

Cinétiques d'adsorption d'oxygène formant des centres paramagnétiques sur du TiO₂ et SnO₂

Autor(en): **Hauser, C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **45 (1972)**

Heft 4

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114399>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Cinétiques d'Adsorption d'Oxygène Formant des Centres Paramagnétiques sur du TiO_2 et SnO_2

par **C. Hauser**

Laboratoire d'Optique Physique
Ecole Polytechnique Federale – Lausanne

(30. XI. 71)

Résumé. Nous avons mesuré les cinétiques d'adsorption par résonance de centres paramagnétiques provenant d'ions oxygène sur la surface de TiO_2 et SnO_2 . L'étude de ces cinétiques montre en début de réaction une forte perturbation. Un modèle est donné pour expliquer cette perturbation. Les énergies d'activation sont également calculées. Une discussion du modèle et des résultats est présentée.

Plusieurs travaux [1]–[5] ont montré la présence de centres paramagnétiques sur la surface d'oxydes semi-conducteurs. Dans le but de connaître les formes adsorbées et d'en avoir les énergies d'activation, nous avons étudié les cinétiques de formation de ces centres à différentes températures. Les cinétiques peuvent également nous fournir des indications sur le mécanisme d'adsorption. Ces centres s'obtiennent par adsorption d'oxygène sur la surface légèrement désoxydée thermiquement sous vide.

Expérience

Obtention de la matière première

Le dioxyde de Titane anatase s'obtient par précipitation de Tetrachlorure de Titane avec de l'ammoniaque. La poudre obtenue présente une surface spécifique de 100 à 160 m^2/g .

Le SnO_2 provient du commerce (c/o Merck) et présente une surface spécifique de 7 à 10 m^2/g .

Mesure des cinétiques

La mesure des cinétiques d'adsorption nécessite, si l'on veut une certaine reproductibilité, de se placer dans des conditions de propreté absolue. Nous avons alors utilisé un système permettant d'obtenir plusieurs échantillons identiques et manipulés entièrement à l'abri de perturbations extérieures. Le traitement comprend les phases suivantes:

1° Traitement thermique dont le but est de désoxyder partiellement la surface en créant des sites d'adsorption. Le traitement se fait sous vide environ 10^{-6} Torr à 500°C pendant 10 minutes dans la partie I de la figure 1.

- 2° Passage de la poudre traitée dans la partie 2.
- 3° Queusotage en 3.
- 4° Répartition de la poudre dans les différentes cellules 4.
- 5° Queusotage en 5 pour la séparation des différentes cellules. On a ainsi 8 cellules dont la poudre a subi un traitement identique.
- 6° On soude alors une de ces cellules à un récipient, figure 2.
- 7° Le récipient est rempli ensuite avec de l'oxygène préalablement purifié à la pression voulue (0,05 à 2 Torr) et scellé en 1. On a ainsi une cellule de mesure prête.
- 8° La partie contenant la poudre est introduite dans la cavité où on la porte à température voulue qui est ensuite maintenue constante durant toute l'opération.
- 9° La queue de cochon 2 est ensuite cassée, ce qui admet le gaz sur l'échantillon. Le signal RPE est mesuré au début continuellement, puis à intervalles réguliers pour étudier son évolution.

On obtient alors les signaux RPE dont la forme est représentée à la figure 3.

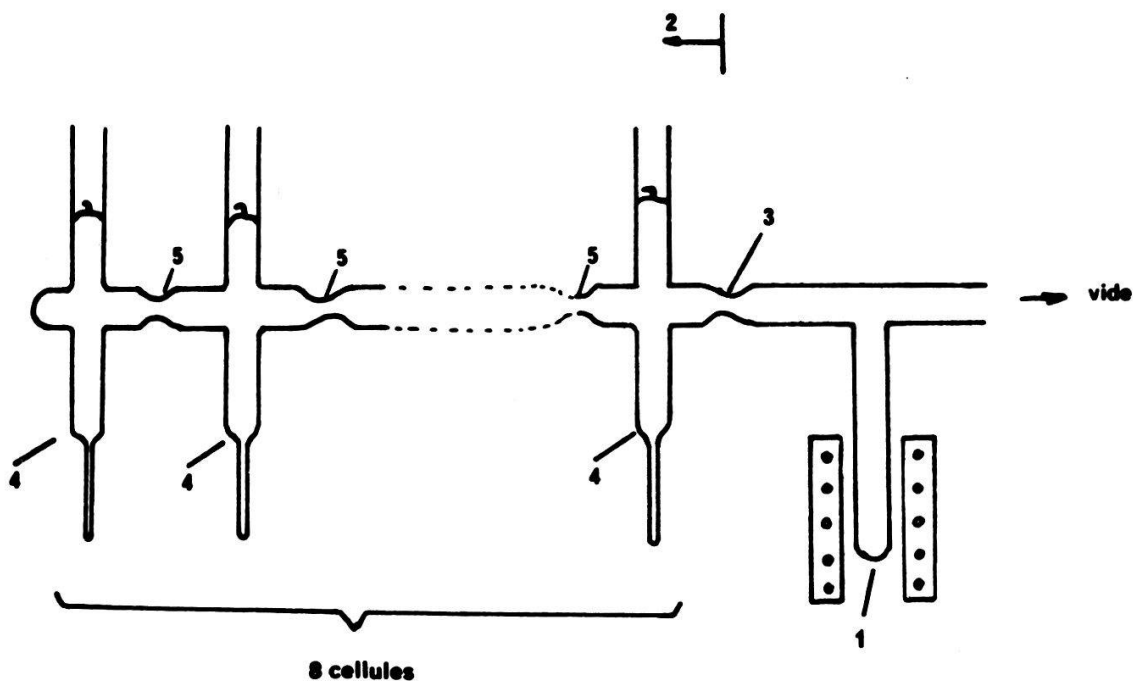


Figure 1
Schéma d'une rampe de cellules.

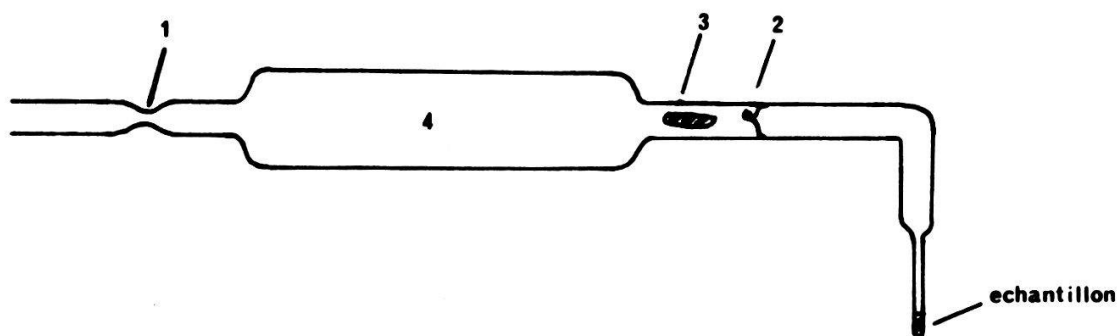


Figure 2
Schéma d'une cellule de mesure.

