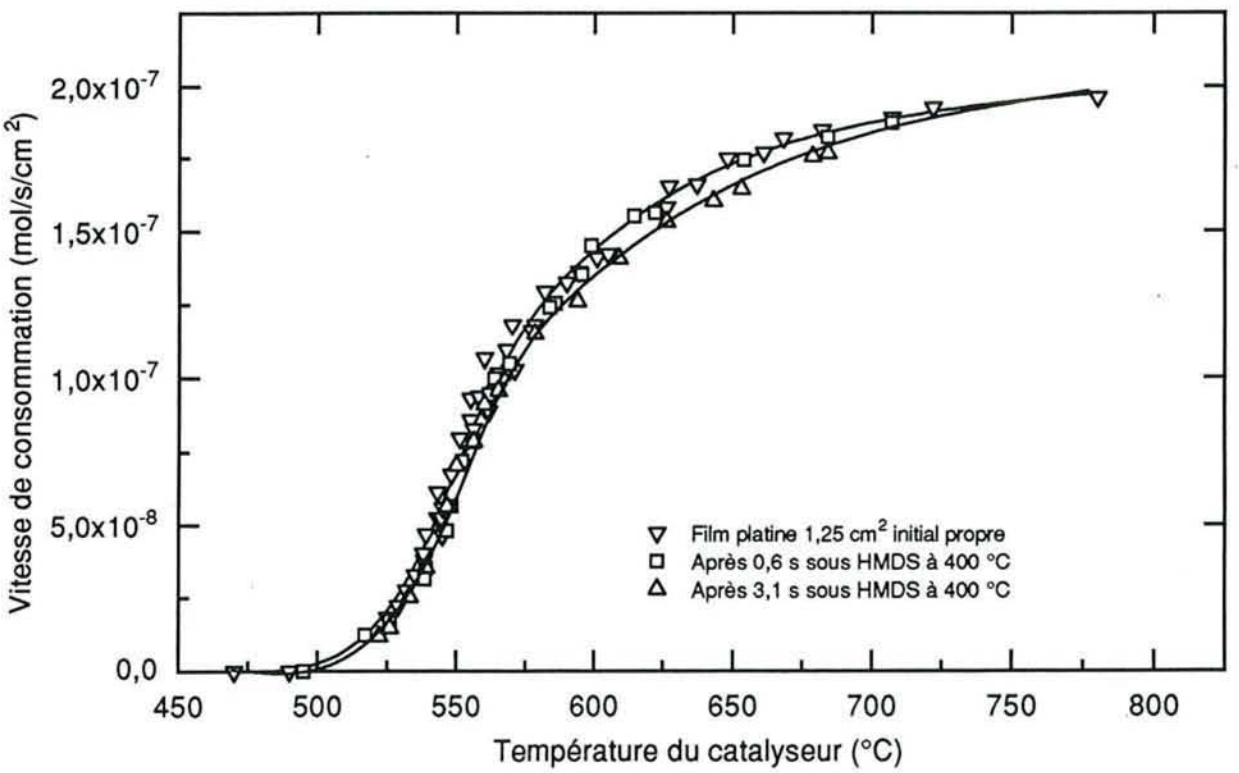


Figure VI.16 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 400 °C (test à 40,0 cm^3 TPN / mn)

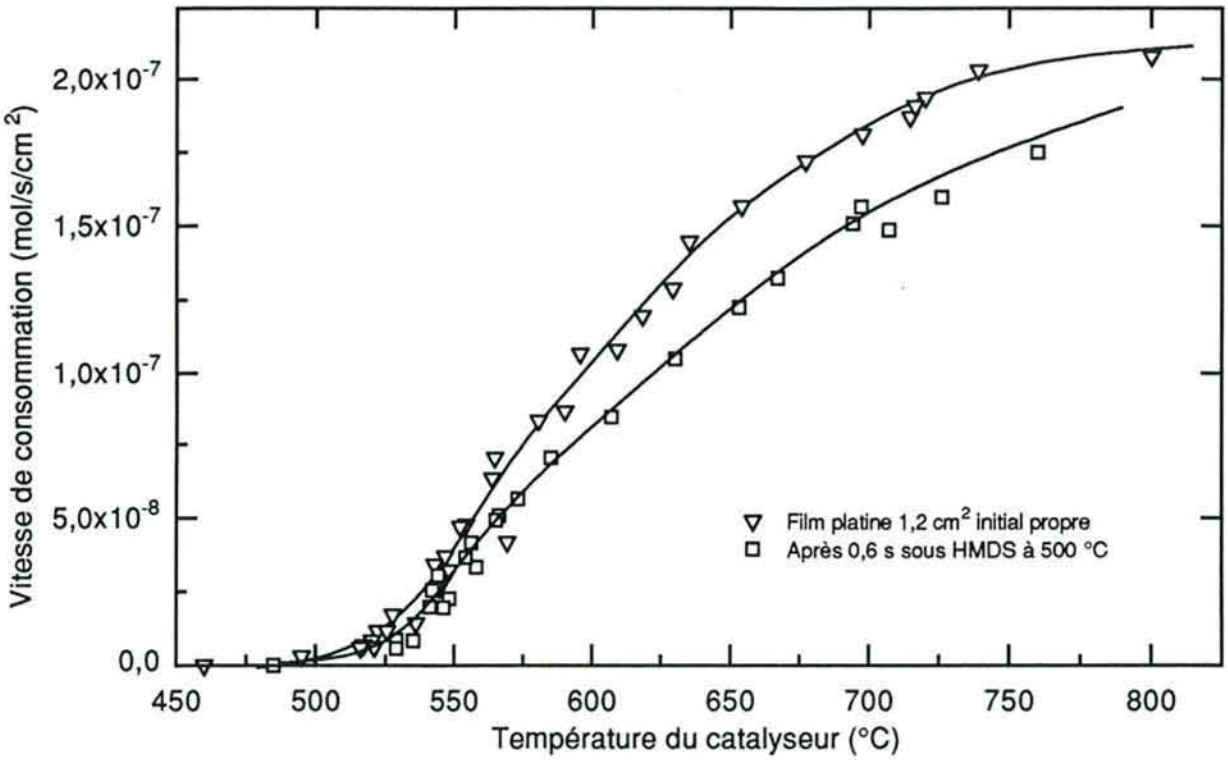


Figure VI.17 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 500 °C (test à 40,0 cm^3 TPN / mn)

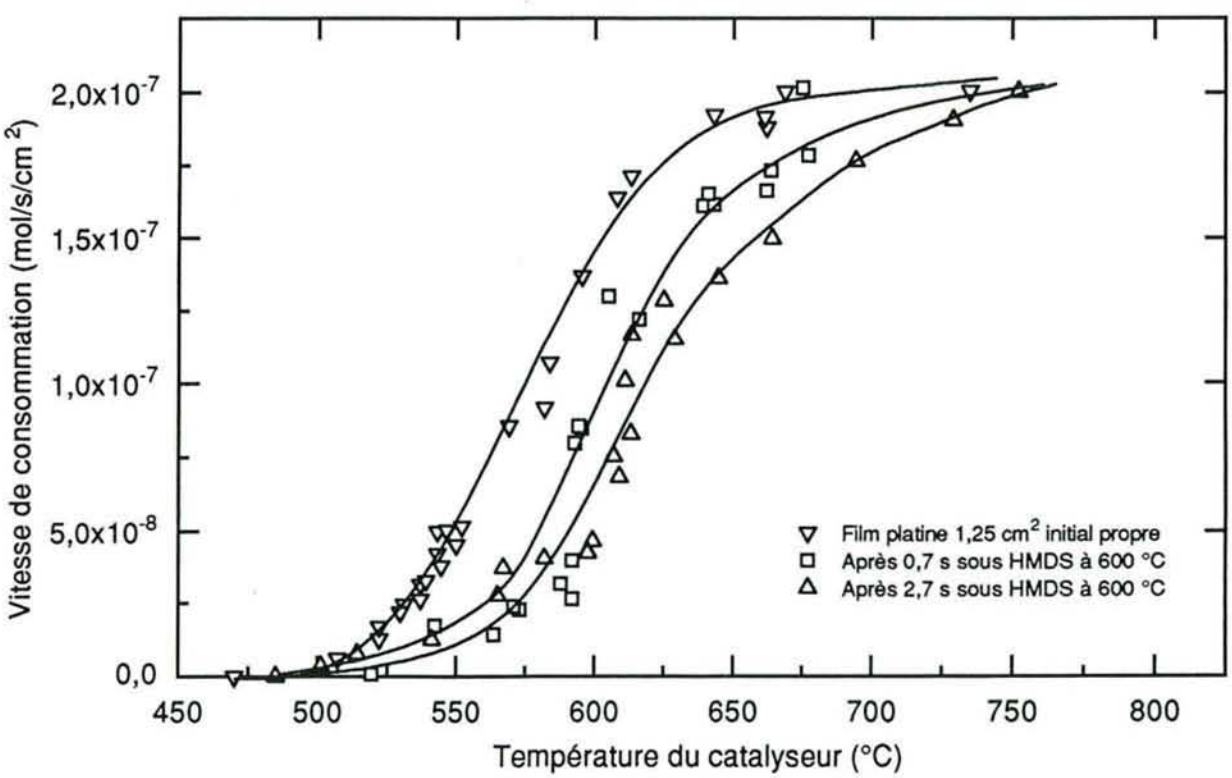


Figure VI.18 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 600 °C (test à 40,0 cm^3 TPN / mn)

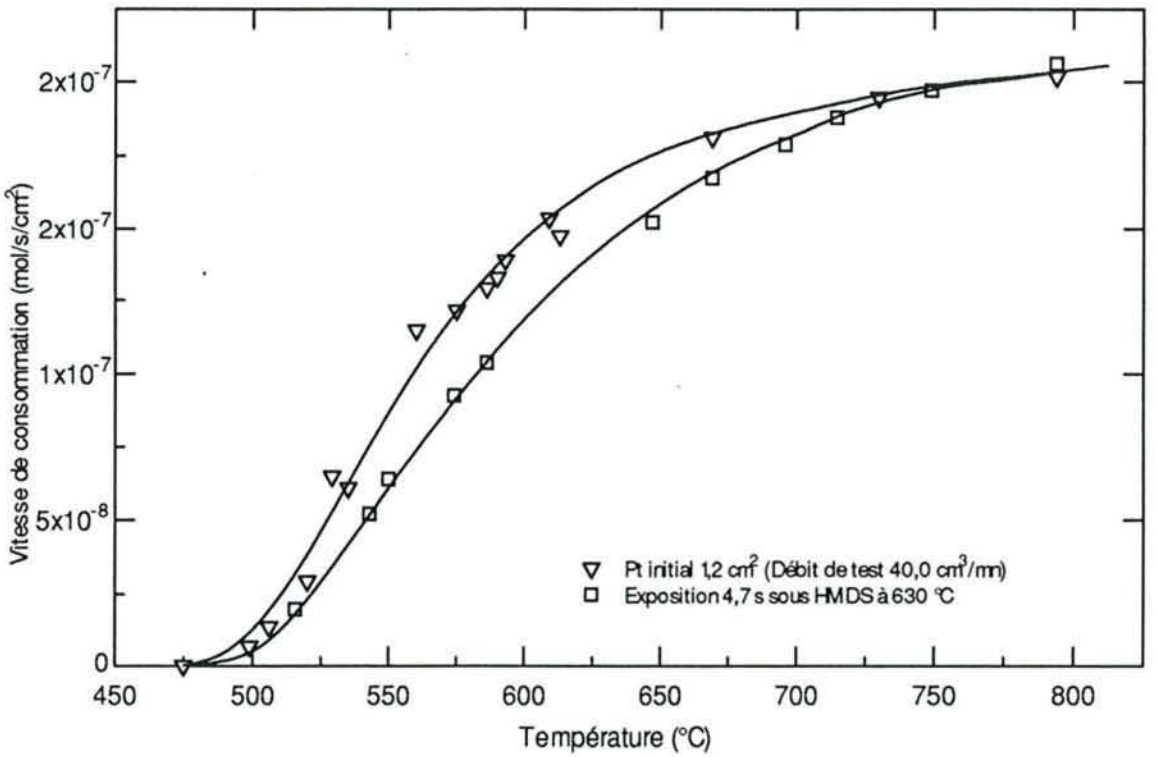


Figure VI.19 : Consommation de méthane en fonction de la température avant et après exposition à HMDS à 630 °C

La figure VI.20 reporte les courbes "vitesse de consommation de méthane" obtenues après différents empoisonnements pratiqués sur un film de platine à 650 °C. Nous observons, comme aux températures plus basses, une baisse de la consommation de méthane après empoisonnement sans changement de la forme générale de la courbe. Après 24,5 secondes d'exposition, la consommation de méthane est pratiquement nulle et il faut porter l'échantillon à plus de 770 °C pour détecter à nouveau une oxydation du méthane par le catalyseur. Pour vérifier que les empoisonnements ne modifient pas la forme des courbes, nous avons tenté de les faire coïncider avec celle obtenue avec le platine propre en les multipliant par une valeur choisie. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VI.21.a. Il est possible de ramener l'ensemble des points sur une seule et même courbe ce qui en démontre la nature homothétique. Nous pouvons donc en déduire que, après empoisonnement, l'activité du catalyseur est simplement divisée par un facteur, reporté sur la figure VI.21.b, dépendant du temps d'exposition à HMDS. Ce facteur multiplicatif est pratiquement linéaire en fonction du temps d'empoisonnement. Ceci peut être interprété comme un recouvrement progressif des sites actifs du catalyseur par une espèce peu active en catalyse. Une autre démonstration de ce résultat est faite sur la figure VI.22 qui reporte les courbes d'Arrhenius calculées à partir de la figure VI.20. Ces courbes sont pratiquement toutes parallèles et correspondent donc probablement au même type de mécanisme et de catalyseur pour la réaction d'oxydation totale du méthane.

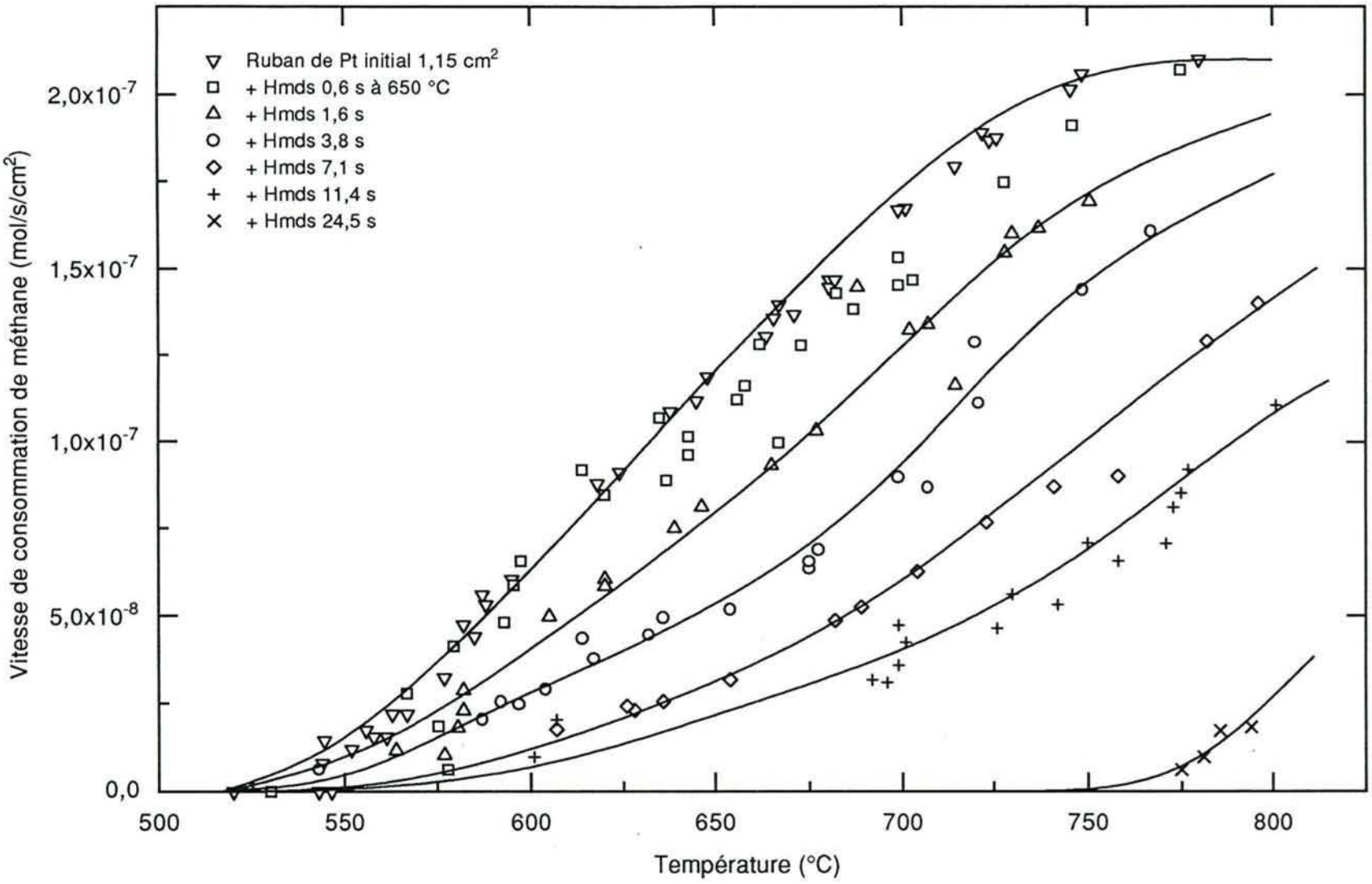


Figure VI.20 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 650 °C (test à 40,0 cm^3 TPN / mn)