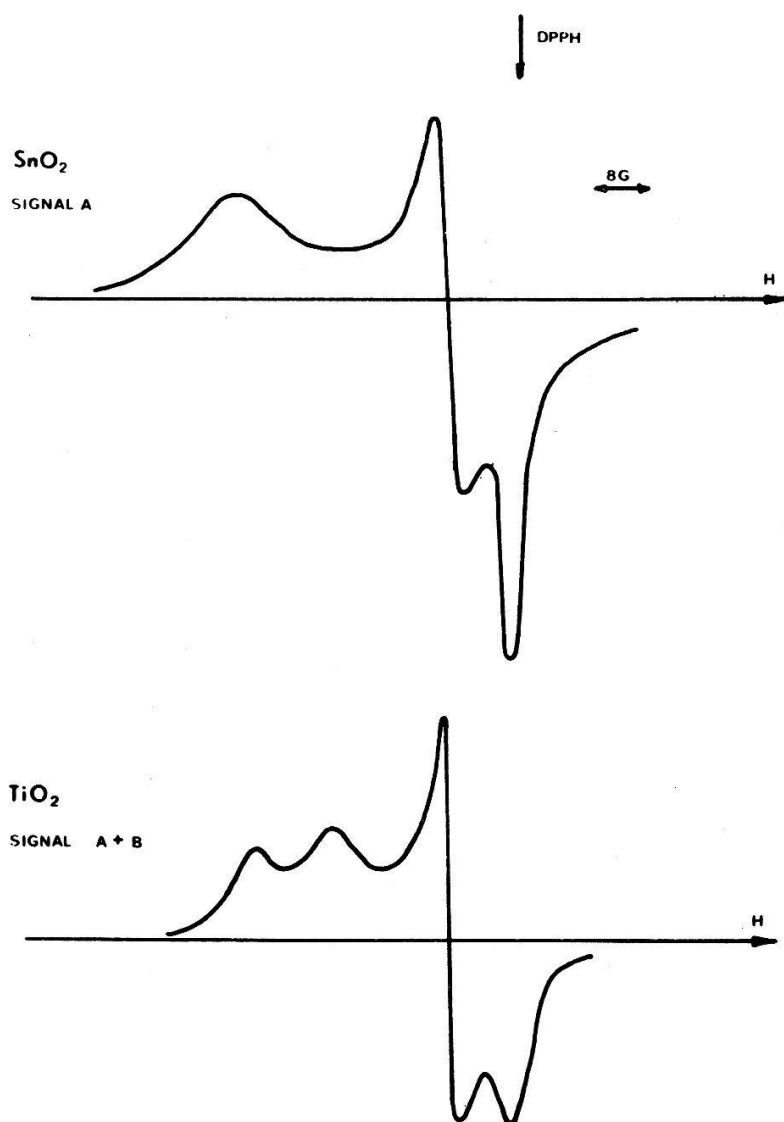


Figure 3
Signaux paramagnétiques obtenus après adsorption d'oxygène sur SnO_2 et TiO_2 .

Résultats

Cas du TiO_2

Les signaux obtenus du type présenté à la figure 3 se décomposent en 2 signaux à 3 valeurs de g chacun ayant leurs propres cinétiques. Il faut donc les séparer (fig. 4) en tenant compte du fait que pour deux signaux A et B ayant même amplitude, leurs surfaces (et par conséquent leurs nombres de centres respectifs) ne sont pas égales. On ne devra donc pas seulement considérer leurs amplitudes, mais aussi leurs intégrales.

Méthodes de séparation des signaux

Lorsque l'on a les 2 signaux superposés, nous pouvons écrire

$$K_1 = A_1 + B_1,$$

$$K_2 = A_2 + B_2.$$

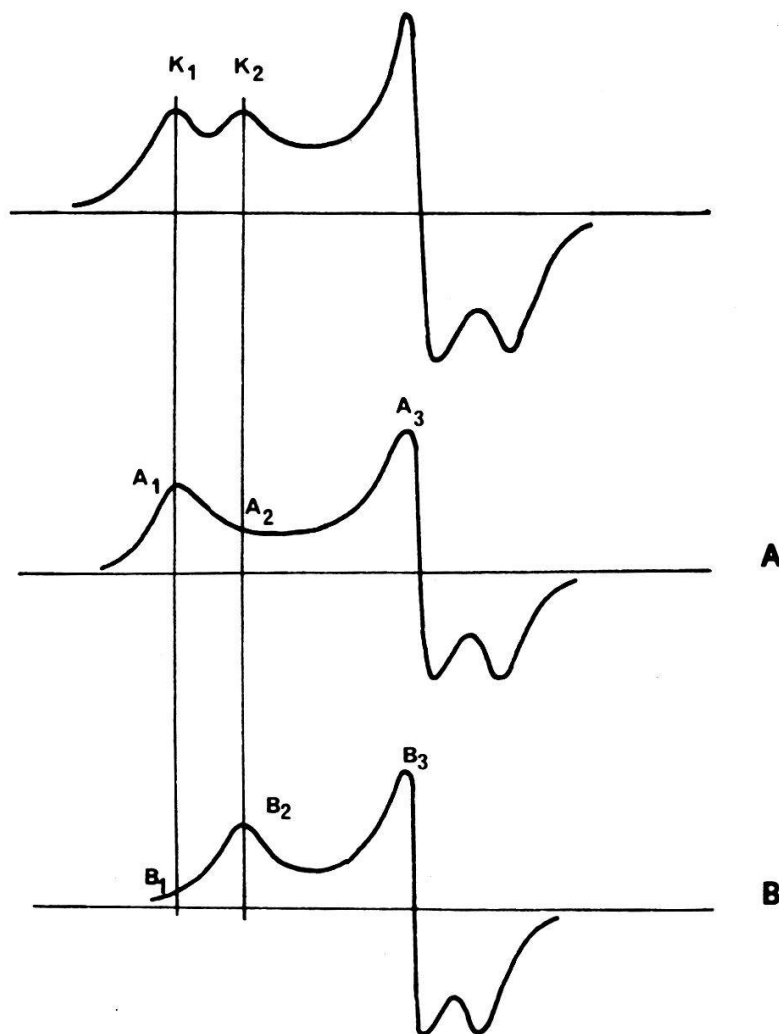


Figure 4
Décomposition du signal obtenu avec le TiO_2 .

De l'étude de la forme de raie des signaux seuls, on tire :

$$\frac{A_2}{A_1} = K_4, \quad \frac{B_2}{B_1} = K_3.$$

En résolvant le système, on trouve les amplitudes A_1 et B_2 :

$$A_1 = \frac{K_1 K_3 - K_2}{K_3 - K_4}, \quad B_2 = \frac{K_3 (K_2 - K_1 K_4)}{K_3 - K_4}.$$

La comparaison des signaux A et B avec un étalon de nombre de centres connus permet d'exprimer le nombre de centres de chaque type en fonction de ces amplitudes.

$$N_A = \beta A_1, \quad N_B = \beta B_2 \alpha,$$

α = rapport des surfaces intégrées pour $A_1 = B_2$,

β = comparaison avec l'étalon,

d'où, avec $\beta/(K_3 - K_4) = \beta'$.

$$N_A = \beta' (K_1 K_4 - K_3); \quad N_B = \alpha \beta' (K_2 - K_1 K_4) K_3$$

Mesures obtenues

Les cinétiques d'adsorption pour les signaux *A* et *B* de l'oxyde de Titane (fig. 5a, b) montrent une évolution très lente, le signal ne se stabilise qu'après plusieurs jours.