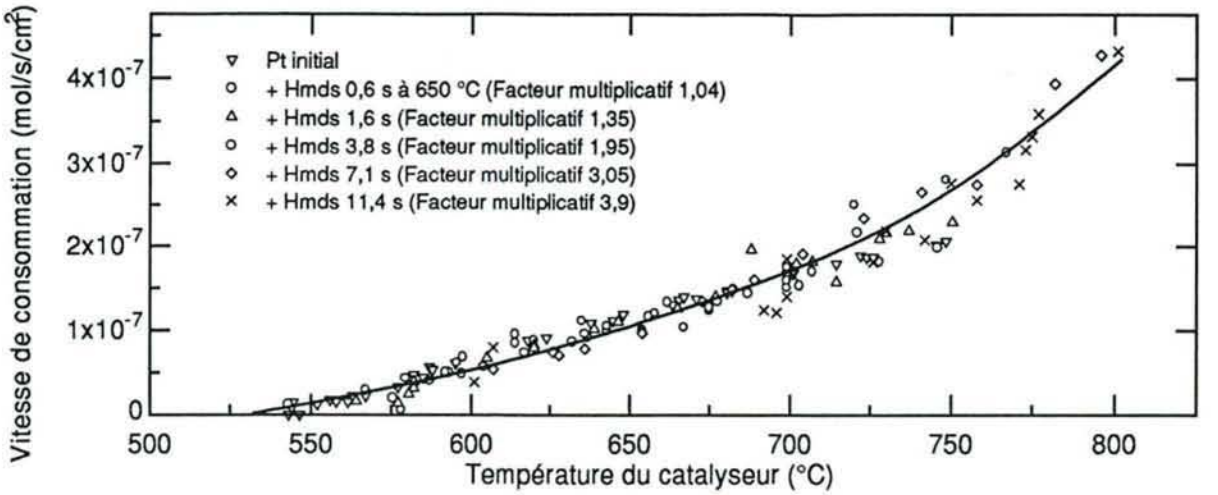


Figure VI.21.a : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 650 °C - Courbes normées

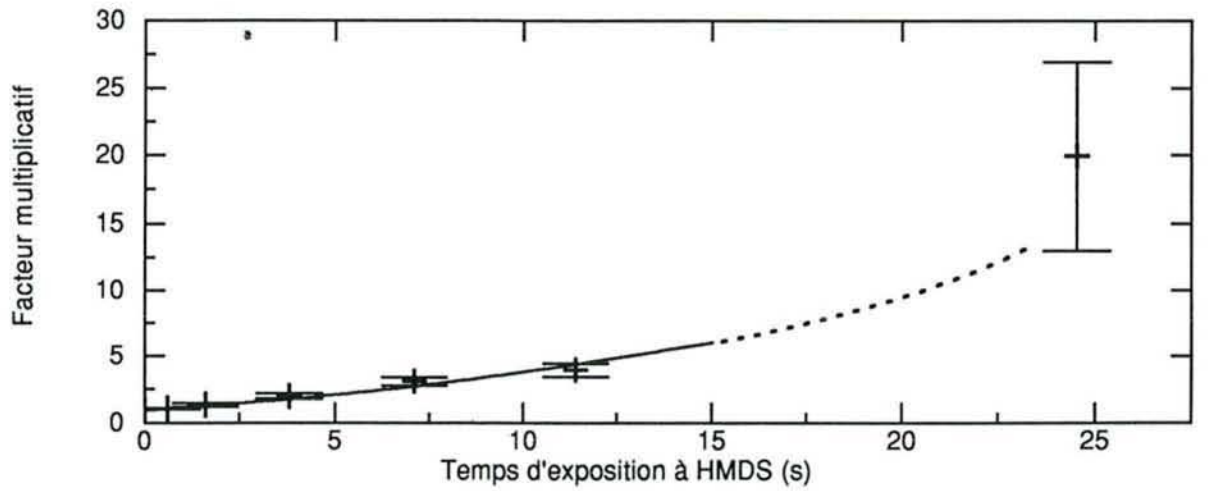


Figure VI.21.b : Facteurs de normation des courbes de vitesse de consommation en fonction du temps d'exposition à HMDS

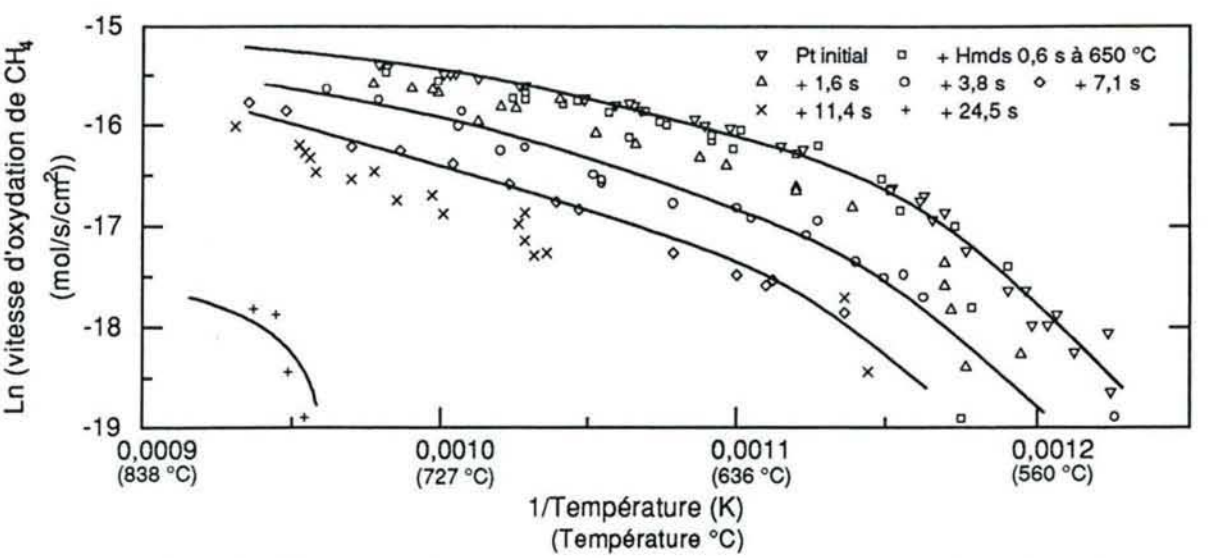


Figure VI.22 : E_{app} de la réaction d'oxydation du méthane sur films de platine en fonction du temps d'exposition préalable à HMDS à 650 °C

b) Empoisonnements à des températures supérieures à 680 °C

Les figures VI.23 à VI.26 reportent les courbes expérimentales obtenues sur des films de platine exposés à HMDS à des températures comprises entre 680 et 800 °C. Globalement, toutes ces courbes sont de forme similaire après empoisonnement. Les expositions à HMDS les plus faibles (voir fig. VI.26.a pour 0,5 s d'exposition) provoquent des modifications en apparence similaire à celles obtenues à moins de 680 °C. Par contre, dans tous les cas, des expositions plus fortes (0,9 s et plus) changent fondamentalement l'allure des courbes "Vitesse de consommation de méthane". Le début de la réaction est, dans ce cas, détectable à partir de 680 - 700 °C contre 530 - 550 °C sur du platine propre. Les courbes ne sont plus homothétiques. La figure VI.26.b reporte un exemple de courbe d'Arrhenius calculée à partir des résultats de la figure VI.26.a. Il est manifeste que les énergies d'activation apparentes, avant et après empoisonnement, sont très différentes. Après 9,2 s sous HMDS à 800 °C, on peut estimer que E_{app} est égale à 120 kcal/mole, ce qui implique que la surface du catalyseur n'est certainement plus constituée de platine pur.

Nous observons sur les figures VI.24 et 25 que des expositions supplémentaires à HMDS peuvent faire à nouveau augmenter les quantités de méthane consommées par le catalyseur. Ce cas est rencontré quand le premier empoisonnement est effectué pendant un temps inférieur à 2 s ; pour des expositions plus importantes, la courbe limite est immédiatement atteinte et ne se modifie plus si on augmente le temps d'exposition. Les expositions successives à HMDS provoquent donc initialement une baisse de l'activité catalytique puis une augmentation qui permet d'atteindre une courbe limite. Ceci est vérifié sur tous les échantillons empoisonnés par HMDS entre 680 et 850 °C.

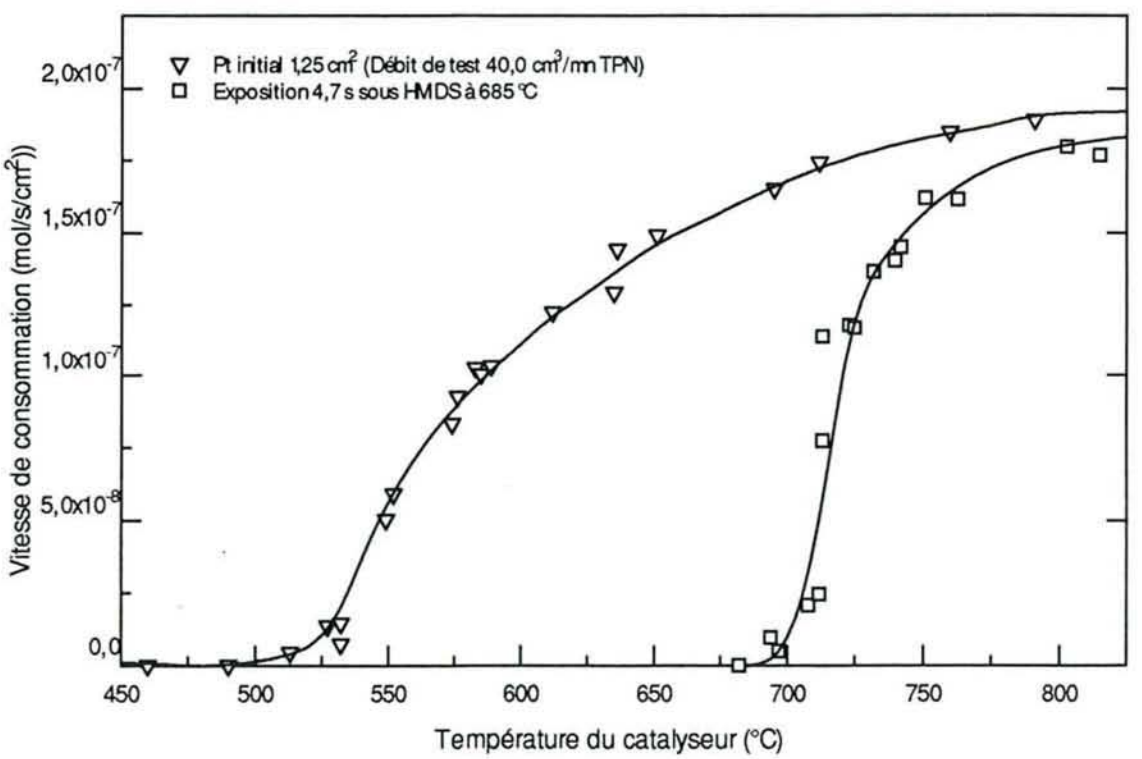


Figure VI.23 : Consommation de méthane en fonction de la température avant et après exposition à HMDS à 685 °C

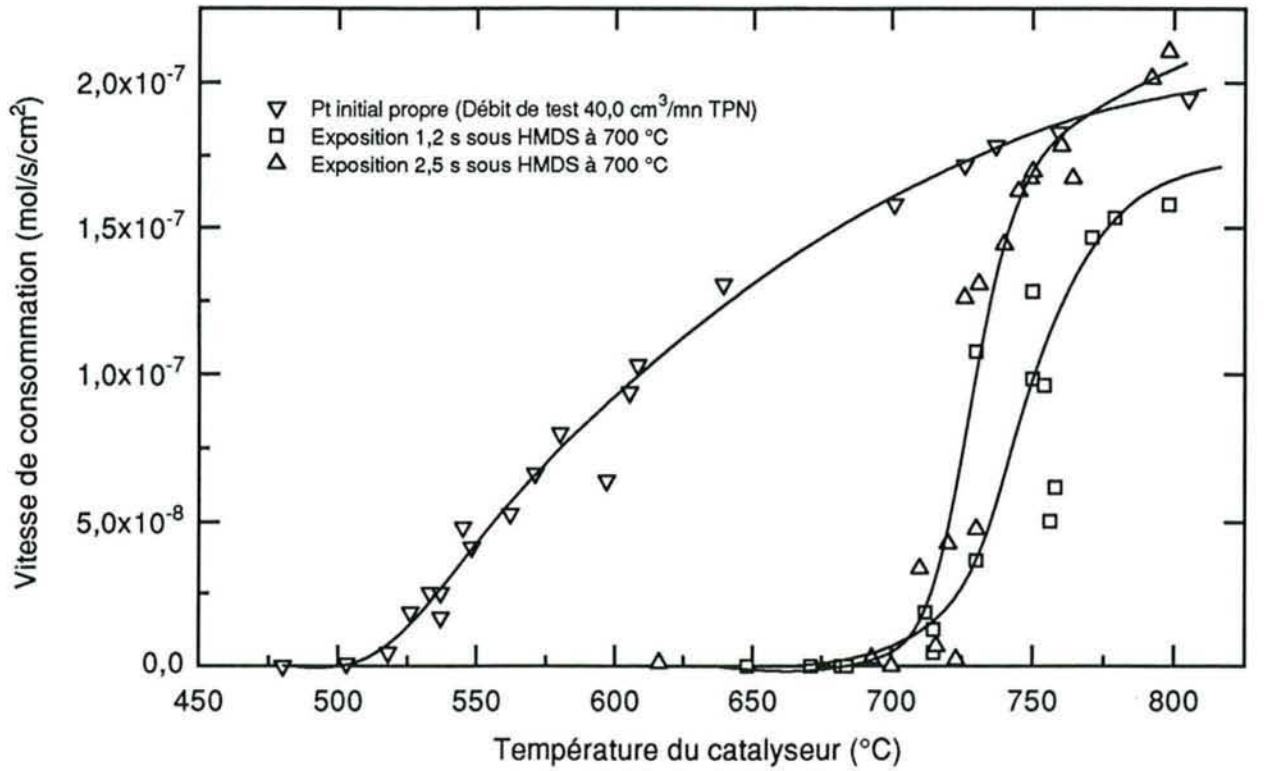


Figure VI.24 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 40 cm^3/mn TPN) à 700 °C

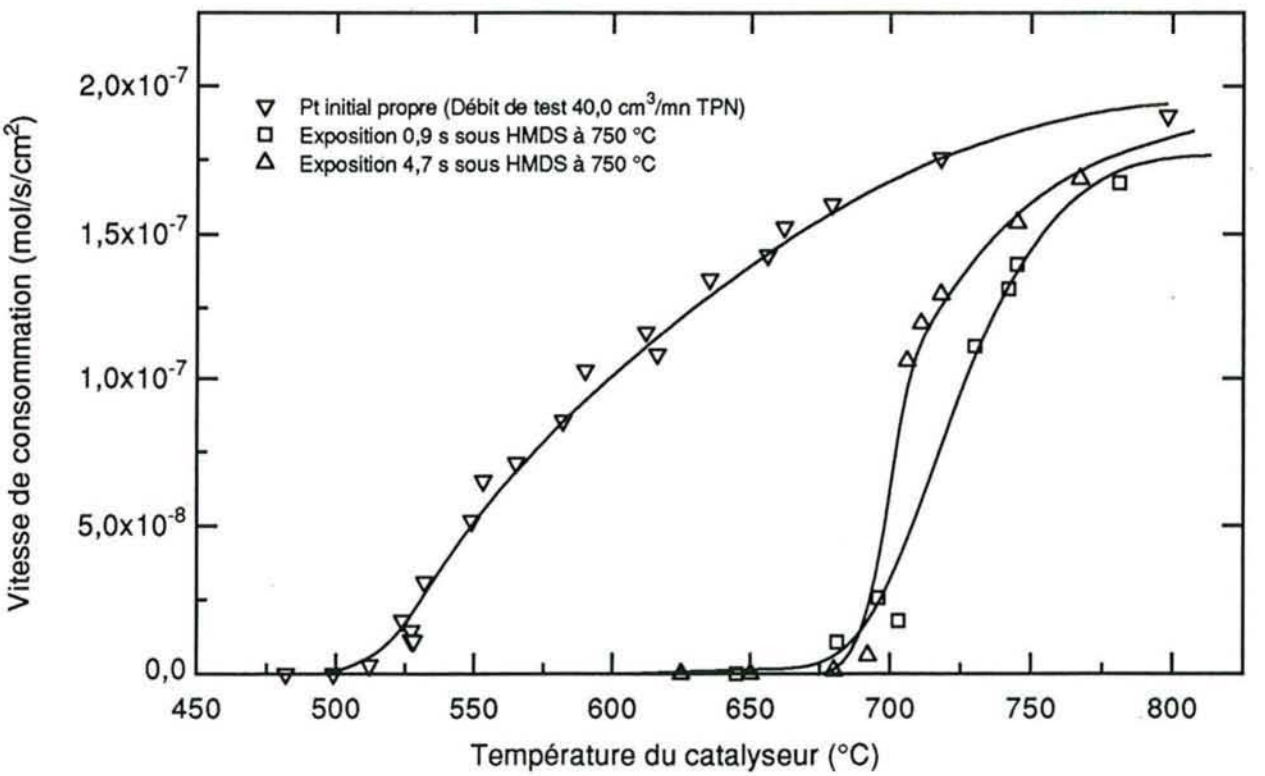


Figure VI.25 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 40 cm^3/mn TPN) à 750 °C