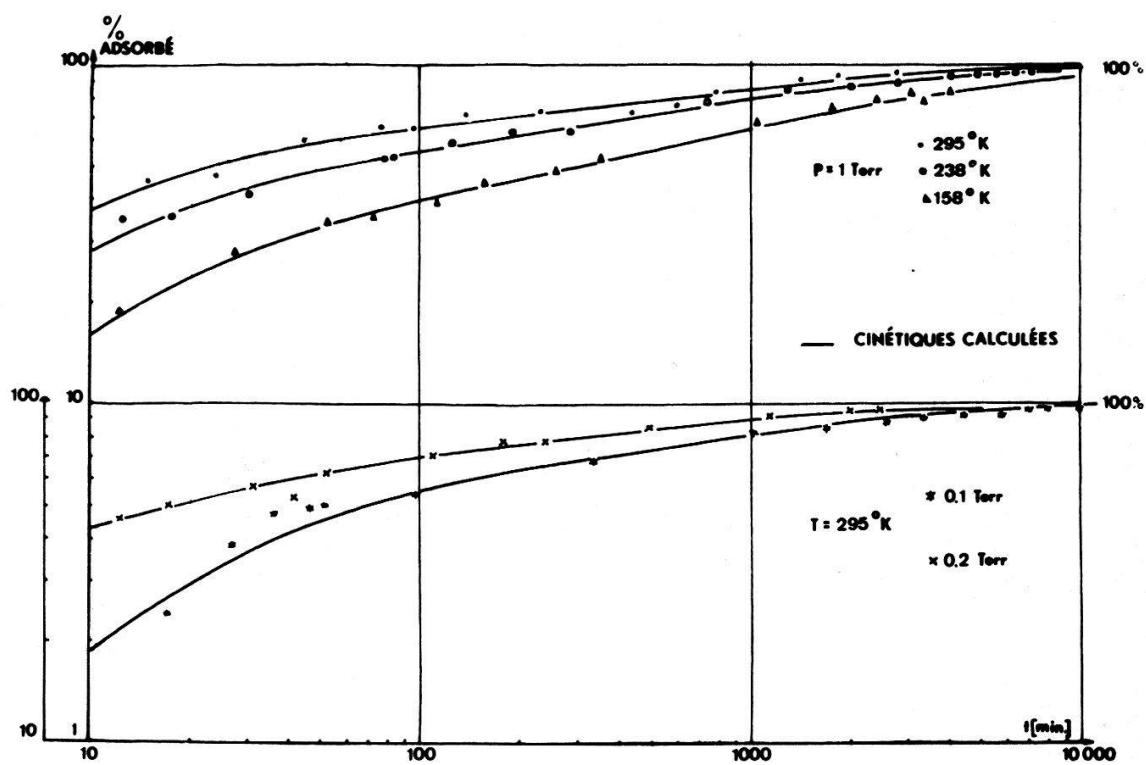


Figure 5a
Cinétique d'adsorption du centre donnant le signal *A* sur TiO_2 .

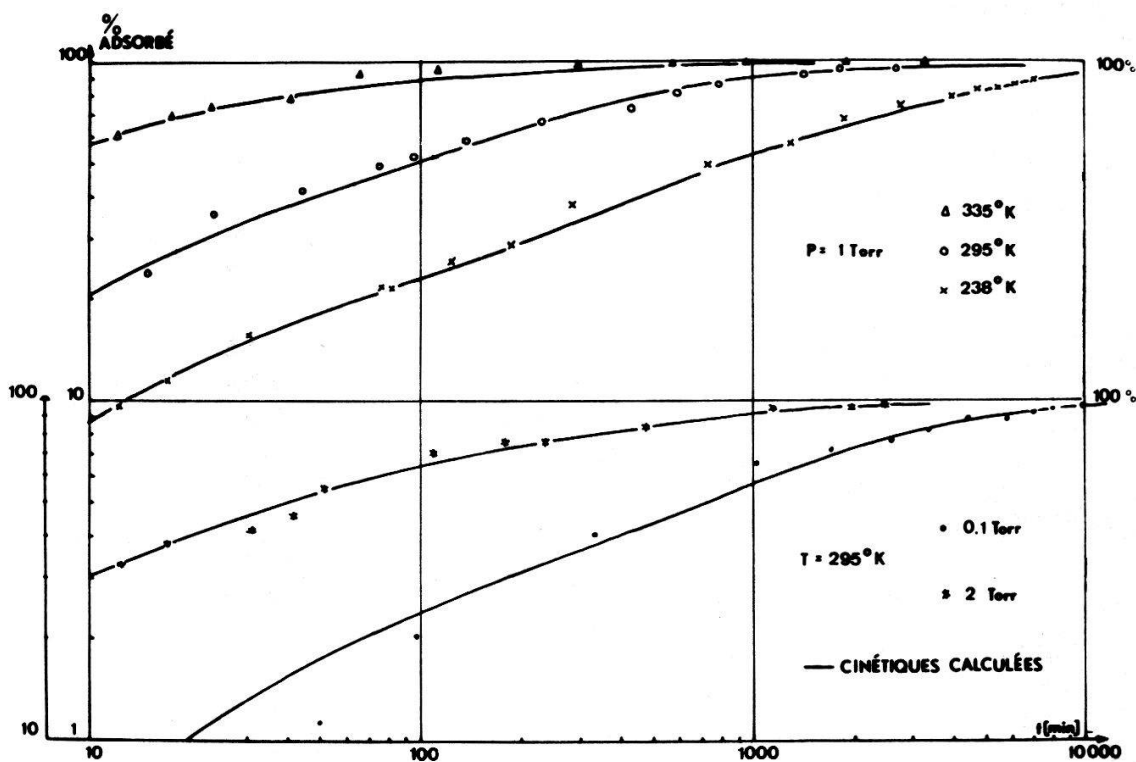


Figure 5b
Cinétique d'adsorption du centre donnant le signal *B* sur TiO_2 .

Au cours des différentes phases de l'opération, nous avons constaté les points suivants :

a) *Désoxydation*

- 1° Elle provoque l'apparition de centres paramagnétiques attribués au ion Ti^{3+} .
- 2° En même temps, une forte augmentation de la conductibilité électrique est enregistrée (mesurée par l'accord de la cavité ainsi que par une mesure de l'angle de perte diélectrique).

b) *L'introduction d'oxygène*

- 1° Elle fait apparaître un ou deux centres paramagnétiques suivant l'oxyde.
- 2° La conductibilité disparaît plus ou moins rapidement suivant la température d'adsorption, donc le nombre de porteurs de charge varie de N à environ 0.
- 3° Le centre Ti^{3+} disparaît.
- 4° Le nombre des centres paramagnétiques formés n'est que de quelques pourcents du nombre total d'ions Ti^{3+} présents avant adsorption.
- 5° Les graphiques 5a et 5b reportés dans un diagramme semi-logarithmique $\log[(n_0 - n)/n_0] = f(t)$, figure 6, montrent pour des grandes valeurs de t une évolution linéaire, ce qui indique un processus final de type exponentiel.
- 6° Le processus exponentiel suit en fonction de T une loi d'Arrhenius, ce qui montre un phénomène thermiquement activé.
- 7° L'énergie d'activation est environ constante au cours du temps.
- 8° Il n'a pas été possible d'interpréter cette évolution comme une superposition de processus exponentiels (voir discussion du modèle).