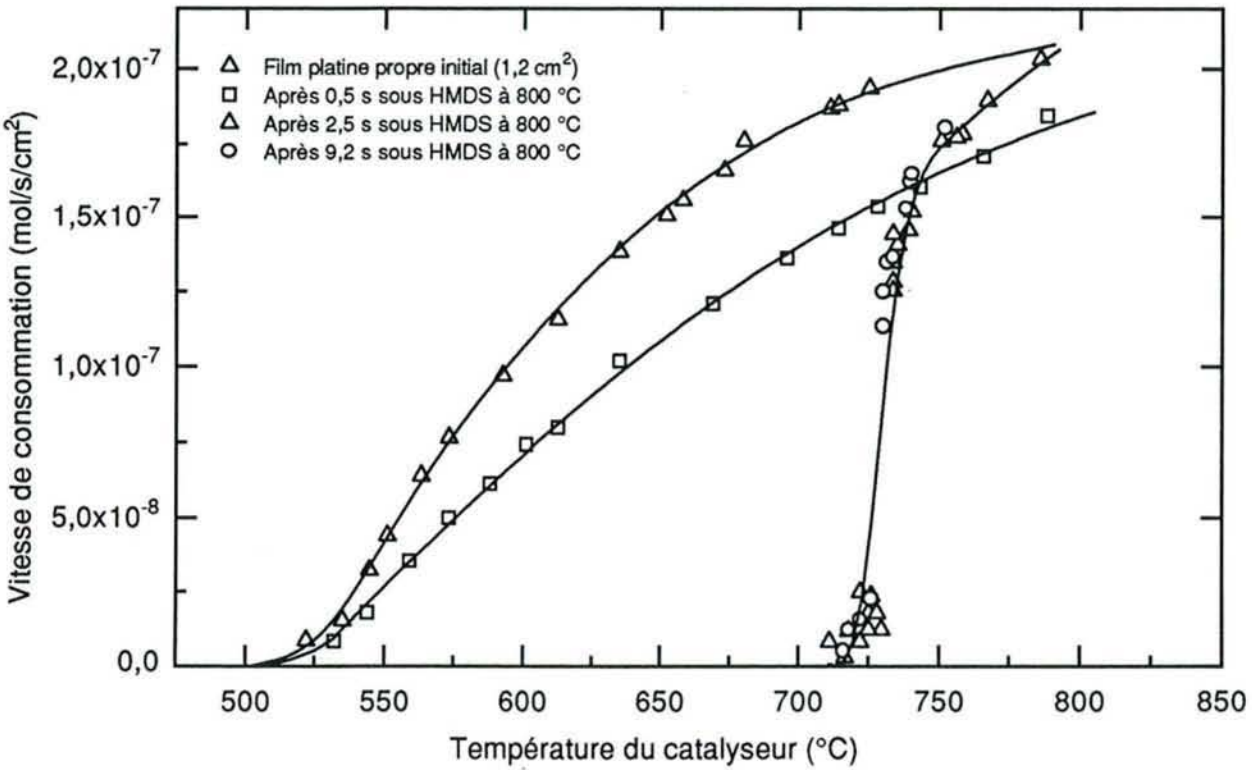


Figure VI.26.a : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air, débit 40 cm^3/mn TPN) à 800 °C

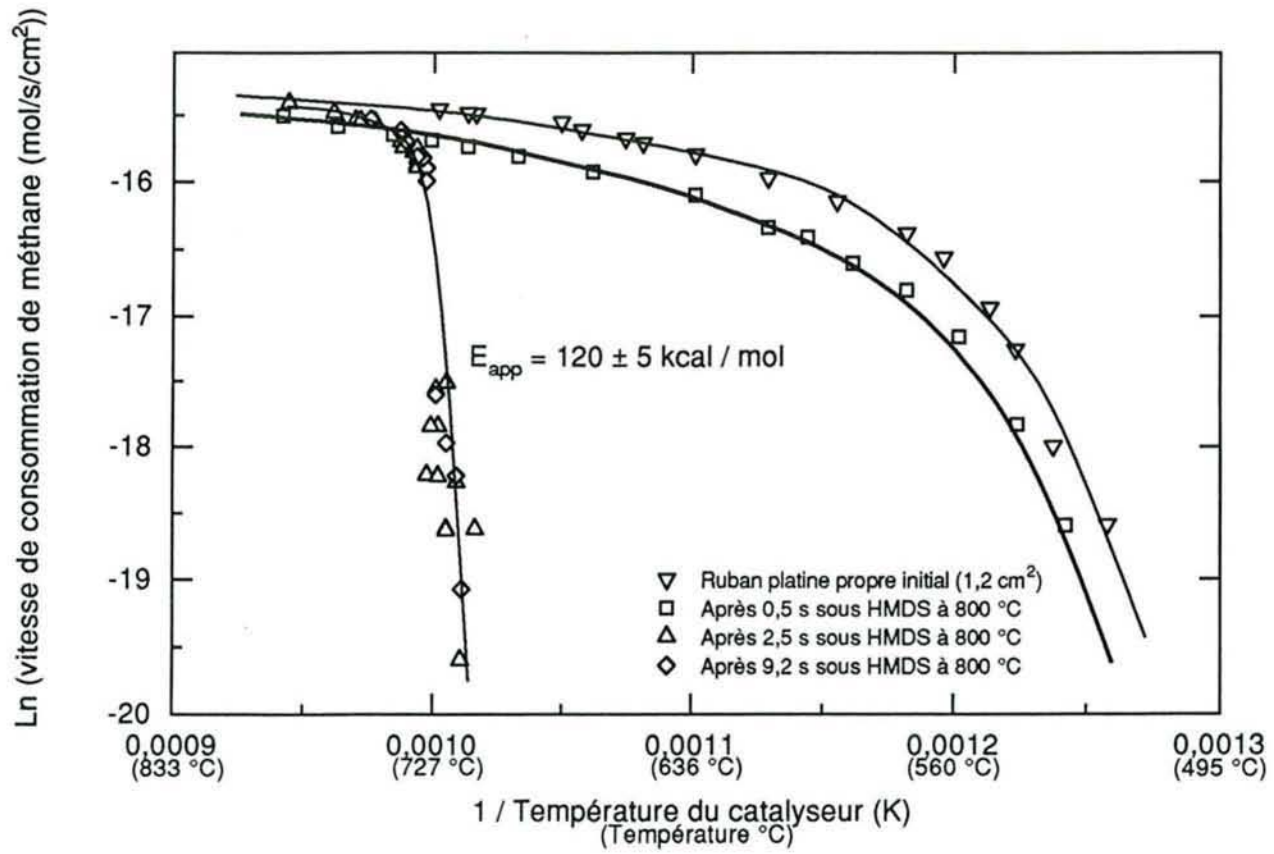


Figure VI.26.b : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur un ruban de Pt après exposition à HMDS à 800 °C

3.3.3 Analyses des dépôts siliconés

Ayant observé de nettes différences de comportement catalytique entre des échantillons empoisonnés au-dessus et au-dessous de 680 °C, nous avons réalisé des expériences complémentaires d'analyse de surface. Deux séries d'analyses ont été menées : la première, qui utilise la spectroscopie XPS, sur des échantillons empoisonnés par HMDS, la seconde, en XPS et microsonde laser FTMS (voir III.5), sur des échantillons ayant en plus subi un test de leur activité catalytique. Rappelons que ces tests consistent en des chauffages en présence d'un mélange air - 1% CH_4 entre 25 et 850 °C.

a) Analyses XPS d'échantillons empoisonnés par HMDS

Nous avons analysé par XPS deux échantillons exposés pendant 2,0 s à un mélange 1,2 % HMDS - air respectivement à 630 et 720 °C, ce qui correspond à un total de $6{,}8 \times 10^{-7}$ mol de HMDS envoyée sur le catalyseur. Les spectres complets obtenus initialement sont présentés sur la figure VI.27 en même temps qu'un spectre de platine pur. Il y a peu de différences observables entre les spectres obtenus après empoisonnement, la surface est dans les deux cas recouverte d'un dépôt épais dont les épaisseurs moyennes sont respectivement estimées à 28 et 32 Å, constitué essentiellement de silicium, d'oxygène et de carbone. Le pic C 1s observé est principalement dû à du carbone de contamination provenant du passage à l'air ambiant nécessaire pendant le transfert entre l'appareil ESCA et l'appareil où les empoisonnements sont pratiqués. Un simple bombardement ionique de 1 mn de l'échantillon permet d'éliminer ces espèces de surface. Sur la figure VI.28 sont rassemblés les spectres XPS de détails obtenus sur ces mêmes échantillons après élimination du carbone de contamination. Il faut remarquer que :

- La forme des pics Pt 4f n'est pas modifiée par les dépôts, ils correspondent toujours à du platine métallique.
- Il y a peu de différences visibles entre les deux échantillons pour les pics Si 2s et O 1s. Les énergies de liaison de ces pics, qui seront étudiées plus en détail dans la discussion de ce paragraphe (3.3.4), les rapprochent de la silice.

Les proportions respectives des éléments détectés en surface et mesurées à partir des spectres de la figure VI.28 sont retranscrites dans le tableau VI.1. Rappelons que ces pourcentages sont calculés en prenant l'hypothèse d'une couche de résidus homogène sur le platine.

	Conditions	Carbone (%)	Oxygène (%)	Silicium (%)
Echantillon empoisonné à 630 °C	Initial	20 ± 8	57 ± 2	24 ± 6
	1 mn B.I.	2	68	30
	11 mn B.I.	3	62	36
Echantillon empoisonné à 720 °C	Initial	11 ± 5	60 ± 2	29 ± 3
	1 mn B.I.	3	63	34
	11 mn B.I.	1	61	38

Tableau VI.1 : Proportion de carbone, oxygène et silicium dans les dépôts après empoisonnement par HMDS

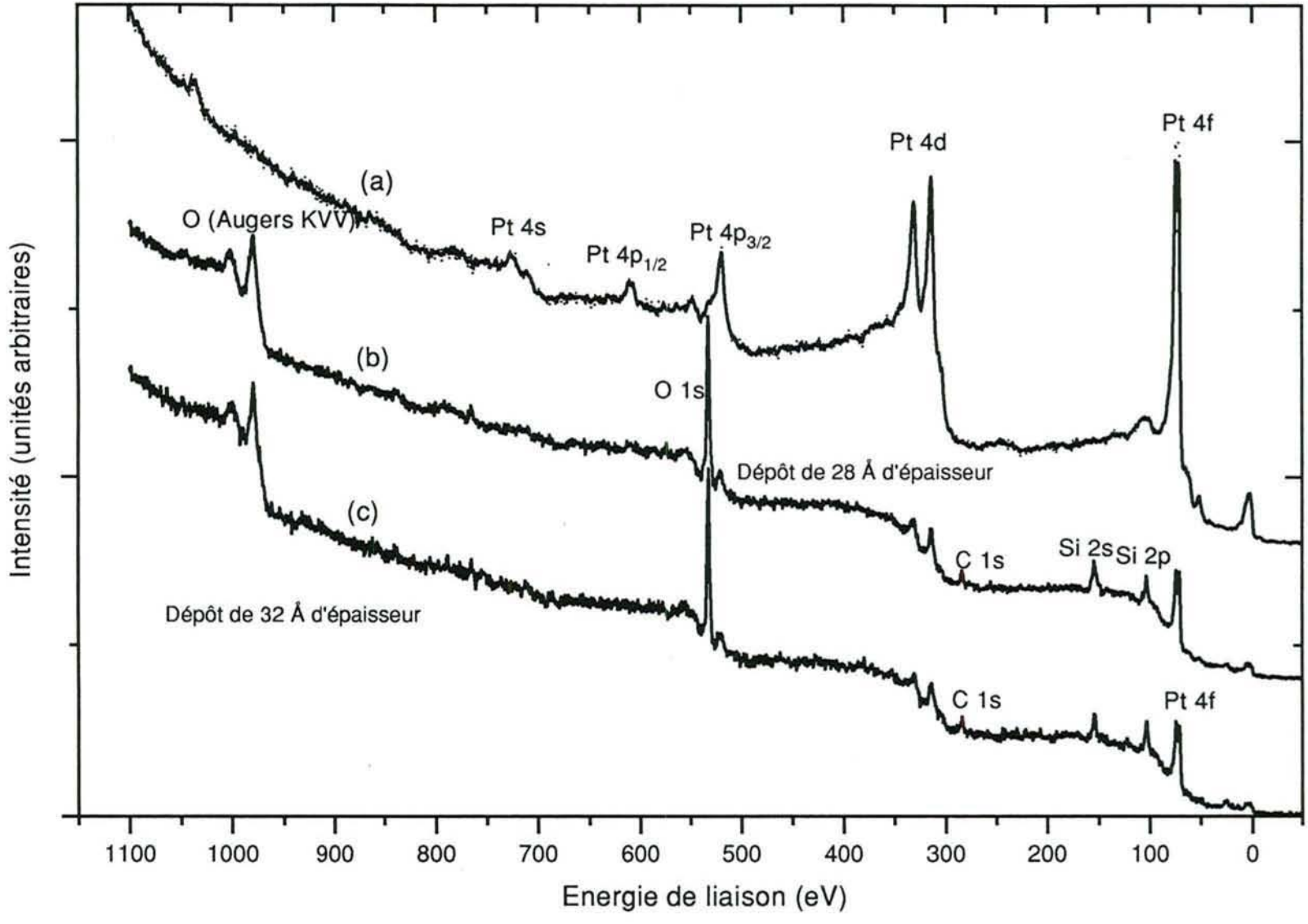


Figure VI.27 : Spectres complets XPS (Al Kα) d'échantillons de platine propre (a), et empoisonnés pendant 2,0 s par HMDS à 630 (b) ou 720 °C (c)

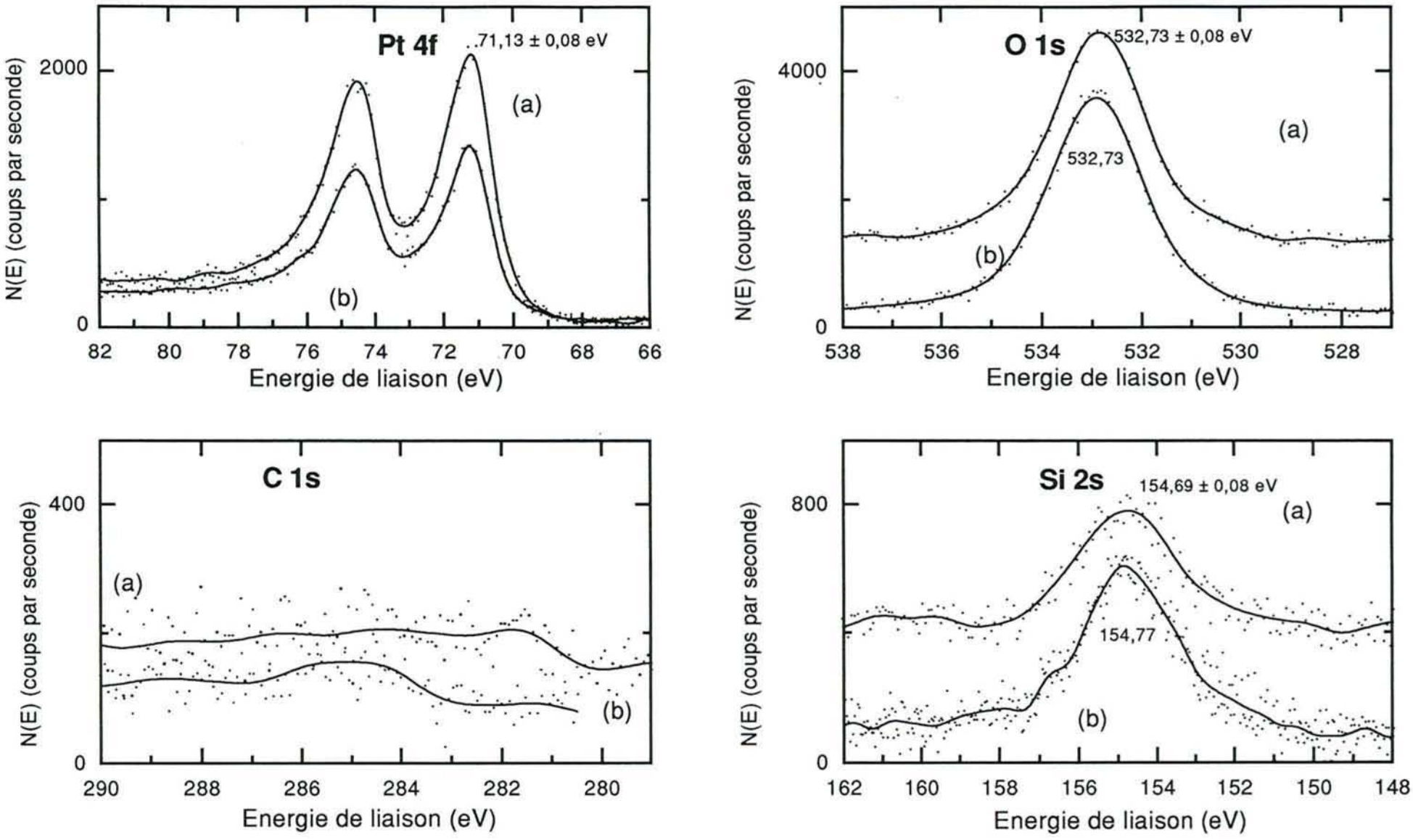


Figure VI.28 : Spectres XPS de détails, après une minute de bombardement ionique d'échantillons exposés pendant 2,0 s à 630 (a) et 720 °C (b) à HMDS

Les erreurs reportées dans le tableau VI.1 reflètent l'incertitude sur la mesure des aires des pics XPS de détail.