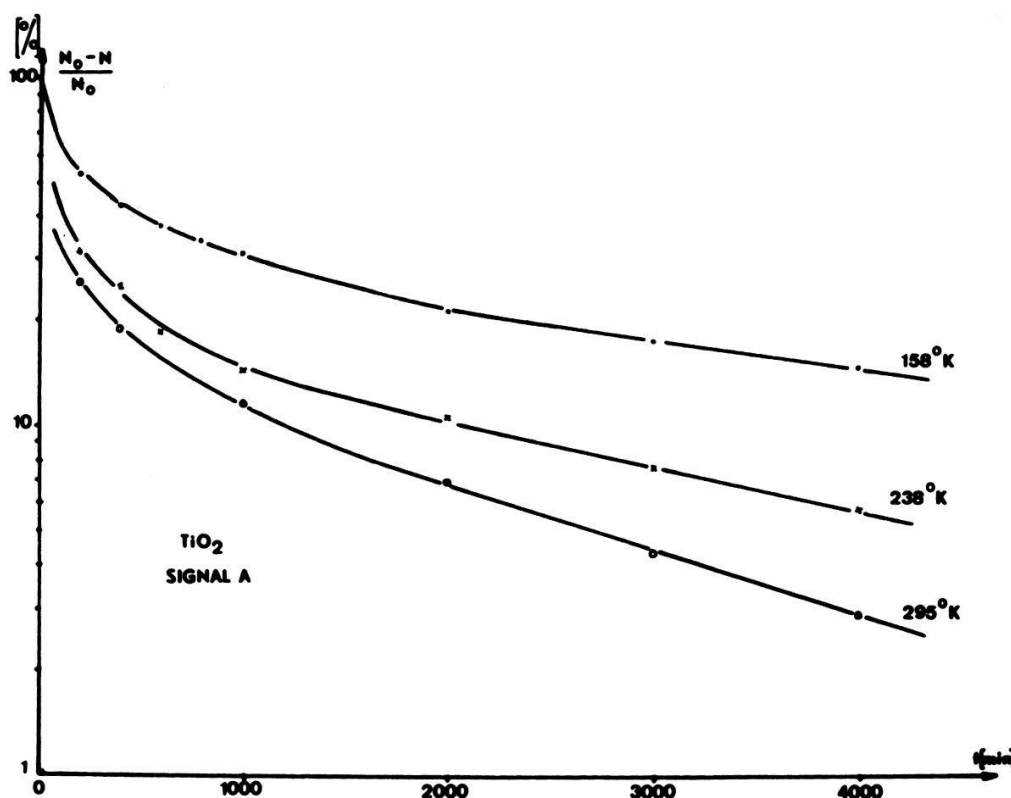


Figure 6
Cinétiques reportées comme $\ln(n_0 - n/n_0) = f(t)$.

Pour expliquer la forme de la cinétique, nous allons faire les hypothèses suivantes:

- 1° La forte conductibilité favorise l'échange électronique nécessaire à la création des centres.
- 2° L'énergie d'activation étant constante, c'est par une évolution du facteur préexponentiel que l'on interprète l'écart à la loi des relaxations exponentielles.
- 3° Il existe, en raison du point b)4, un centre d'adsorption non visible paramagnétiquement, principalement responsable de la variation de la conductibilité.
- 4° La variation de conductibilité n'est pas affectée (du moins en première approximation) par la création des centres paramagnétiques.

On a de manière générale:

$$\frac{dn}{dt} = B(n, N(t)) e^{-E/kT} \quad (1)$$

$N(t)$ = fonction d'évolution d'un autre centre interagissant sur $n(t)$.

Suivant nos hypothèses:

$$B(n, N(t)) = K(N(t)) \cdot (n_0 - n)$$

avec

$$K(N(t)) = K \cdot (A_1 + F(t)) \quad (2)$$

$$A_1 = \text{cste} \ll 1,$$

$F(t)$ = fonction de perturbation,

$$F(0) = 1,$$

$$F(\infty) = 0,$$

$$\frac{dn}{dt} = K \cdot (A_1 + F(t)) \cdot (n_0 - n).$$

Après intégration, on a

$$n = n_0 \left(1 - \exp \left(-K \left(A_1 t + \int_0^t F dt \right) e^{-E/kT} \right) \right). \quad (3)$$

ou

$$\ln \frac{n_0 - n}{n_0} = -K \left(A_1 t + \int_0^t F dt \right) e^{-E/kT}, \quad (3a)$$

KA_1 = facteur préexponentiel sans perturbation (se déduit de la pente à l' ∞),

$\int_0^t F dt$ = fonction de perturbation,

$F(t)$ = fonction d'une adsorption non visible par résonance.

Recherche de la Fonction de Perturbation

La recherche de la fonction de perturbation va se faire exclusivement en exploitant graphiquement les résultats obtenus et en les traitant à partir des équations 3 et 3a.

De l'équation 3a, on a la forme de la fonction de perturbation:

$$X = - \left[\frac{\ln \frac{n_0 - n}{n_0}}{KA_1 e^{-E/kT}} + t \right] = \frac{1}{A_1} \int_0^t F dt, \quad (4)$$

$KA_1 e^{-E/kT}$ = pente à l'infini connue de la fonction de l'équation 3a.

A partir de nos données numériques, nous obtenons la figure 7¹⁾.

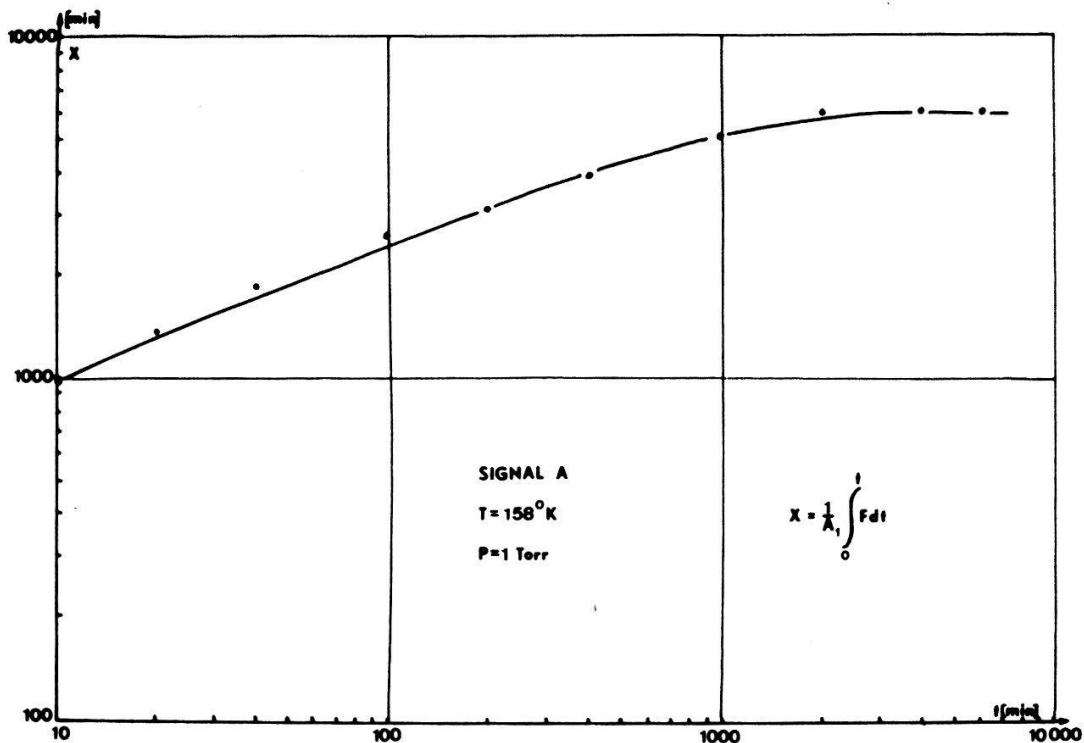


Figure 7

Forme de la fonction de perturbation.