Les dépôts possèdent des stoechiométries très proches. Ils comportent très peu de carbone en profondeur et sont principalement composés d'oxygène et de silicium (O/Si = 2 ± 0,4). La stoechiométrie des dépôts n'évolue pas de façon notable en fonction du temps de bombardement ionique.

Il y a donc peu de différences visibles en XPS sur ces dépôts de HMDS avant les tests catalytiques, que la température d'adsorption de HMDS soit inférieure ou supérieure à 680 °C. Nous obtenons ici une quantité très faible de carbone dans les dépôts, ce qui semble différent des résultats obtenus à pression atmosphérique en l'absence d'oxygène (chapitre V), où, au-dessus de 450 °C, une quantité importante de carbone graphite ou amorphe était visible sur le platine. L'hypothèse la plus naturelle est de considérer que, en présence d'oxygène, les composés carbonés se trouvant en surface sont oxydés au fur et à mesure de leur apparition ce qui ne permet pas d'accumulation importante de carbone sur la surface.

b) Analyses XPS, après test de l'activité catalytique, d'échantillons empoisonnés par HMDS

Nous avons analysé des échantillons exposés à HMDS à 30, 630, 685 et 750 C et dont l'activité catalytique a été mesurée. Les échantillons exposés à 630, 685 et 750 °C ont subi des expositions à HMDS de 4,7 s. L'échantillon exposé à température ambiante a subi une exposition plus importante (32 s) nécessaire à l'obtention de spectres XPS de dépôts facilement détectables. Les résultats des tests catalytiques, après empoisonnement et avant analyse pour ces expériences, sont présentés précédemment (Fig. VI.15, 19, 23 et 25).

La figure VI.29 reporte les spectres complets XPS obtenus initialement sur les différents échantillons ainsi que les épaisseurs moyennes des dépôts. Les seules impuretés visibles sont le silicium, carbone et oxygène. Les spectres sont totalement différents selon la température de l'exposition préalable à HMDS. Ainsi, à 680 °C et plus, le dépôt, constitué de silicium, oxygène et carbone, est suffisamment important pour masquer les pics XPS du platine. Au-dessous de 685 °C, le platine est encore nettement visible. L'épaisseur du dépôt apparaît croître exponentiellement en fonction de la température. Entre des expositions similaires à 630 et 685 °C, il y a un facteur sept dans les quantités de résidus sur la surface.

La figure VI.30 regroupe les spectres XPS de détails obtenus sur les différents échantillons. Nous n'observons pas de différences marquées dans les énergies de liaison des pics considérés. Les stoechiométries des dépôts calculées à partir de ces spectres sont reportées dans le tableau VI.2.

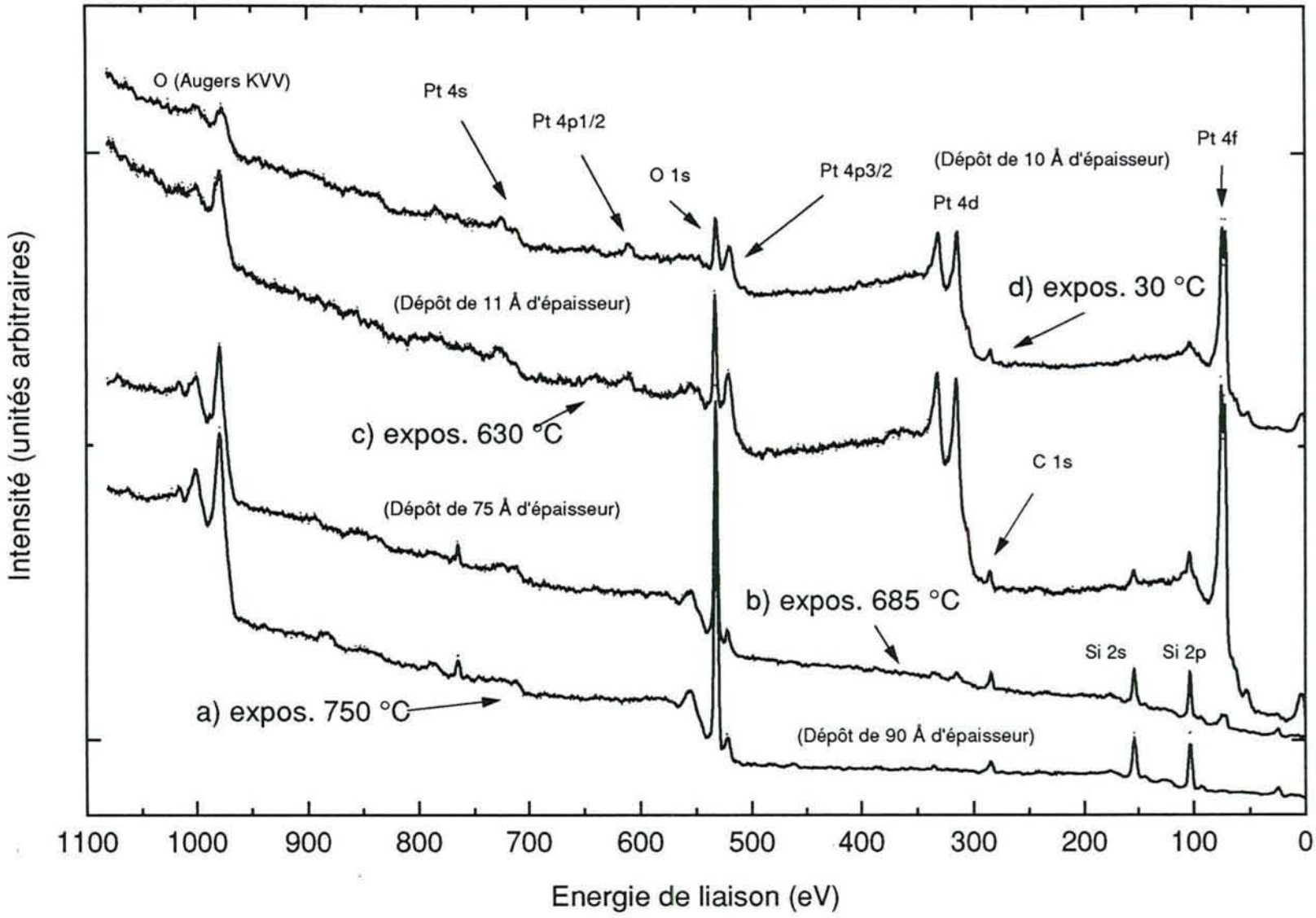


Figure VI.29 : Spectres complets XPS de platine pur ayant été exposé à un mélange 1,2 % HMDS - air pendant 4,7 s (a, b et c) ou 32 s (d) à différentes températures

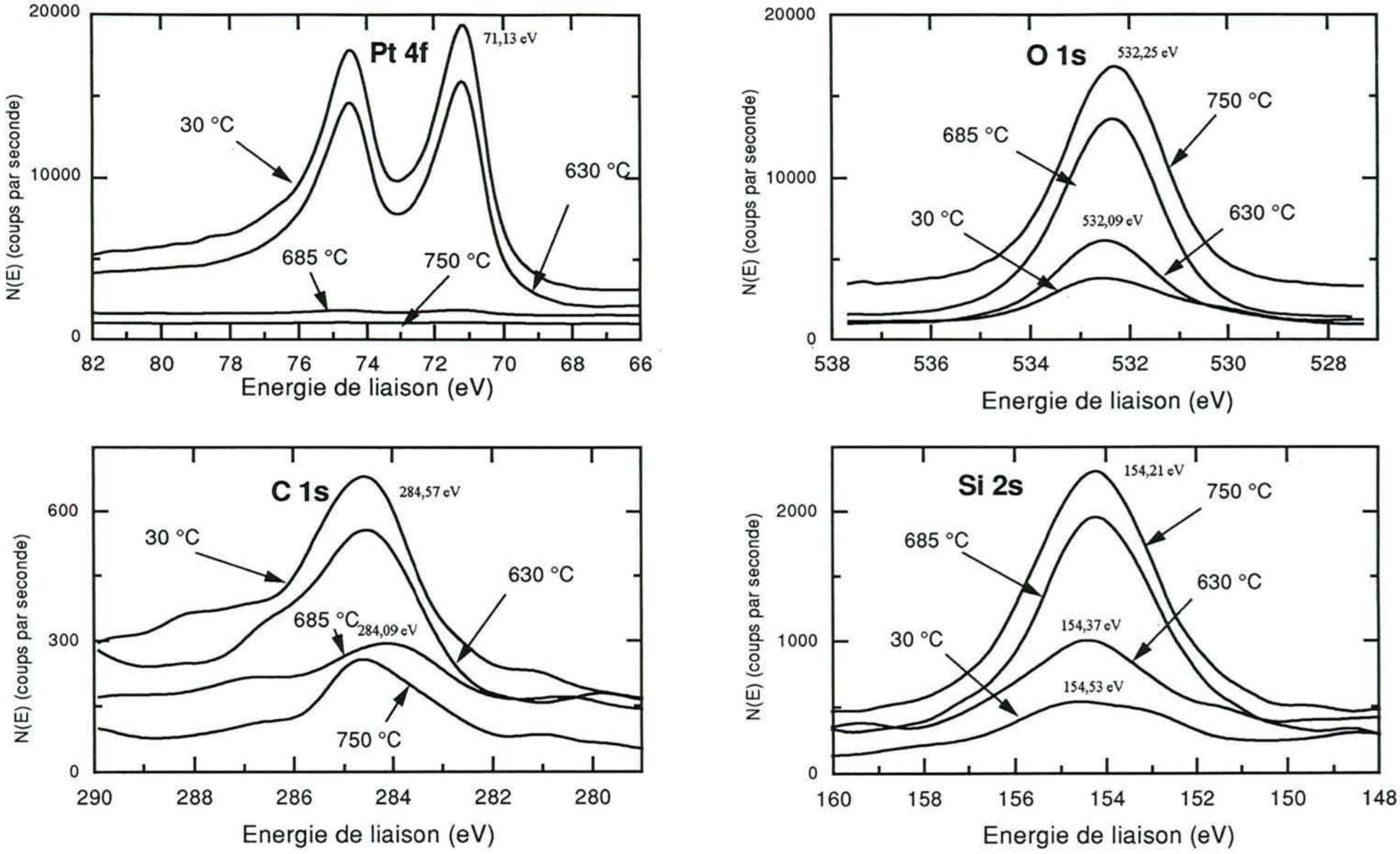


Figure VI.30 : Spectres XPS de films de platine exposées à différentes températures à un mélange HMDS (1,2 %) - air (après 1 mn de Bombardement ionique)

	Conditions	Carbone (%)	Oxygène (%)	Silicium (%)
Pt empoisonné à 30 °C	1 mn B.I.	26 ± 8	50 ± 2	24 ± 6
	7 mn B.I.	15	58	27
Pt empoisonné à 630 °C	1 mn B.I.	12	61	27
	13 mn B.I.	30	46	24
Pt empoisonné à 685 °C	1 mn B.I.	2	66	32
	7 mn B.I.	0	65	35
	27 mn B.I.	1	80	19
Pt empoisonné à 750 °C	1 mn B.I.	2	66	32
	7 mn B.I.	2	65	33
	27 mn B.I.	1	65	34

Tableau VI.2 : Proportion de carbone, oxygène et silicium dans les dépôts après tests catalytiques et différents bombardements ioniques (ions Ar^+, 3 keV)

La stoechiométrie des dépôts effectués à plus de 680 °C évolue peu quand la surface du catalyseur est bombardée. Le carbone est présent en plus grandes quantités sur les catalyseurs exposés à 30 et 620 °C, alors que seules des traces sont observables sur ceux empoisonnés à 685 ou 750 °C. Ceci est peut être lié aux tests catalytiques effectués sur les échantillons. Ces tests de consommation déposent, en effet, sur le catalyseur des dérivés carbonés tels que des produits de l'oxydation ménagée du méthane, des groupements méthyles n'ayant pas été oxydés ou ayant évolué vers la formation de graphite sur la surface (9,10). Les échantillons empoisonnés à basse température sont plus actifs à une température donnée que ceux empoisonnés à haute température, ils oxydent donc de plus grandes quantités de méthane et possèdent des dépôts de carbone plus importants. Ces composés carbonés ne peuvent provenir de résidus de la décomposition de HMDS puisque nous ne détectons pas de quantités importantes de carbone sur les échantillons qui viennent juste d'être empoisonnés (voir paragraphe précédent).

Les spectres de détails XPS résultant des analyses en profondeur des dépôts sont reportés sur les figures VI.31 - 32.

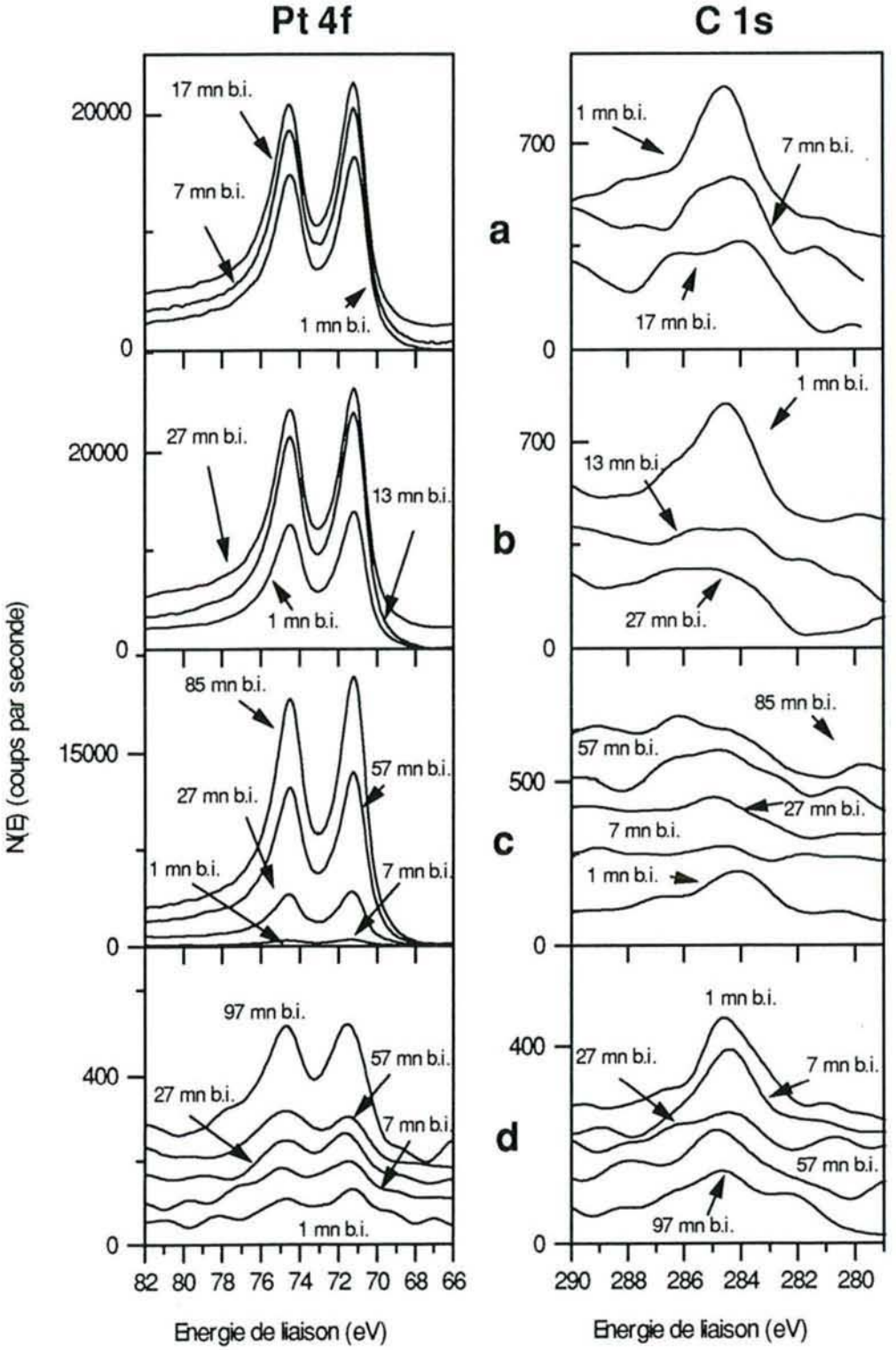


Figure VI.31 : Evolution des pics XPS Pt 4f et C 1s en fonction du temps de bombardement ionique pour des échantillons exposés à 30 (a), 630 (b), 685 (c) ou 750 °C (d) à HMDS

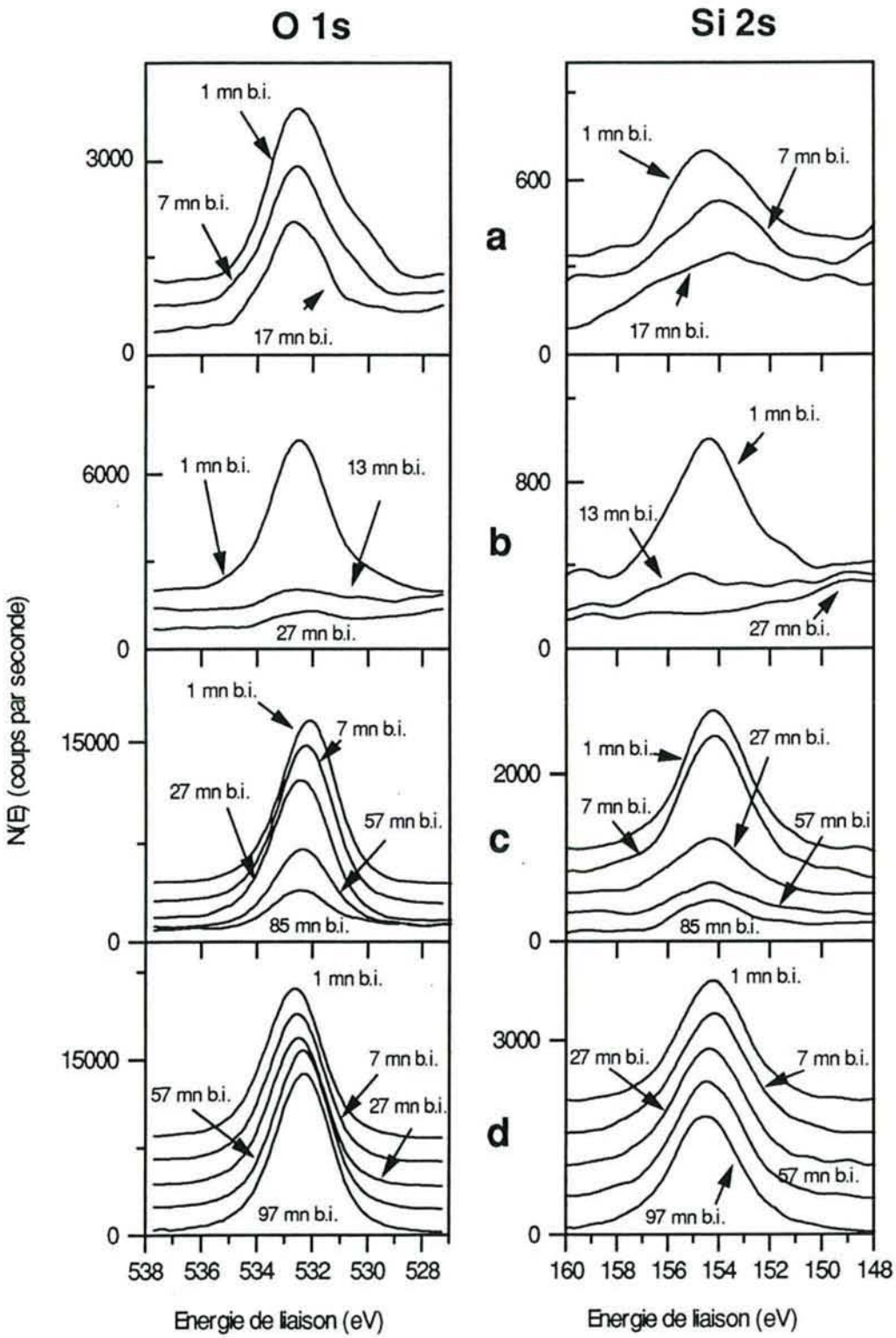


Figure VI.32 : Evolution des pics XPS O 1sf et Si 2s en fonction du temps de bombardement ionique pour des échantillons exposés à 30 (a), 630 (b), 685 (c) ou 750 °C (d) à HMDS

Nous n'observons pas de différences importantes entre les compositions en surface et en profondeur des dépôts. Les énergies de liaison des pics d'oxygène et de silicium ne varient pas significativement. On remarque que :

- Les pics 1s du carbone semblent être constitués de plusieurs pics dont l'un se situerait à 284,4 eV et l'autre à 286 eV. Ces pics sont particulièrement visibles sur les échantillons exposés à basse température à HMDS (moins de 620 °C). Le pic à 284,4 eV correspond à du carbone aliphatique ou graphitique, celui à 286 eV à du carbone lié à de l'oxygène qui pourrait provenir d'un fragment résultant de la décomposition de HMDS. Ceci a déjà été observé dans le cas des dépôts de HMDS pratiqués en atmosphère d'azote pur (Chapitre V).

- Les pics 4f du platine correspondant à l'échantillon empoisonné à 750 °C changent de forme (fig. VI.31) après bombardement ionique. Ces pics possèdent un épaulement à environ 77 eV et une profondeur de vallée entre les composantes 5/2 et 7/2 faible ce qui indique la présence de plusieurs doublets 4 f pour le platine. Nous avons déconvolué un de ces spectres, présenté sur la figure VI.33, à l'aide de 2 doublets.

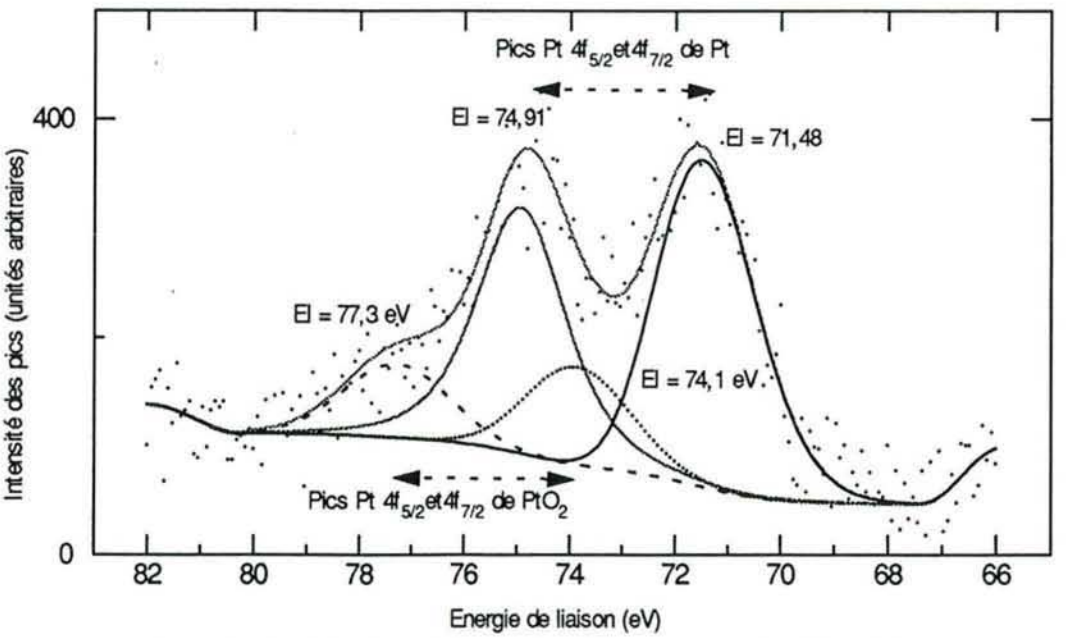


Figure VI.33 : Pics XPS Pt 4f d'un échantillon exposé à HMDS à 750 °C et soumis à 40 mn de B.I. - Déconvolution des pics

Les deux pics qui apparaissent lors de la décomposition, en plus des pics 4f de platine métallique, sont situés respectivement à 77,3 et 74,1 eV et sont attribuables à de l'oxyde de platine PtO_2. Seuls les échantillons préexposés à HMDS à 750 °C ou plus possèdent de l'oxyde de platine en surface, l'oxydation du platine ne se fait donc pas au moment des tests catalytiques qui sont subis par tous les échantillons, mais plutôt au cours des expositions à HMDS à haute température (750 °C).

Des expériences complémentaires sur des échantillons empoisonnés à 600 et 800 °C et dont l'activité catalytique a été testée confirment les résultats obtenus précédemment, en

particulier il n'y a pas de modifications significatives des énergies de liaison des pics d'oxygène et de silicium en fonction de la température de l'exposition préalable à HMDS.

L'ensemble de ces analyses nous montre donc que :

- à condition d'expositions égales, les empoisonnements à plus de 680 °C provoquent, après tests catalytiques, des dépôts d'épaisseur beaucoup plus importante ;
- en surface les dépôts sont principalement constitués de silicium et d'oxygène dans un rapport O/Si pratiquement constant de 2,0 ± 0,2 ;
- des composés carbonés ne sont présents en quantités importantes que dans le cas des dépôts de basse température ;
- il y a peu de différences observables entre les énergies de liaison des pics obtenus ; les différents éléments présents se trouvent donc dans des environnements chimiques voisins ce qui pourrait être indicatif de la présence de fragments de compositions proches sur la surface.

c) Analyses FTMS

Les analyses XPS permettent d'obtenir la composition de la surface sur une zone de quelques mm^2 mais ne nous renseignent pas sur l'homogénéité du dépôt ou sur les impuretés présentes à l'état de traces dans le platine. Nous avons donc utilisé une microsonde laser FTMS pour compléter notre étude. Le tableau VI.3 rassemble les caractéristiques des différents échantillons étudiés.

Origine du film mince de platine	Traitement préalable	Expositions à HMDS	Traitements après empoisonnement
Goodfellow (99,99 %)	/	/	/
Témoin d'évaporation de microrubans INERIS - LETI pour capteurs de gaz	2 cycles H_2 (500 °C, 30') O_2 (700 °C, 30') H_2 (500 °C, 30')	/	/
		5 mn à 25 °C au-dessus de HMDS liquide	/
Pt Goodfellow 99, 99 %	O_2 (800 °C, 45')	9,5 secondes d'exposition à 795 °C	Test de l'activité catalytique (chauffage entre 400-800 °C sous air - CH_4)
Pt Goodfellow 99, 99 %		24,5 secondes d'exposition à 650 °C	

Tableau VI.3 : Caractéristiques des échantillons analysés par FTMS

L'analyse par microsonde laser FTMS de platine pur (Goodfellow 99, 99 %) permet d'obtenir les niveaux de référence de pollution du platine. Selon le fournisseur du platine, les impuretés sont le silicium (5 ppm), le fer (3 ppm), le magnésium, le cuivre, le calcium, l'or, le palladium (1 ppm) et l'argent (moins d'un ppm). La microsonde détecte des quantités faibles de ces composés en surface plus d'autres polluants habituels tels l'aluminium ou le soufre. On mesure aussi en certains endroits du potassium, calcium,

sodium et chlore sur la surface. Le taux d'impureté diminue si nous répétons plusieurs analyses au même endroit. Ceci indique que ces impuretés sont principalement concentrées sur la couche superficielle de ce platine (quelques microns). La surface comporte aussi des traces de fragments carbonés (C_2H^-, $C_2H_2^-$, C_2^-). La figure VI.34 reporte deux exemples de spectres FTMS obtenus en détection des ions positifs et négatifs pour ce platine Goodfellow. Les intensités des pics sur les figures sont données par rapport à l'intensité du pic majoritaire pris égal à 100. Le pic le plus intense en ions positifs correspond aux ions Pt_{295}^+ et en ions négatifs aux ions C_2H^- (ou S_3^- dans certains cas) car le platine est peu visible dans ce mode de détection.

Les spectres obtenus avec les témoins d'évaporation (non représentés ici) exposés à HMDS à température ambiante ne comportent pas de différences importantes avec les spectres obtenus pour des échantillons n'ayant pas été exposés à HMDS. Le dépôt obtenu à température ambiante sur platine est, selon nos résultats XPS antérieurs, peu épais, quelques couches atomiques au maximum. L'analyse par microsonde concerne quelques micromètres de profondeur, ce qui est trop élevé pour que le dépôt soit facilement visible dans les conditions de cette analyse. Les dépôts pratiqués à 650 et 795 °C sont plus importants et peuvent être détectés.

Les figures VI.35 et 36 reportent des exemples de spectres FTMS obtenus en surface des échantillons exposés à HMDS à 650 et 795 °C. Pour ces deux échantillons, la composition de la surface est très hétérogène. A certains endroits, les pics de platine ne sont pas visibles en FTMS pendant les premiers impacts lasers et n'apparaissent qu'après plusieurs analyses consécutives au même endroit.

Sur l'échantillon exposé à 650 °C à HMDS, le silicium est l'impureté principale visible en surface. Les impuretés courantes du platine telles Al, Cr, Na, Ca, K sont également visibles. Les spectres en ions négatifs nous indiquent la présence en surface de fragments carbonés possédant jusqu'à 8 carbones. La présence de ces fragments n'est pas étonnante du fait de la tendance connue de formation d'un dépôt graphitique sur le platine après l'oxydation catalytique du méthane (9, 10, 11). Un fragment SiOH, non détecté sur le platine propre ou empoisonné à température ambiante, est détecté ici.

Sur l'échantillon exposé à 795 °C, on détecte, en plus des fragments déjà présents sur l'échantillon exposé à 650 °C, des quantités importantes de fragments $SiOH^+$, SiO_2^- et SiO_3^-. D'autres spectres, non reportés ici, indiquent la présence de fragments plus lourds de type SiO_6^+, $Si_2O_6^+$ et $Si(CH_3)_2(CH_2^+)$. Les analyses XPS, qui avaient démontré que la surface était recouverte d'une couche composée principalement de silicium et d'oxygène avec assez peu de carbone, sont confirmées. Il y a moins de fragments carbonés à 6 - 8 atomes de carbone sur cet échantillon, ce qui indique que la tendance à la graphitisation à haute température des fragments carbonés déposés sur le catalyseur est nettement moins marquée sur cette surface recouverte d'une quantité importante de composés du silicium et peu active en catalyse. Les analyses XPS nous avaient déjà conduits à cette conclusion.

En mesurant le nombre d'impacts laser nécessaires pour détecter du platine à partir de l'échantillon initial, nous pouvons évaluer les épaisseurs relatives des dépôts. Nous trouvons ainsi que la couche présente sur le platine après empoisonnement à 795 °C est approximativement six fois plus épaisse que celle présente sur l'échantillon exposé à 650 °C. L'hétérogénéité de la surface rend cette détermination très imprécise.