Cette forme suggère une fonction du type:

$$X = \frac{1}{A_1} \int_0^t F(t) dt = \left(\frac{tt_0}{t_0 + t} \right) \frac{1}{A_1}, \quad (5)$$

que l'on peut tester en portant dans un diagramme log-log (fig. 8) la fonction

$$y = \frac{X}{t} = \frac{1}{tA_1} \int_0^t F dt = \frac{t_0}{(t_0 + t) A_1}$$

¹⁾ Afin de ne pas alourdir inutilement certaines figures, nous ne donnerons qu'un ou deux exemples de courbes obtenues.

et en cherchant une valeur t_0 telle que la fonction

$$Z(t') = y(t + t_0) = \frac{t_0}{A_1 t'}$$

donne une droite de pente -1 . Si l'hypothèse de l'équation 5 est correcte, il existe alors un valeur de t_0 telle que la droite coupe l'ordonnée $1/A_1$ à l'abscisse $t' = t_0$.

On constate que cette représentation est bonne pour les 9/10e du domaine mais qu'il y a une légère différence en fin d'adsorption. Cet écart a été attribué à une deuxième espèce non paramagnétique également perturbatrice.

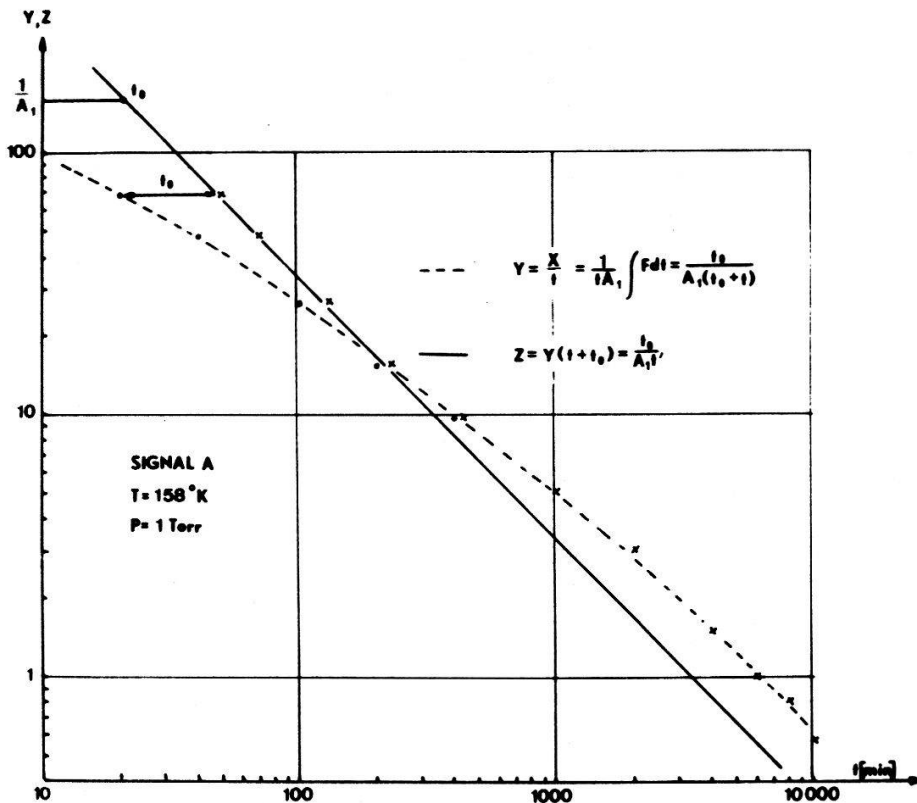


Figure 8
Test de la fonction de perturbation.

On devra alors poser :

$$F(t) = F_1 + A_2 F_2, \quad A_2 \ll 1, \tag{6}$$

où F_1 est la fonction F déterminée précédemment.

$$F_2(0) = 1; F_2(\infty) = 0.$$

Recherche du Coefficient A_1

En partant de l'équation 3, on voit que si $t_1 \rightarrow \infty$

$$\lim_{t_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_1} \ln \frac{n_0 - n_1}{n_0} = -KA_1 e^{-E/kT}$$

Ce résultat est déterminé par la pente à l'infini et si $t_2 \rightarrow 0$ avec les conditions

$$A_2 F_2 \ll F_1 \quad \text{et} \quad \int_0^t F_1 dt = \frac{tt_0}{t_0 + t},$$

$$\lim_{t_2 \rightarrow 0} \frac{1}{t_2} \ln \frac{n_0 - n_2}{n_0} = -K e^{-E/kT}$$

et le rapport des deux limites nous fournit le coefficient A_1 :

$$A_1 = \lim_{\substack{t_1 \rightarrow \infty \\ t_2 \rightarrow 0}} \frac{\ln \frac{n_0 - n_1}{n_0} \cdot t_2}{\ln \frac{n_0 - n_2}{n_0} \cdot t_1}. \quad (7)$$

Cette limite a été reportée à la figure 9. On constate que le coefficient A_1 est petit vis-à-vis de 1, ce qui est conforme à l'hypothèse de départ.

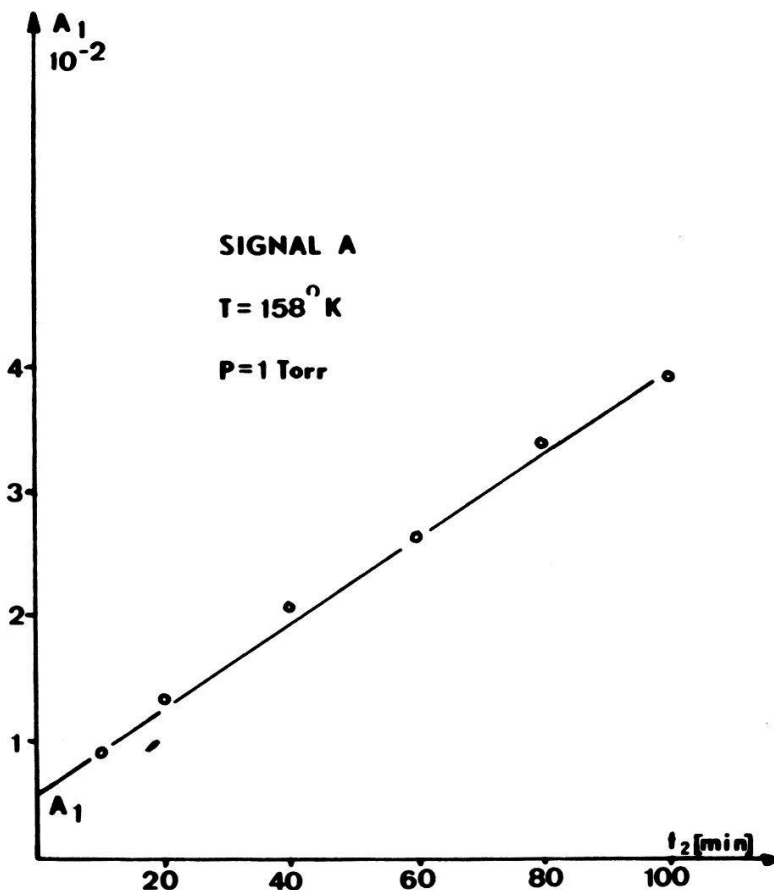


Figure 9
Convergence vers la valeur A_1 de l'équation 7.