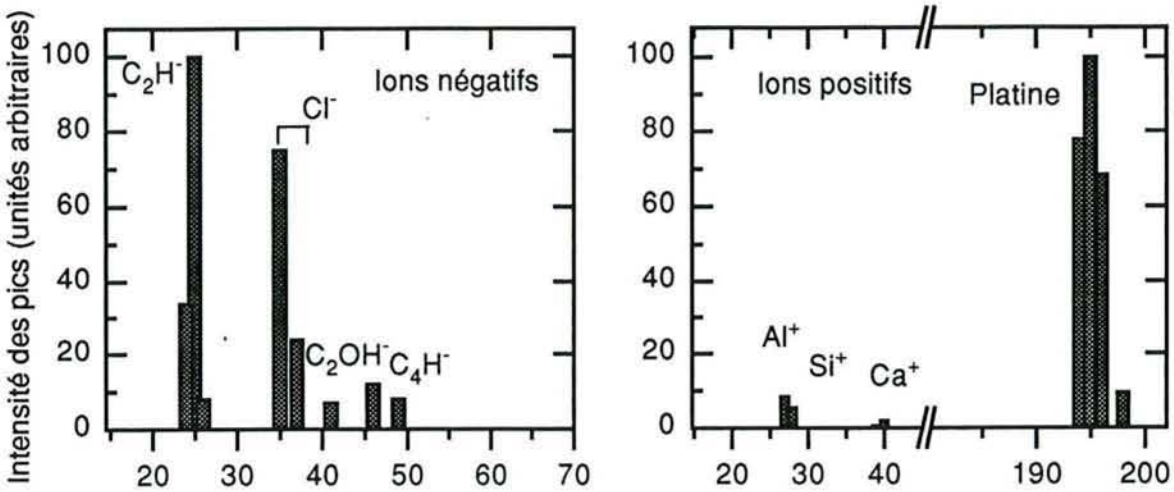


Figure VI.34 : Spectres FTMS de platine pur (99,99 %) sans traitement préalable

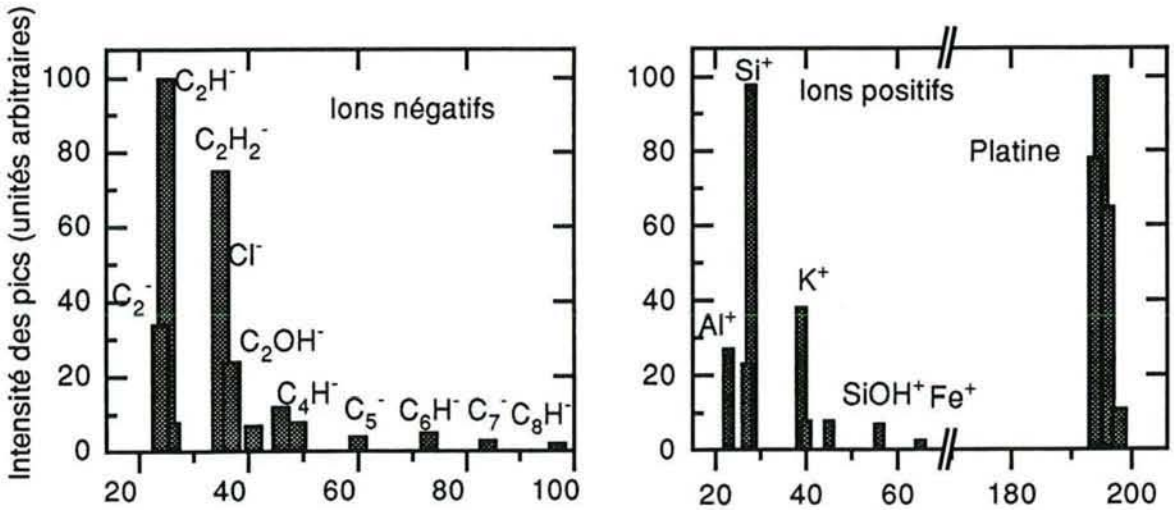


Figure VI.35 : Spectres FTMS de platine exposé à HMDS pendant 24,5 s à 650 °C

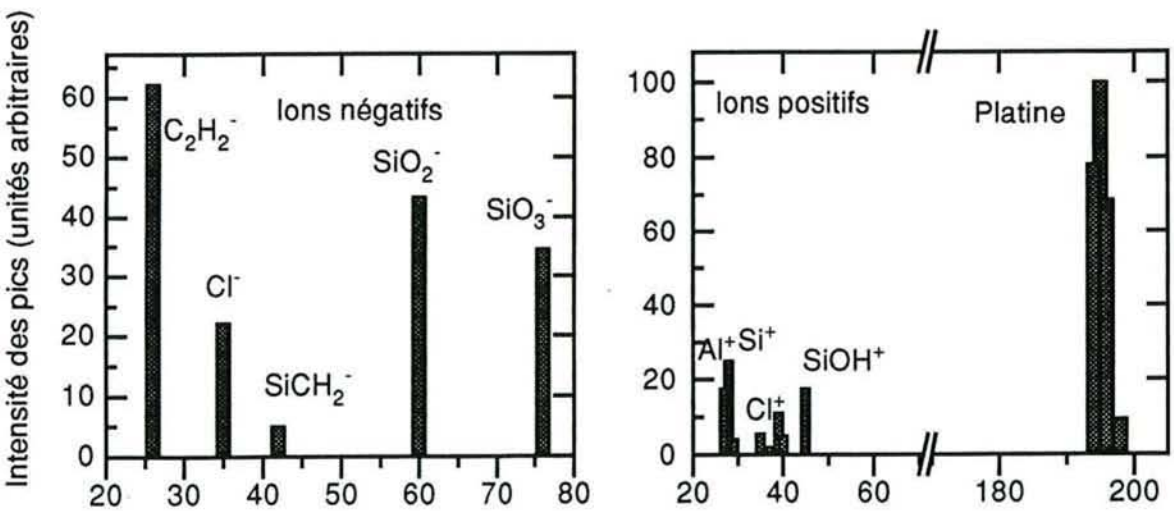


Figure VI.36 : Spectres FTMS de platine exposé à HMDS pendant 9,3 s à 795 °C

Ces analyses par microsonde laser FTMS nous apportent de nombreuses informations parmi lesquelles :

- les couches formées sur le platine après des expositions à HMDS sont d'épaisseurs et de compositions hétérogènes ;
- une faible proportion du silicium reste liée à des groupements carbonés mais les composés majoritaires sont de type Si_xO_y.
- les dépôts provoqués par des expositions au-dessus de 680 °C semblent composés de molécules d'un poids moléculaire plus élevé que ceux obtenus à plus basses températures.
- les impuretés du platine, bien que présentes seulement à l'état de traces, sont principalement rassemblées près de la surface ce qui pourrait amener des modifications des propriétés catalytiques du catalyseur. Elles ne sont pas détectées par XPS, leur proportion en surface doit donc être faible et sera négligée dans la suite de ce travail.

3.3.4 Discussion

Les résultats des tests catalytiques et des analyses de surface du platine après empoisonnement par HMDS permettent d'avancer quelques hypothèses sur les processus mis en jeu.

Les études antérieures, rappelées en I.2.3, indiquaient que l'empoisonnement de catalyseurs par HMDS était extrêmement rapide même avec des quantités de poison de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Or, la première remarque qui peut être faite à propos de nos résultats est que l'activité catalytique des échantillons n'est pas dans tous les cas complètement inhibée par le HMDS. Les effets sur le platine augmentent avec la température de l'exposition mais restent néanmoins limités tant qu'elle ne dépasse pas 680 ± 10 °C. En effet, à 650 °C, il faut une exposition supérieure à 24,5 s sous un mélange air - HMDS (1,2 %) à 40 cm^3/mn TPN pour réduire, pratiquement à zéro, la quantité de méthane consommée par le catalyseur. Cette exposition correspond à une quantité totale de HMDS vue par le catalyseur de 8,4 x 10^{-6} mole. Cette valeur est à comparer avec celles tirées de la littérature et en particulier des travaux de Gentry et col. (12) : un capteur dont l'élément sensible est un ruban de platine perd toute sensibilité vis-à-vis du méthane après quelques secondes d'exposition à 40 ppm de HMDS à 600 °C. Les 8,4 x 10^{-6} mole sont approximativement équivalentes, dans nos conditions expérimentales, à 2 heures sous 40 ppm de HMDS. Nos échantillons de platine semblent donc beaucoup plus résistants vis-à-vis de l'empoisonnement que ce que les mesures de Gentry auraient pu nous conduire à penser. Une explication est envisageable si nous considérons les conditions respectives des tests de consommation de méthane. Gentry et col. utilisent une température fixe de 600 °C alors que nous testons entre 20 et 850 °C. Ainsi, si nous nous référons à la figure VI.18, il est possible que le catalyseur ne consomme pratiquement plus de méthane à 600 °C sans pour autant que son activité catalytique soit nulle à plus haute température. Ce point semble indiquer que la vitesse d'empoisonnement par HMDS aurait pu être surestimée dans certaines études antérieures.

Les expositions à HMDS provoquent une baisse de la quantité de méthane consommée par les catalyseurs pour une température donnée, et ce de façon d'autant plus importante que la température et la quantité de HMDS sont élevées. Deux comportements sont observés en fonction de la température d'exposition :

- En dessous de 680 °C ± 10 °C, chaque empoisonnement provoque une baisse de la quantité de méthane oxydée pour une température donnée (Fig. VI.15 - 20) sans changement important de l'énergie d'activation apparente de la réaction. Ce comportement peut être attribué à une diminution de la surface active du catalyseur qui se recouvre d'un dépôt peu actif en catalyse et principalement constitué de silicium et d'oxygène. La figure VI.21.b, qui reporte le facteur par lequel la consommation de méthane est divisée en fonction du temps d'exposition préalable à HMDS à 650 °C, indique que le recouvrement de la surface, et donc le dépôt, croît de façon pratiquement linéaire, pour des empoisonnements limités, en fonction du temps d'exposition préalable à HMDS. Cet empoisonnement est en partie réversible. En effet, à 630 °C nous mesurons par XPS, après exposition à HMDS pendant 2,0 s, un dépôt de 28 Å d'épaisseur. Pour une exposition de 4,7 s dans les mêmes conditions nous n'obtenons plus, après test de l'activité catalytique, qu'un dépôt de 11 Å d'épaisseur. En considérant que le dépôt croît linéairement en fonction du temps d'exposition, on peut déduire qu'il correspondait, avant test, à une épaisseur de 28 x 4,7 / 2,0 soit 66 Å. Plus de 80 % du dépôt initial est donc éliminé pendant les tests catalytiques, probablement en majeure partie pendant la période d'activation initiale présentée en 3.3.1. Gentry et col. (12) avaient estimé que l'empoisonnement était à 28 % réversible sur des rubans de platine à 600 °C. Nos résultats indiquent un pourcentage supérieur qui peut être dû à un nettoyage plus complet de la surface pendant la période d'activation de la réaction dans nos expériences où la température utilisée est plus élevée.

Il est remarquable que du platine, recouvert d'un dépôt de 10 Å d'épaisseur moyenne (cas des figures VI.15 et VI.19), continue à posséder un comportement catalytique semblable à du platine propre avec uniquement une baisse de la surface active. Ceci n'est possible que si nous considérons que le dépôt n'est pas homogène mais forme des sortes d'amas sur la surface dont seule l'épaisseur moyenne est mesurée par XPS. L'inhomogénéité des échantillons notée en FTMS va dans le sens de cette hypothèse.

Le recouvrement progressif de la surface par des résidus de la décomposition de HMDS est, de même, observé sur des échantillons de platine dispersé sur alumine à 500 °C et moins. Nous ne détectons pas de période d'activation de la réaction dans ce cas car les températures d'expositions et de tests d'activité catalytiques sont inférieures à 600 °C. Sur ces catalyseurs, aucun résultat ne nous laisse penser que les mécanismes d'empoisonnement sont différents de ceux reportés sur les rubans de platine.

- Au-dessus de 680°C, l'empoisonnement est rapide et, dès des expositions de 0,9 s, la forme des courbes "vitesse de consommation" est totalement modifiée. Les courbes d'Arrhénius (Fig. VI.26.b) permettent de démontrer que l'énergie d'activation apparente correspondant à la réaction d'oxydation du méthane sur des catalyseurs empoisonnés est de l'ordre de 120 kcal / mol. Cette valeur très élevée nous permet d'affirmer que la surface du catalyseur n'est plus constituée de platine pur mais plutôt des résidus de la dissociation de HMDS. Ceci est confirmé par les analyses XPS et FTMS de ces dépôts qui démontrent que, dans de tels cas, le platine est entièrement recouvert par du silicium et de l'oxygène qui sont les seuls éléments présents en grandes quantités en surface. Deux possibilités sont envisageables : soit l'activité catalytique observée sur les catalyseurs empoisonnés est due à une réaction en phase homogène, soit le dépôt est lui-même actif en catalyse. Nous savons, grâce aux tests effectués sur un réacteur vide, que le quartz est actif pour la catalyse du méthane avec un comportement proche de celui observé ici, il n'est donc pas impossible

que le dépôt, dont la composition est proche de celle du quartz, le soit lui aussi. L'intervention du dépôt dans le mécanisme est confirmée par le fait que certains empoisonnements supplémentaires modifient les courbes "Vitesse de consommation" comme c'est le cas sur les figures VI.24 et VI.25. Ces expositions provoquent une augmentation de la couche de résidus en surface du platine ; il est donc possible qu'ils augmentent sa surface et ainsi les quantités de méthane consommées par le catalyseur. Cette hypothèse implique une certaine rugosité ou porosité du dépôt qui semble confirmée par les analyses FTMS indiquant une grande inhomogénéité de la surface après empoisonnement. Un mécanisme purement homogène tel que celui décrit par Lane et col. (3) pour l'oxydation du méthane semble donc exclu d'autant plus que l'énergie d'activation apparente de la réaction est, dans ce cas, de 55 kcal/mol (3) ce qui est loin des 120 kcal/mol que nous mesurons. Néanmoins, lors des tests effectués avec un réacteur en quartz chauffé de façon isotherme, nous avons émis l'hypothèse d'un mécanisme d'oxydation se déroulant en partie en phase homogène pour expliquer que l'ajout d'un ruban de platine dans le réacteur pouvait diminuer les quantités de méthane consommées au-dessus de 750 °C (figure VI.2). Avec le platine empoisonné, un mécanisme semblable pourrait avoir lieu.

Lane et Wolf (3) ont proposé un mécanisme radicalaire d'oxydation du méthane en phase homogène dont l'initiation se fait par la réaction :

$$CH_4 + [O_2] \rightarrow CH_3 \bullet + HO_2 \bullet \qquad [4]$$

L'oxygène est présenté entre crochets, car il peut provenir soit de la phase gazeuse soit de la surface ou de la matrice d'un matériau présent. Si nous nous plaçons dans ce cas, le platine empoisonné à plus de 680 °C peut jouer le rôle de donneur d'oxygène et ainsi contribuer à la réaction d'oxydation du méthane. Ce changement de catalyseur ne modifie pas totalement les mécanismes de la réaction puisque, par spectrométrie de masse, nous n'observons pas de modification des produits de la réaction par rapport à celle se déroulant sur platine propre.

L'épaisseur moyenne du dépôt mesurée par XPS après des expositions de 4,7 s à plus de 680 °C et des tests catalytiques est de 82,5 Å. A 720 °C, sans test de l'activité catalytique (Fig. VI.27), le dépôt est de 32 Å pour une exposition de 2 s, soit en extrapolant pour 4,7 s, 75 Å. Ces deux valeurs sont proches, l'épaisseur des dépôts ne diminue donc probablement pas lors des tests catalytiques et la désactivation du platine est donc irréversible. L'empoisonnement à des températures supérieures à 680 °C s'accompagne, dans certains cas, d'une instabilité de l'activité catalytique de l'échantillon qui se traduit par de brusques sauts pratiquement périodiques dans la quantité de méthane consommée par le catalyseur (Fig. VI.14.b). Les résultats obtenus avec ces catalyseurs ne nous permettent pas, actuellement, d'émettre d'hypothèses raisonnables sur les mécanismes de ces phénomènes.

Les analyses XPS, effectuées après empoisonnement, nous montrent que les dépôts comportent majoritairement du silicium et de l'oxygène et très peu de carbone. Ceci permet de dire que le HMDS est dissocié à toutes les températures étudiées et que, lors de la décomposition, la plupart des liaisons Si - CH_3 se coupent, une partie de l'oxygène et du silicium restant sur la surface alors que les composés carbonés désorbent sous une forme

mal connue. Au vu des résultats du chapitre IV, nous pouvons faire l'hypothèse que les produits qui désorbent sont principalement du méthane (ou les produits de son oxydation), de l'hydrogène et des composés de type $(CH_3)_nSi_2O$. Le tableau VI.4 reporte les positions en énergie de certains des pics de silicium et d'oxygène obtenus dans ce travail en même temps que certains résultats de la littérature :

Conditions	Si 2s (eV)	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	Référence
Empoisonnement à 630 °C	154,77	103,69	532,73	Ce travail
à 720 °C	154,81	103,77	532,73	
Empoisonnement à 630 °C + tests catal.	154,37	/	532,25	
à 685 °C + tests catalytiques	154,29	103,21	532,25	
à 750 °C + tests catalytiques	154,25	103,21	532,25	
SiO_2 quartz		103,45	532,45	Wagner (14)
	154,4			Seyama (13)
SiO_2	154,8			Gorlich(15)
		103,2	532,4	Shalvoy (16)
SiO			532,5	Taylor (17)
HMDS (Condensé à 100 K)		101,1		Gray (18)
Polydiméthylsilicone $(((CH_3)_2SiO)_n)$		102,20	532,29	Wagner (14)
Résine silicone méthylée		102,72	532,54	

Tableau VI.4 : Position initiale (Energie de liaison) des pics XPS de silicium et d'oxygène en fonction du traitement préalable

Les analyses des dépôts ne mettent pas en lumière de changements importants en fonction de la température de l'exposition préalable à HMDS. Nous n'observons pas, par XPS, de différences appréciables entre les échantillons préexposés à HMDS à des températures supérieures ou inférieures à 680 °C. Ceci implique que des différences minimes dans la forme des composés présents en surface sont responsables des comportements totalement différents observés en catalyse.

Les analyses par microsonde FTMS nous permettent de confirmer en partie ce point. Les compositions des dépôts effectués au-dessous ou au-dessus de 680 ± 10 °C sont semblables à l'exception près du poids moléculaire des fragments détectés qui est plus important dans le cas des expositions aux plus hautes températures. Ceci pourrait être le signe d'une polymérisation des résidus de la dissociation de HMDS qui serait plus importante pour les températures de dépôts supérieures à 680 °C. Cette polymérisation en surface a déjà été reportée dans le passé (19). Les énergies de liaison des pics 2p du silicium que nous obtenons sont supérieures de 0,5 eV ou plus à celles mesurées dans la littérature pour les silicones, il n'y a donc plus de silicones sur la surface après la dissociation de HMDS, ce qui est confirmé par l'absence presque totale de carbone dans les dépôts. Les pics Si 2s, Si 2p et O 1s se rapprochent plus des produits de type silice, ce qui est confirmé par la stoechiométrie des dépôts mesurée par XPS qui est de $SiO_{2\pm0,2}$. Les tests catalytiques modifient légèrement la position des pics obtenus et donc la nature des composés présents en surface. Les variations de position sont d'environ 0,5 eV pour les

trois pics considérés. Ceci ne peut être attribué à un effet de charge provoquant un déplacement d'ensemble des pics puisque les pics de carbone de contamination (voir 3.3.2.1) révèlent qu'un tel effet n'existe pas. En conclusion, nous pouvons dire que les résidus obtenus avant et après tests catalytiques sont apparentés à la silice avec des molécules de tailles plus ou moins importante selon la température de l'exposition préalable. Ce résultat est proche de celui obtenu par Sommer et col. (20) qui ont analysé par XPS des dépôts de HMDS sur des éléments détecteurs pour capteurs de méthane chauffés à haute température et déterminé que le silicium et l'oxygène se trouvent, dans ce cas, adsorbés sous forme de silice ou de quartz.

4. Conclusions

Ces tests sur les effets de HMDS sur l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation catalytique totale du méthane de catalyseurs à base de platine ont révélé des comportements très variables en fonction de la température de l'exposition. En dessous de 680 °C, l'empoisonnement est en partie réversible par chauffage sous air au-dessus de 620 °C et a pour effet net de diminuer la surface active. Au-dessus de 680 °C, l'empoisonnement est irréversible et recouvre rapidement la surface d'un dépôt épais qui possède une certaine activité catalytique.

Les dépôts formés à la suite des expositions à HMDS sont presque uniquement constitués de silicium et d'oxygène sous une forme proche de la silice. Plus la température du dépôt est élevée plus les molécules obtenues sont de poids moléculaire élevé ce qui semble être responsable des différences de comportements catalytiques observées.

Nous n'avons pas observé de différences entre les mécanismes d'empoisonnement de platine pur ou supporté sur alumine.

Il ressort de cette étude que les capteurs de type pellistor avec catalyseur poreux ont l'avantage, par rapport aux capteurs utilisant des films de platine, de fonctionner à des températures inférieures à 680 °C, ce qui a un effet très important sur leur capacité de résistance à HMDS.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Références bibliographiques

1. V. Ya Shtern "The gas-phase oxidation of hydrocarbons", Macmillan Co, New York, 1964, p. 387 - 436.

2. G.N. Kastanas, G.A. Tsigdinos et J. Schwank, Appl. Cat., 44 (1988) 33 - 51.

3. G.S. Lane et E.E. Wolf, J. Catal., 113 (1988) 144 - 163.

4. A.G. Lintz, A. Pentenero et P. Le Goff, J. Chim. Phys., 59 (1962) 933.

5. C.F. Cullis, D.E. Keene et D.L. Trimm, Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 864-876.

6. D.T. Lynch et S.E. Wanke, J. Catal., 88 (1984) 333-344.

7. M. Ehsasi, S. Rezaie-Serej, J.H. Block et K. Christmann, J. Chem. Phys., 92 (1990) 7596-7609.

9. G.A. Somorjai et S.M. Davis, Platinum Met. Rev., 27 (1983) 54-64.

10. A.D. Van-Langeveld, J.P.F.M. Van-Hertrooy, J.B.W.P. Loos et J.W. Niemantsverdriet, Vacuum, 38 (1988) 393-395.

11. M. Niwa, K. Awano et Y. Marakami, Appl. Catal., 7 (1983) 317-325.

12. S.J. Gentry et A. Jones, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28 (1978) 727 - 732.

13. H. Seyama et M. Soma, J. Chem. Soc. Faraday Trans., I 81 (1985) 485.

14. C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen et J.A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1992) 933.

15. E. Gorlich, J. Haber, A. Stoch et J. Stoch, J. Solid State Chem., 33 (1980) 121.

16. R.B. Shalvoy, P.J. Reucroft et B.H. Davis, J. Catal., 56 (1979) 336.

17. J.A. Taylor, G.M. Lancaster, A. Ignatiev, J.W. Rabalais, J. Chem. Phys., 68 (1978) 1776.

18. R.C. Gray, J.C. Carver et D.M. Hercules, J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 8 (1976) 343 - 357.

19. I.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, N.M. Mysov, M.E. Volpin, Zh. Obshch. Khim., 42 (1972) 1868.

20. V. Sommer, R. Huck, G. Heiland et D. Kohl, Communication présentée à la conférence Eurosensors V, Rome, 30 Sept - 2 Oct. 1991.

Conclusion générale

Nous avons choisi, dans ce travail, une approche permettant d'accéder aux phénomènes élémentaires responsables de l'empoisonnement du platine par les silicones. Ceci a été effectué en utilisant plusieurs méthodes complémentaires pour étudier l'interaction d'une molécule organosiliconée simple, l'hexaméthyldisiloxane, avec différents échantillons à base de platine. L'empoisonnement d'un catalyseur par une molécule gazeuse nécessite obligatoirement son adsorption sur la surface ; nous avons donc débuté par une étude fondamentale des mécanismes de l'adsorption de HMDS sur des films de platine. Ces recherches ont été menées sous basse pression grâce aux spectroscopies XPS, UPS et de désorption thermique programmée. La température de décomposition du HMDS sur Pt(111) et (110), soit 230 ± 10 K, a été ainsi déterminée. De plus, nous avons démontré que la dissociation de HMDS se faisait par rupture de liaisons Si - C et formation de groupements carbonés, d'hydrogène et de molécules de type organosiloxanes. Enfin, l'étude des résidus présents en surface du platine montre qu'il ne reste majoritairement sur la surface, après adsorption de HMDS, que des groupements carbonés qui subissent des déshydrogénations successives quand on augmente la température, pour finalement évoluer vers 900 K en carbone graphite ou amorphe.

Nous avons ensuite cherché à étendre ces résultats, obtenus dans les conditions de l'ultravide, à des expériences d'exposition de platine à HMDS à pression atmosphérique. Si l'adsorption de HMDS est de nouveau dissociative en dessous de la température ambiante et se fait par rupture de liaisons Si - C, des différences apparaissent néanmoins avec les résultats obtenus sous basse pression. En effet, les résidus présents en surface sont alors principalement composés de silicium et d'oxygène et des quantités importantes de carbone sont détectées en dessous de 400 K et au-dessus de 700 K. Les groupements carbonés visibles en surface au-dessus de 700 K sont identifiés comme étant proches du carbone graphite ou amorphe. Ces résultats semblent indicatifs de l'intervention de la couche gazeuse limite au voisinage de la surface.

Cette étude illustre la difficulté qu'il y a de transposer des mécanismes élémentaires d'interaction entre une molécule gazeuse et une surface déterminée sous vide à des domaines de pression plus élevés où l'intervention de la couche limite conduit à des chocs multiples entre la molécule et la surface. Ce phénomène semble présenter une certaine généralité. C'est ainsi que la vitesse d'adsorption du méthane, très faible sous basse pression, devient importante à pression atmosphérique par le biais de l'accommodation thermique des molécules qui contribue à leur conférer un contenu énergétique suffisant pour franchir la barrière d'activation (1). De même, l'oxydation du platine sous basse pression est extrêmement limitée et ne devient importante que sous forte pression ; une des interprétations avancée était le retour d'oxydes volatils sur la surface (2). Il en est de même pour l'adsorption de HMDS sur platine où de toute évidence les résidus sur la surface sont différents selon le domaine de pression exploré. Nous avons fait l'hypothèse que la désorption de polyorganosiloxanes était suivie ensuite par une suite de réactions en phase gazeuse, que nous ne pouvons pas suivre, qui se traduit par la rétrodiffusion et l'adsorption de fragments siliconés pouvant alors conduire, à pression atmosphérique, à la formation d'une pseudo couche de solide. Sous basse pression, la probabilité de chocs entre molécules dans la phase gazeuse est faible et en conséquence la vitesse de réaction, en phase homogène, est très réduite ; de plus, la probabilité de retour sur la surface est extrêmement limitée. Qualitativement, on comprend la différence de comportement entre

les différents domaines de pression. Ce mécanisme reste très hypothétique et mériterait d'être approfondi.

Enfin, nous avons étudié les effets des expositions à HMDS sur l'activité catalytique de catalyseurs en platine en corrélant cette valeur avec la composition de la surface. Nos expériences ne nous permettent pas une étude exhaustive des propriétés catalytiques des échantillons mais nous donnent des indications sur le type d'empoisonnement et sur ses effets sur le platine. Nous avons ainsi déterminé deux comportements différents en fonction de la température de l'exposition préalable à HMDS :

- Au-dessous de 680 °C ± 10 °C (953 K), l'empoisonnement est relativement lent et en partie réversible par chauffage sous air au-dessus de 620 °C (893 K). Le catalyseur est peu à peu recouvert par des dépôts peu ou pas actifs en catalyse qui bloquent ses sites actifs.
- Au-dessus de 680 °C, l'empoisonnement est rapide (quelques secondes dans nos conditions expérimentales) et totalement irréversible. Le catalyseur se recouvre d'une couche qui peut dépasser 80 Å d'épaisseur composée de résidus de la décomposition de HMDS dont la formule brute est proche de $SiO_{2,0\pm0,2}$. Le catalyseur se comporte alors comme un mauvais catalyseur qui ne commence à oxyder le méthane de façon mesurable qu'à partir de 700 °C (973 K). Une tentative d'interprétation de ces différents résultats pourrait être un mécanisme d'oxydation du méthane partiellement homogène où le "catalyseur" jouerait le rôle de fournisseur d'atomes d'oxygène pour la réaction (3). L'analyse des dépôts a montré que le poids moléculaire des résidus est plus important après des expositions à des températures supérieures à 680 ± 10 °C. Ceci pourrait être le signe d'une polymérisation plus importante en surface à ces températures.

A l'issue de cette étude, nous pouvons donc prédire en partie le comportement des capteurs de méthane en présence de silicones gazeux.

Il reste plusieurs points qui mériteraient une étude plus approfondie. En particulier, nous n'avons pas envisagé les corrélations pouvant exister entre la réactivité de la surface et sa structure cristallographique. Les filaments des capteurs calorimétriques de méthane en fonctionnement sont en effet soumis à des gradients thermiques et des champs électriques qui peuvent considérablement modifier leur structure, et ainsi, leurs propriétés catalytiques. De plus, nous n'avons pas considéré l'effet de la présence de vapeur d'eau sur les mécanismes d'adsorption et de décomposition de HMDS sur le platine. Or, ces effets devraient être importants puisque certaines molécules siliconées, comme l'hexaméthyldisiloxane, se décomposent en présence d'eau.

D'autre part, nous avons observé, sans les comprendre, certains phénomènes tels des instabilités périodiques qui apparaissent lors des tests d'activité catalytique effectués après des empoisonnements à plus de 680 °C. Enfin, nous ne connaissons pas précisément la forme sous laquelle se trouvent les résidus de la décomposition de HMDS sur le platine. Une étude plus approfondie demanderait des approches expérimentales différentes, comme la spectroscopie Infrarouge.

Du point de vue de l'application aux capteurs de méthane, on peut remarquer que la température de fonctionnement des capteurs calorimétriques de type pellistors est située dans la zone où l'adsorption est partiellement réversible (moins de 680 °C), ce qui explique leur résistance importante à l'empoisonnement par les silicones. Leur surface spécifique

active élevée est un atout supplémentaire dans ce cas. Les capteurs calorimétriques utilisant des rubans ou des films de platine fonctionnent dans une zone de température beaucoup moins propice (800 °C et plus) où l'empoisonnement est irréversible. Après empoisonnement, le platine ne peut plus retrouver son activité catalytique initiale, à moins d'un chauffage à plus de 1100 °C qui volatilise le dépôt mais aussi une partie du platine. Le recouvrement de la surface par les résidus de la décomposition de HMDS apporte néanmoins une certaine activité catalytique qui pourrait être mise à profit dans les capteurs. Les mécanismes de l'oxydation du méthane sont alors complètement différents, ce qui modifie probablement la quantité de chaleur dégagée par la réaction et ainsi le signal perçu par l'explosimètre.

La réponse la plus rationnelle aux problèmes d'empoisonnement est donc l'utilisation d'un filtre qui pourra piéger les molécules siliconées avant qu'elles ne rentrent en contact avec le catalyseur. Ceci pourrait être en particulier réalisé en utilisant un filtre actif comportant du platine qui pourrait permettre de décomposer, à température ambiante, les silicones gazeux et ainsi de protéger l'élément détecteur du capteur.

Références bibliographiques

1. R. Pitchai et K. Klier, Catal. Rev. - Sci. Eng., 28 (1986) 13 - 88.

2. G.C. Fryburg et H.M. Petrus, J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 496 - 503.
   G.C. Fryburg, Trans. Mettal. Soc. AIME, 233 (1965) 1986 - 1989

3. G.S. Lane, E.E. Wolf, J. Catal., 113 (1988) 144 - 163.

Annexe

Description générale de la famille des silicones

a) Les grandes familles de silicones

Rappelons que les silicones sont des macromolécules possédant une formule de base de type $-[SiOC]_n-$. La nature de la liaison laissée libre sur le silicium permet de répartir les silicones en deux grandes familles, basées sur la structure des produits obtenus :

Les macromolécules linéaires sont appelées "'huiles" ou "fluides" car elles ont une fluidité et un comportement analogue à ceux des huiles minérales ou végétales plus ou moins visqueuses. Elles sont obtenues, en général, par hydrolyse de diorganodichlorosilanes. La formule générale de ces composés est $(R_2SiO)_n$ (1, 2). Les plus courantes de ces molécules sont de type polydimethylsiloxane (PDMS) :

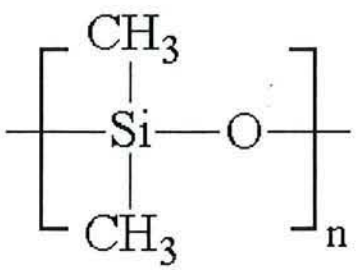


Figure 1 : structure des molécules de type PDMS (1, 2)

La réactivité de telles chaînes dépend en majeure partie des groupements situés aux extrémités de la chaîne. Les huiles silicones représentent 80% du tonnage des silicones utilisés actuellement. Les macromolécules tridimensionnelles, dont la formule est représentée sur la figure 2, sont appelées résines siliconées.