Pour la recherche du paramètre t_0 , il est peut-être judicieux d'utiliser une forme $t_0/t_0 + t$ qui coupe l'abscisse 1 en t_0 au lieu de $t_0/A_1(t_0 + t)$ qui coupe l'abscisse $1/A_1$ en t_0 . Nous suivrons la méthode suivante:

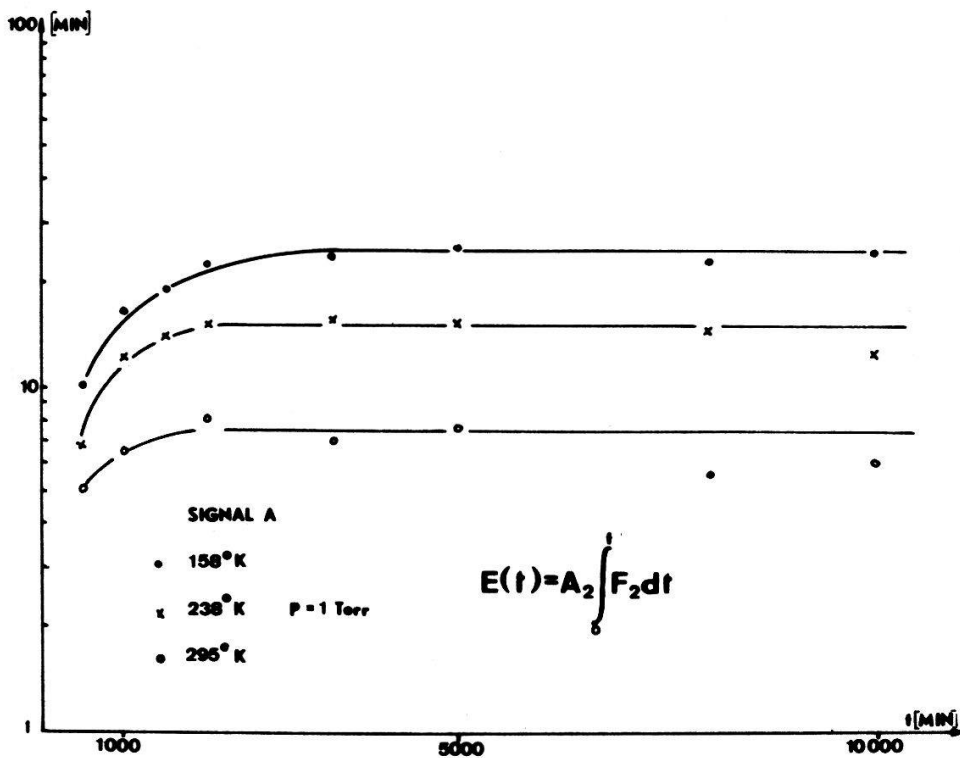


Figure 10
Deuxième fonction de perturbation.

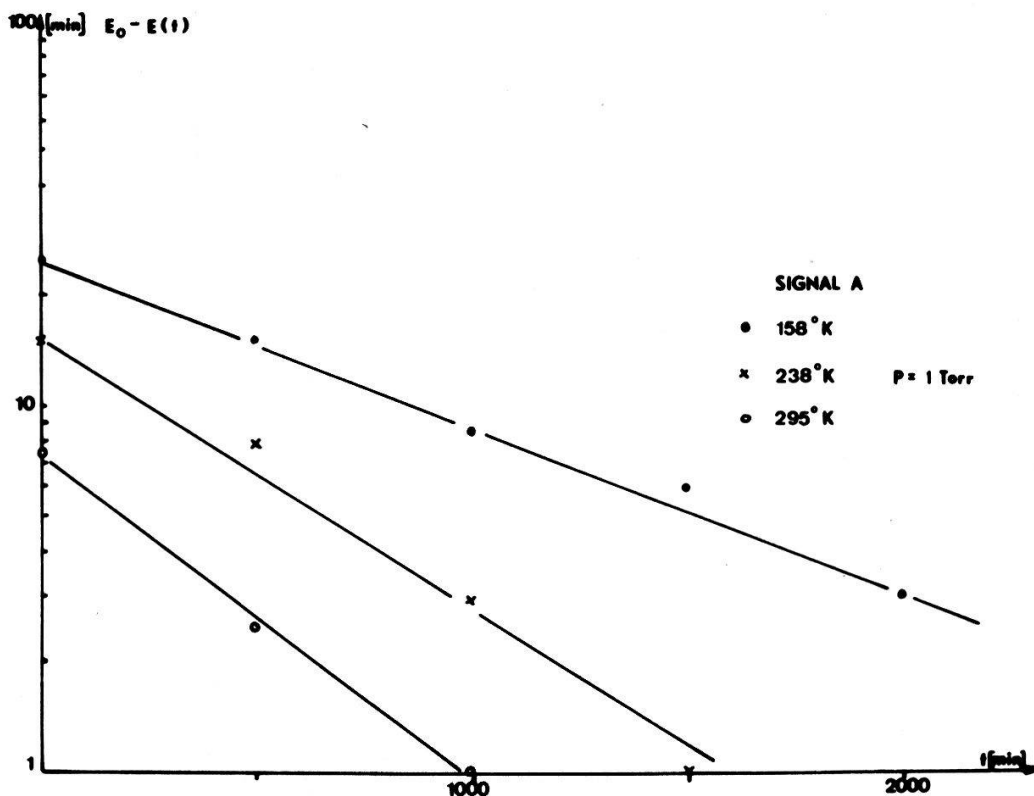


Figure 11
Test de la deuxième fonction de perturbation.

En partant de l'équation 3, on peut obtenir que

$$-\frac{\ln \frac{n_0 - n}{n_0}}{Kt e^{-E/kT}} = \frac{t_0}{t_0 + t} + \underbrace{\frac{A_2}{t} \int_0^t F_2 dt}_{\ll 1} \quad (8)$$

donc au départ on aura la fonction $t_0/(t_0 + t)$ qui primera (fig. 8). De l'écart constaté entre cette fonction et la fonction mesurée, on tirera $A_2 \int_0^t F_2 dt = E(t)$, (fig. 10), A_1 étant déjà déterminé.

Cette courbe répond à une forme exponentielle (fig. 11) et elle suit une loi d'Arrhenius. On aura donc

$$A_2 \int_0^t F_2 dt = \frac{A_2}{k_2} (1 - \exp(-k_2 t e^{-E/kT})). \quad (9)$$

Discussion des Fonctions de Perturbation

Nous avons donc les fonctions de perturbation suivantes :

$$1^\circ \quad \int_0^t F_1 dt = \frac{tt_0}{t_0 + t} \Rightarrow F_1 = \left(\frac{t_0}{t_0 + t} \right)^2.$$

Or, ceci est le carré d'une fonction provenant d'une adsorption avec dissociation et on peut montrer que pour une telle adsorption [8]

$$t_0 = \frac{1}{K_1 e^{-E/kT}}.$$

$$2^\circ \quad \int_0^t F_2 dt = \frac{1}{k_2} (1 - \exp(-k_2 t e^{-E/kT})) \Rightarrow F_2 = \exp(-k_2 t e^{-E/kT}).$$

Remarquons que F_2 comme F_1 pourrait se mettre sous la forme d'un carré

$$F_2 = \left(\exp\left(-\frac{k_2}{2} t e^{-E/kT}\right) \right)^2.$$

mais cette hypothèse n'est pas vérifiable car il n'est pas possible dans le cadre des mesures faites de trancher entre les deux formes. Si cela était le cas, seul le facteur préexponentiel serait touché.

En répétant ce même processus d'analyse pour différentes températures et à différentes pressions, nous avons alors obtenu les énergies d'activation et les dépendances en fonction de la pression, pour les centres cachés responsables des fonctions F_1 et F_2 ainsi que pour les centres A et B sur le TiO_2 (voir le tableau).

Matière	Centres	Energie d'activation (eV)	Facteur préexponentiel (s^{-1}) $P = 1$ Torr	Dépendance de P	Cinétique d'adsorption	Mode d'adsorption (avec/sans précurseur)	Modèle
TiO ₂	A	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	\sqrt{P}	exp.	avec	O ₂ ⁻
	B	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{P}{\sqrt{P}}$	exp.	sans	O ₂ ⁻
	F_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	\sqrt{P}	$t_0/(t_0 + t)$	avec	O ₂ ²⁻
	F_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$	\sqrt{P}	exp.	avec	O ₂ ²⁻
SnO ₂	A'	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	\sqrt{P}	exp.	avec	O ₂ ⁻
	F_1	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	\sqrt{P}	$t_0/(t_0 + t)$	avec	O ₂ ²⁻
	F_2	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	\sqrt{P}	exp.	avec	O ₂ ²⁻

Nous aimerions attirer l'attention sur le fait que les énergies et la dépendance des centres cachés ont été calculés à partir des cinétiques du centre A et que *ces mêmes* valeurs ont été reportées pour interpréter la cinétique du centre B puisque ceux-ci devraient ressentir les mêmes effets. (Seule l'énergie d'activation du centre B a été calculée par la pente à l'infini.) Partant de ces valeurs, nous avons calculé la cinétique du centre B . Les résultats, excellents, se trouvent à la figure 5b. On peut donc dire que le modèle est bon puisqu'il a permis d'extrapoler les résultats obtenus avec le centre A et d'en tirer les cinétiques du centre B .

Un traitement analogue a été fait sur les cinétiques obtenues pour l'adsorption d'oxygène sur le SnO₂ (fig. 12). Les résultats obtenus sont également bons et leurs valeurs sont consignées dans le tableau.

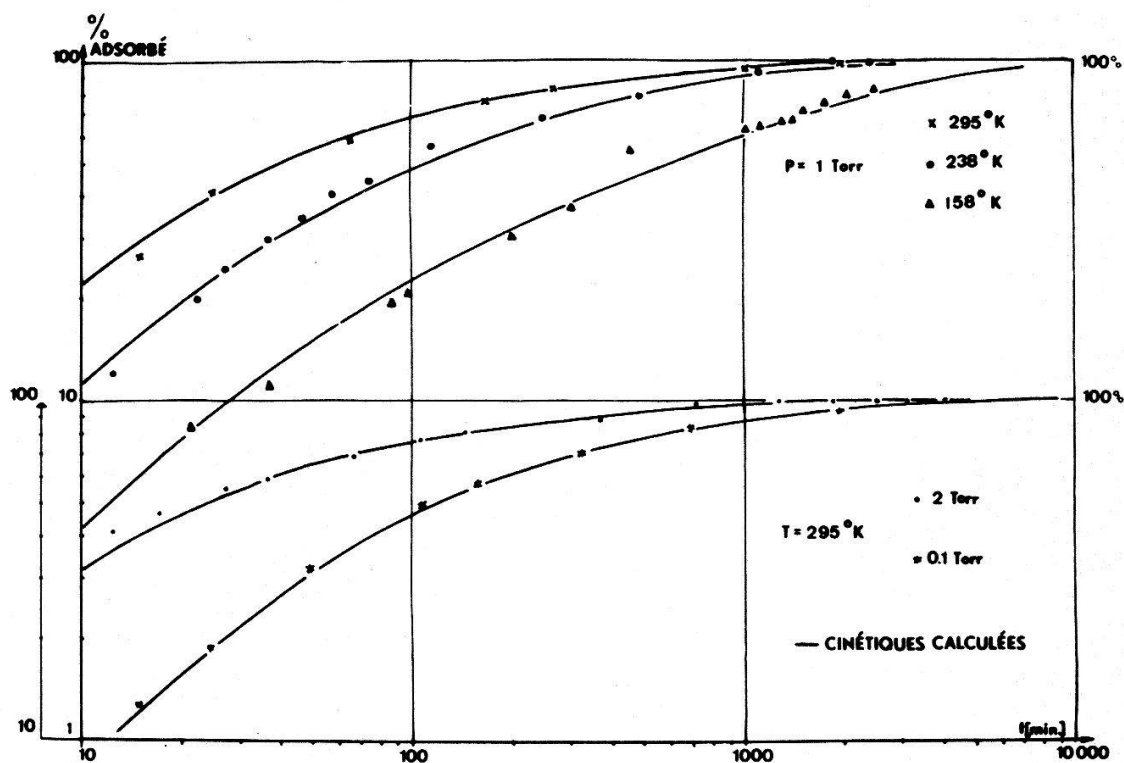


Figure 12
Cinétiques d'adsorption du centre A' sur le SnO₂.

Discussion des Résultats

On constate que les centres A et B sur le TiO_2 et de même le signal A' sur le SnO_2 ont une cinétique propre hors de toute perturbation qui est exponentielle. Ceci indique que l'oxygène n'est pas dissocié, donc la forme paramagnétique est O_2^- , ce qui corrobore les résultats obtenus récemment avec O_2^{17} par Nacchache [6]. Toutefois, une différence fondamentale intervient dans leur mode d'adsorption et ceci est marqué par la variation du facteur préexponentiel en fonction de la pression. En effet, une dépendance en \sqrt{P} du facteur préexponentiel indique que l'on a une adsorption avec état précurseur. La dépendance en P indique que la réaction provient directement de la phase gazeuse sans état précurseur [7], [8].

Pour le cas des centres perturbateurs, les deux apparaissent à partir d'un état précurseur mais l'un répond à une cinétique avec dissociation, ce qui permet de lui attribuer la forme O^{2-} . L'autre, qui est en plus faible proportion, suit une cinétique sans dissociation, d'où une attribution à la forme O_2^- . Ceci est expliqué par un retour à la forme oxyde de la grande quantité de centres Ti^{3+} qui disparaissent sans redonner d'autres formes paramagnétiques.

Le centre obtenu sur le SnO_2 est un centre sans dissociation avec un état précurseur, il n'apparaît pas d'autre forme paramagnétique en quantité suffisante pour pouvoir être détectée. Nous pouvons donc apparenter le centre A' du SnO_2 au centre A du TiO_2 .

Nous constatons également que les cinétiques des centres perturbateurs interviennent au carré dans la fonction de perturbation.

Cette dépendance non linéaire entre l'adsorption d'un centre non visible et son influence sur la cinétique des centres paramagnétiques pourraient s'expliquer par le fait que la cinétique du centre perturbateur pourrait être auto-perturbée et dans ce cas la présence du carré serait plausible.

Discussion d'un Autre Modèle

Un autre modèle fut envisagé, celui correspondant à une somme d'exponentielles, c'est-à-dire à la superposition de phénomènes donnant les mêmes signaux paramagnétiques mais ayant des vitesses de formation différentes. Ce qui peut s'écrire:

$$n = \sum_i n_i (1 - \exp(-k_i t e^{-E_i/kT})),$$

n_i, k_i, E_i paramètres du site i .