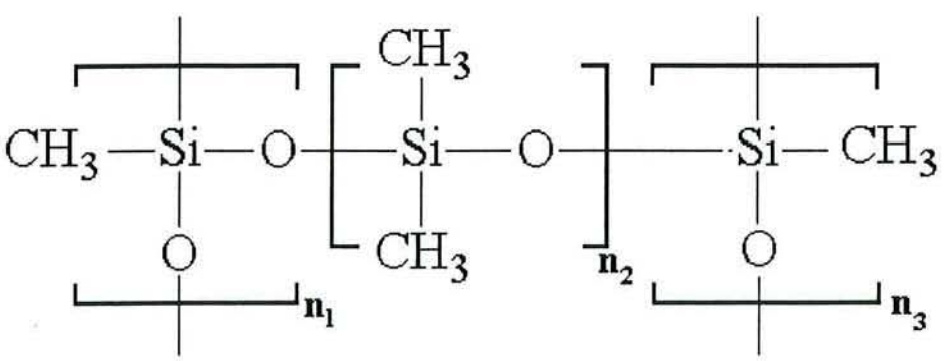


Figure 2 : Structure des résines silicones

Ces molécules sont beaucoup plus rigides que les huiles silicones et d'autant plus que n_2 est petit.

b) Propriétés chimiques et physiques de base des silicones

Les silicones constituent un compromis entre un composé purement minéral, la silice, et des polymères purement organiques. Du premier elles conserveront la résistance à la chaleur et à divers agents chimiques, comme les seconds elles seront de structures et de constitutions variées donc utilisables pour des usages très divers (1, 2, 3). Ces propriétés découlent des propriétés des liaisons Si-C et Si-O.

La liaison silicium - oxygène possède une énergie plus forte que celle que l'on rencontre habituellement dans les molécules organiques traditionnelles et est, de plus, légèrement polaire avec un pourcentage ionique égal à 50% (4). Le tableau ci-dessous compare les énergies de certaines liaisons organiques à celles de SiO.

Nature de la liaison	Energie de liaison (kcal / mol)
Si - O	106
C - O	81
Si - C	75
C - C	85

La liaison Si-O-Si possède une grande distance interatomique et un grand angle de valence (140°) ce qui conduit à une chaîne très flexible et mobile, qui donne un comportement élastique aux silicones, une faible évolution des propriétés physiques avec la température, une solubilité et une perméabilité au gaz relativement élevées et une bonne tenue à froid. La liaison Si-C est légèrement polaire avec un pourcentage ionique de 12 % (4), ce qui différencie les silicones des polymères organiques où les liaisons C-C sont non polaires.

La répartition régulière de groupements CH_3 apolaires sur la molécule de silicone explique la fluidité de ces grandes molécules, leur facilité d'étalement et donc leur filmogénéité sont à la base du caractère lubrifiant de ces produits. Les propriétés diélectriques permettent, entre autres, l'utilisation des produits sous forme d'élastomères pour le revêtement des câbles électriques. Les propriétés hydrofugeantes permettent l'utilisation des silicones pour la protection de certains matériaux contre l'eau liquide.

La famille des silicones possède une plus grande stabilité thermique et à l'oxydation que les molécules organiques. Certains silicones résistent en effet à des températures supérieures à 250 °C. Sous l'action de la température il se produit simultanément une dégradation oxydative des liaisons Si-C avec formation de formaldhéhyde et d'acide formique et une dépolymérisation (coupure des liaisons Si-O) provoquant une diminution des longueurs de chaînes (2). Le dépassement de la température maximale d'utilisation provoque la formation d'une croûte protectrice de silice autour du composé silicone.

c) Utilisations courantes des silicones

Les fabricants de silicones peuvent élaborer des compositions multiples adaptées aux besoins des utilisateurs. Certaines applications des silicones sont recensées ci-dessous avec la propriété recherchée dans chaque cas :

Antiadhérence et stabilité thermique : Agents de démoulages pour produits alimentaires (huiles silicones).

Grande résistance thermique : Pièces devant travailler dans des environnements thermiques sévères. Exemple : les tubes et soufflets de protections pour les parties chaudes des moteurs (résines silicones), colorants pour ampoules électriques (5). Peintures décoratives pour fours, radiateurs.

Très grandes interactions Silice - Silicone : Joints d'étanchéités pour l'assemblage des verres. Exemple : Mastics silicones (huiles).

Caractère hydrophobe intrinsèque des chaînes PDMS : Lubrifiants, graisses pour graissages difficiles (1, 6). Papiers protecteurs pour étiquettes, papiers décoratifs (huiles).

Isolants électriques : Isolation électrique des métaux (capuchons de bougies). Fluides diélectriques pour l'isolation électrique et la dissipation calorifique des bobines de transformateurs de puissance.

Pas de perturbations des échanges gazeux naturels entre le matériau et son environnement : Applications en cosmétologie.

Filmogénéité : Produits de lustrage des carrosseries, meubles, fours (huiles).

Références bibliographiques

1. R. Calas, P. Pascal et J. Wyant, "Nouveau traité de chimie minérale", Encyclopédie Pascal, P. Pascal, 8, 1965, p. 678 - 682.

2. G. Schorsh, "Les silicones ; Production et applications", Rhône Poulenc département Silicones, Techno Nathan, 1988.

3. "Commercial waxes-waxes in industry", Chemical Publishing, ed. Bennet, 1956, p. 431 - 432.

4. S.J. Gentry, P.T. Walsh, Sens. Actuators, 5 (1984) 239-251.

5. "Peintures et vernis", tome I, Grandou-Pastour; Techniques et industrie, ed. Hermann, 1969.

6. "Encyclopedia of chemical technology", 3rd ed., 20, Wiley-Interscience, p. 956.

S.C.D. - U.H.P.
NANCY 1
SCIENCES
BIBLIOTHÈQUE

Index des figures et tableaux

Index des figures

Chapitre I

fig. I.1 : Schéma d'un pellistor typique 9

fig. I.2 : Mécanisme d'adsorption du méthane sur platine selon Rettner et col. 13

fig. I.3 : Mécanismes d'oxydation catalytique du méthane selon Cullis et col. 14

fig. I.4 : Formule de base des silicones 18

Chapitre II

fig. II.1 : Processus d'interaction photoélectron - solide au voisinage de la surface selon Spicer 29

fig. II.2 : Relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons dans le cas d'un solide métallique 30

fig. II.3 : Dépendance du libre parcours moyen élastique des électrons en fonction de leurs énergies (d'après Seah et Dench) 32

fig. II.4 : Processus Auger : Excitation et relaxation par fluorescence X ou émission d'un électron Auger $E_{KLL}=E_K-E_{L_1}-E_{L_{2,3}}$ 35

Chapitre III

fig. III.1 : Schéma et photographie de l'appareil ESCA et des circuits gazeux nécessaires aux expositions sous HMDS à pression atmosphérique 41

fig. III.2 : Spectres complets et de détails (source AlKα) d'un film de platine pur propre 44-45

fig. III.3 : Spectre UPS (source He I) de Pt (110) propre à 100 K 46

fig. III.4 : Schéma de l'appareil utilisé pour les expériences de TDS et UPS 49

fig. III.5 : Spectres UPS (He I) d'un monocristal de platine (111) à température ambiante et à 110 K 50

fig. III.6 : Schémas des dispositifs de test de l'activité catalytique de catalyseurs à base de platine 51-53

fig. III.7 : Isotherme d'adsorption du Kr sur Pt / Al_2O_3 *(0,0377 g) à 77 K* 57

Chapitre IV

fig. IV.1 : Géométries d'équilibres de HMDS après optimisation 63

fig. IV.2 : Energies calculées des orbitales de HMDS selon le type de calcul effectué 64

fig. IV.3 : Spectres UPS (He I) de différents dépôts de HMDS sur platine (111) 65

fig. IV.4 : Spectre UPS (He I) de platine (110) après exposition à 36 L de HMDS 66

fig. IV.5 : Spectre UPS différence de Pt (110) exposé à 100 K à HMDS - Energies des orbitales calculées 68

fig. IV.6 : Spectres XPS (source Mg Kα)) de platine recouvert à 100 K par du HMDS (300 L) 69

fig. IV.7 : Spectres différences UPS de HMDS condensé sur Pt (110) et recuits successifs 71
fig. IV.8 : Spectres XPS (Mg Kα) C1s de HMDS déposé sur Pt à 100K et recuits successifs 72
fig. IV.9 : Spectres XPS (Mg Kα) O1s de HMDS déposé sur Pt à 100K et recuits successifs 73
fig. IV.10 : Spectres XPS (Mg Kα) Si2s de HMDS déposé sur Pt à 100K et recuits successifs 74
fig. IV.11 : Evolution du pourcentage atomique de carbone, oxygène et silicium sur platine en fonction de la température 75
fig. IV.12 : Spectre de masse en haute résolution de l'hexaméthyldisiloxane (HMDS) 77
fig. IV.13 : Spectres TDS d'un dépôt en multicouches de HMDS sur platine (111) à 110 K 78
fig. IV.14 : Spectres TDS d'une monocouche de HMDS adsorbé sur platine (111) à 110 K 80
fig. IV.15 : Evolution des pourcentages atomiques d'oxygène, carbone et silicium sur la surface du platine après exposition à HMDS (120 Langmuirs) 84
fig. IV.16 : Evolution du pic C 1s (source Al Kα) en fonction de la T° de dépôt de HMDS 85

Chapitre V

fig. V.1 : Evolution des pourcentages atomiques d'oxygène, silicium et carbone dans les dépôts en fonction de la température d'exposition à HMDS (dépôts de 5 mn) 95
fig. V.2 : Spectres XPS de détails de rubans de platine exposés 5 mn à P atmosphérique à HMDS - N_2 97-98
fig. V.3 : Evolution des pics m/e = 131 et 147 pendant et après les expositions à 20°C avec un mélange HMDS 1,2 % - air 103
fig. V.4 : Corrélation entre le temps d'attente avant l'apparition de pics de HMDS ou de méthane et la température d'exposition pour un échantillon de 0,25 g 104
fig. V.5 : Spectres de masses, collecté 4' après le début de chaque exposition à HMDS, de la phase gazeuse à la sortie du réacteur en fonction de la température du catalyseur Pt/Al_2O_3 107

Chapitre VI

fig. VI.1 : Consommation de méthane en fonction de la température et du débit par un ruban de platine pur (1,6 cm^2) nettoyé par des cycles oxydo-réducteurs. 115
fig. VI.2 : Consommation de méthane en fonction de la température avec ou sans catalyseur en platine 115
fig. VI.3 : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur différents catalyseurs 117
fig. VI.4 : Consommation de méthane en fonction de la température par 0,420 g d'alumine platinée 119
fig. VI.5 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane par 0,420 g de Pt/AL_2O_3 119
fig. VI.6 : Consommation de méthane en fonction de la température pour un ruban de platine de .. 120
fig. VI.7 : Courbe d'Arrhénius obtenue sur un ruban de platine (1,62 cm^2) chauffé par induction 120

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

fig. VI.8 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 10,0 cm^3/mn TPN) à 30 °C 122

fig. VI.9 : Energie d'activation apparente de la réaction d'oxydation totale du méthane sur Pt/AL_2O_3 (0,420 g) en fonction de l'exposition à HMDS (30 °C) 122

fig. VI.10 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 10,0 cm^3/mn TPN) à 305 °C 123

fig. VI.11 : $E_{àpp}$ de la réaction d'oxydation totale du méthane sur du Pt/Al_2O_3 (0,25 g) en fonction de l'exposition à HMDS (305 °C) 123

fig. VI.12 :Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS (1,2 % - air; débit 10,0 cm^3/mn) à 500 °C 124

fig. VI.13 : E_{app} sur du Pt/Al_2O_3 (0,280 g) en fonction de l'exposition à HMDS (500 °C) .. 124

fig. VI.14 : Exemples de comportements de l'activité catalytique de rubans de platine préexposé à HMDS 127

fig. VI.15 : Consommation de méthane en fonction de la température après différentes expositions à HMDS à 30 °C (test à 40,0 cm^3 TPN / mn) 129

fig. VI.16 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 400 °C (test à 40,0 cm^3 TPN/mn) 129

fig. VI.17 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 500 °C 130

fig. VI.18 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 600 °C 130

fig. VI.19 : Consommation de méthane .. avant et après exposition à HMDS à 630 °C 131

fig. VI.20 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 650 °C 132

fig. VI.21 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 650 °C - Courbes normées et facteur de normation 133

fig. VI.22 : E_{app} de la réaction d'oxydation du méthane sur films de platine en fonction du temps d'exposition préalable à HMDS à 650 °C 133

fig. VI.23 : Consommation de méthane en fonction de la température avant et après exposition à HMDS à 680 °C 134

fig. VI.24 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 700 °C 135

fig. VI.25 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 750 °C 135

fig. VI.26 : Consommation de méthane .. après différentes expositions à HMDS à 800 °C et énergie d'activation apparente de la réaction 136

fig. VI.27 : Spectres complets XPS (Al Kα) d'échantillon de platine propre et empoisonnés pendant 2,0 s par HMDS à 630 ou 720 °C 138

fig. VI.28 : Spectres XPS de détails, après une minute de bombardement ionique d'échantillons exposés pendant 2,0 s à 630 et 720 °C à HMDS 139

fig. VI.29 : Spectres complets XPS de platine pur ayant été exposé à un mélange 1,2 % HMDS - air pendant 4,7 s ou 32 s à différentes températures 141

fig. VI.30 : Spectres XPS de films de platine exposées à différentes T° à HMDS (après 1 mn de B. I.) 142

fig. VI.31 : Evolution des pics XPS Pt 4f et C 1s en fonction du temps de B.I. pour des échantillons exposés à 30, 630, 685 ou 750 °C à HMDS 144

fig. VI.32 : Evolution des pics XPS O 1sf et Si 2s en fonction du temps de bombardement ionique pour des échantillons exposés à 30, 630, 685 ou 750 °C à HMDS 145

fig. VI.33 : Niveau Pt 4f d'un échantillon exposé à HMDS à 750 °C et soumis à 40 mn de B.I. - Déconvolution des pics 146

fig. VI.34 : Spectres FTMS de platine pur (99,99 %) sans traitement préalable 149

fig. VI.35 : Spectres FTMS de platine exposé à HMDS pendant 24,5 s à 650 °C 149

fig. VI.36 : Spectres FTMS de platine exposé à HMDS pendant 9,3 s à 795 °C 149

Index des tableaux

Tableau I.1 : Energie d'activation de chimisorption du méthane sur différents substrats 12

Tableau I.2 : Energie d'activation apparente pour l'oxydation du méthane 15

Tableau IV.1 : Attribution des principaux fragments détectés par spectrométrie de masse 76

Tableau IV.2 : Energie de liaison de C 1s en fonction de l'espèce présente en surface 87

Tableau VI.1 : Proportion de carbone, oxygène et silicium dans les dépôts après empoisonnemet par HMDS 137

Tableau VI.2 : Proportion de carbone, oxygène et silicium dans les dépôts après tests catalytiques et différents bombardements ioniques (ions Ar^+, 3 keV) 143

Tableau VI.3 : Caractéristiques des échantillons analysés par FTMS 147

Tableau VI.4 : Position initiale (Energie de liaison) des pics XPS de silicium et d'oxygène en fonction du traitement préalable 153

U.H.P.
NANCY 1
SCIENCES
BIBLIOTHÈQUE

Nom : **COLIN**

Prénom : **Lionel**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 17 NOV. 1994 - n° 365

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1 LE PRÉSIDENT

J.P. FINANCE

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ · NANCY 1
24-30, rue Lionnois B.P.3069 54013 Nancy cedex
Tél : 83 32 81 81 Fax : 83 32 95 90
Adresse électronique : _____ @presn1.u-nancy.fr

Résumé

Le suivi et le contrôle des teneurs en méthane présentes dans l'atmosphère sont souvent effectués à l'aide de capteurs de type calorimétrique utilisant des catalyseurs à base de platine comme éléments détecteurs. Ces appareils se heurtent à des problèmes d'empoisonnement par les organosiloxanes (ou silicones) gazeux. Nous avons donc étudié les mécanismes de l'empoisonnement du platine par ces composés en utilisant l'hexaméthyldisiloxane (HMDS) comme molécule test.

L'étude des mécanismes de l'adsorption de HMDS sur platine a été effectuée dans une large gamme de température (100 - 1000 K) et de pression (10^{-8} mbar - pression atmosphérique) à l'aide des spectroscopies XPS, UPS et TDS. Nous avons démontré que l'adsorption était dissociative dès 230 K, sous basse pression, par rupture de liaisons Si - C avec formation d'une espèce siliconée volatile et de groupements méthyles en surface. L'évolution des dépôts créés sur le platine a été déterminée en fonction de la température ainsi que l'effet de la pression utilisée au cours des expositions à HMDS.

Nous avons caractérisé les effets de cette adsorption dissociative de HMDS sur l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation totale du méthane de catalyseurs à base de platine. En fonction de la température de l'exposition préalable à HMDS, deux comportements ont été observés. Au-dessous de 950 K, le HMDS est un inhibiteur partiel de l'oxydation du méthane, son rôle consistant essentiellement à bloquer une partie des sites actifs disponibles. Par contre, au-dessus de 950 K, le HMDS s'adsorbe de façon irréversible en formant une couche de formule $SiO_{2,0\pm0,2}$ qui peut oxyder le méthane d'une façon non négligeable à haute température.

Les résultats obtenus permettent de prédire en partie le comportement des capteurs de méthane en présence de silicones gazeux.

Mots clés : Platine, Organosiloxanes, Oxydation du méthane, Adsorption, Capteurs de méthane, Empoisonnement, Hexaméthyldisiloxane.