On constate en effet que les courbes peuvent facilement se décomposer en une somme de 3 exponentielles au minimum (fig. 13). Le défaut est qu'il est difficile de prévoir les cinétiques de formation des centres à partir des données tirées d'une courbe prises à une autre température et ceci sans trop adapter de paramètres.

Dans la figure 14, nous avons tracé les points de mesures du signal A à 158°K . La courbe continue est celle donnée par le modèle précédent alors que les deux autres courbes proviennent d'un modèle de somme d'exponentielles, dont les paramètres principaux étaient tirés de la cinétique à 295°K . L'une provient de ces paramètres sans adaptation des valeurs de n_i , elle est très mauvaise. L'autre a été trouvée en adaptant les valeurs de n_i , elle présente une bonne zone. Par contre, au début, l'écart est important et ceci s'explique par le fait que trois exponentielles ne sont pas suffisantes pour faire l'adaptation complète. De plus, l'adaptation des n_i pour chaque température reste inexpliquée.

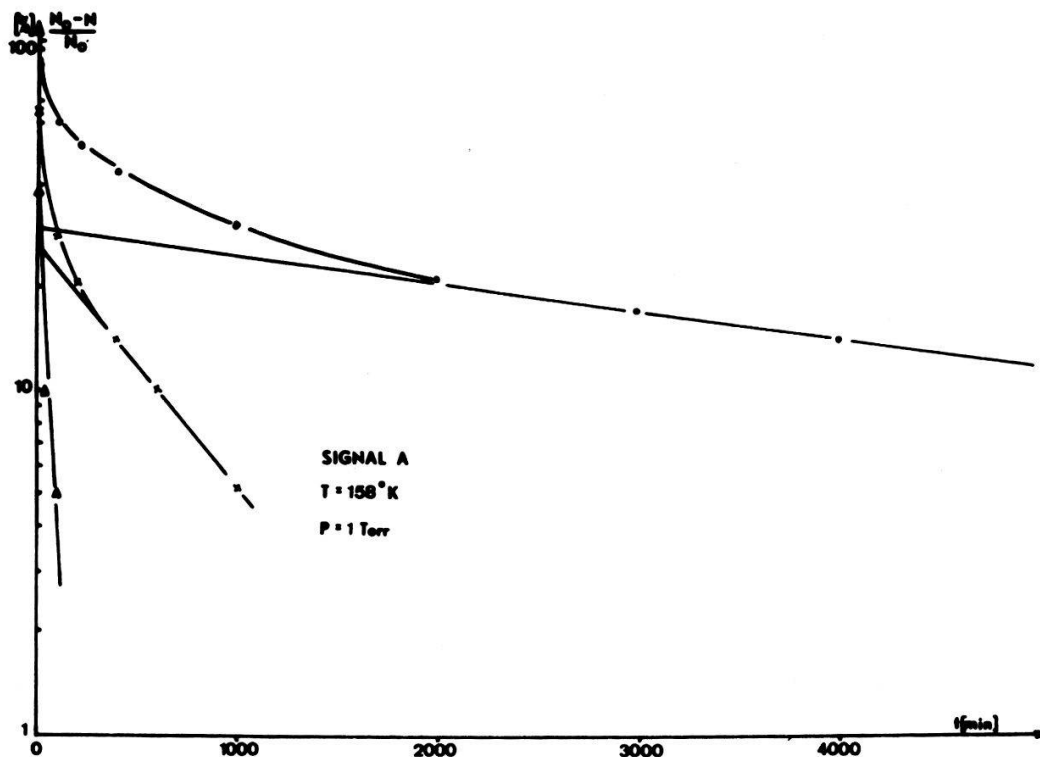


Figure 13
Décomposition en exponentielles d'une cinétique du centre A sur TiO₂.

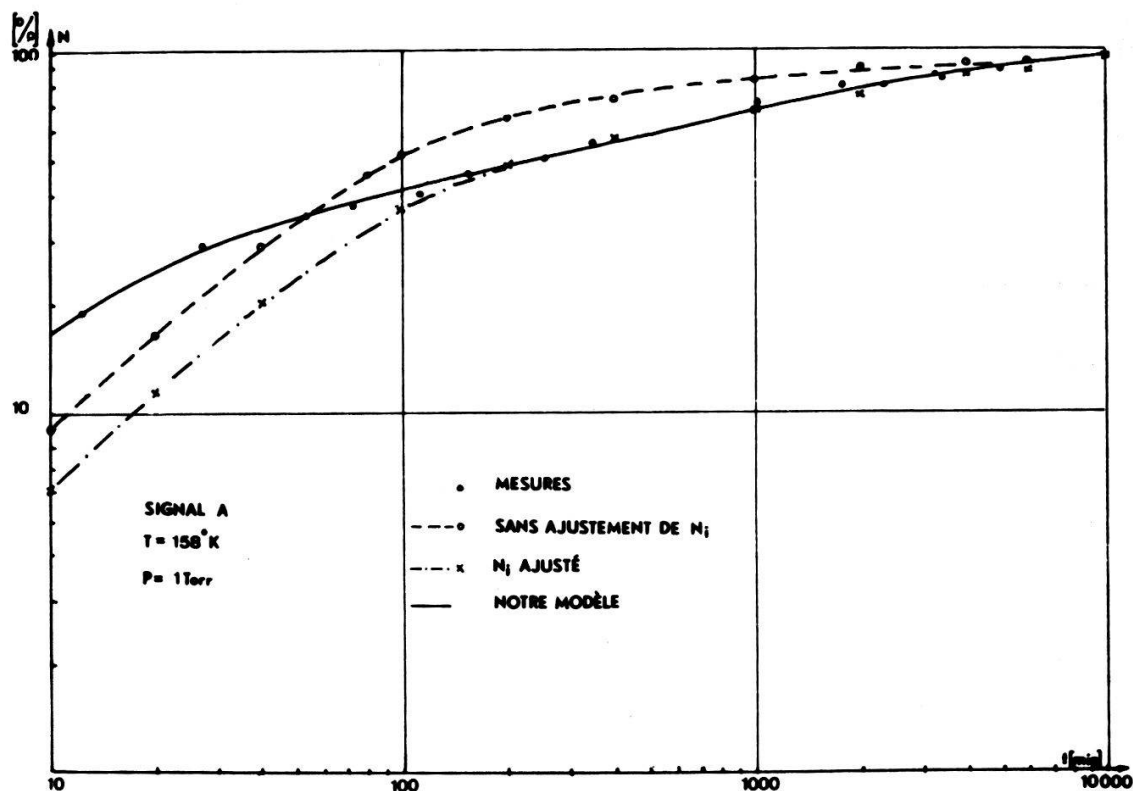


Figure 14
Résultats obtenus en extrapolant à une autre température la décomposition en exponentielles.

Test Expérimental des Deux Modèles

Une expérience a été faite pour trancher entre ces deux modèles, basée sur l'idée suivante: si l'on prend un échantillon et que l'adsorption soit faite à basse température, les centres *A* et *B* ne se forment pas, par contre la conductibilité varie, c'est-à-dire que l'on détruit déjà des centres responsables de la conductibilité. Si c'est le modèle des exponentielles qui est correct, alors la cinétique de formation des centres *A* et *B* ne devrait pas en être affectée. Par contre, si c'est l'autre modèle qui est le bon, on devrait avoir une diminution de la vitesse de création au départ, donc $\ln[(n_0 - n)/n_0]$ décroît moins vite.

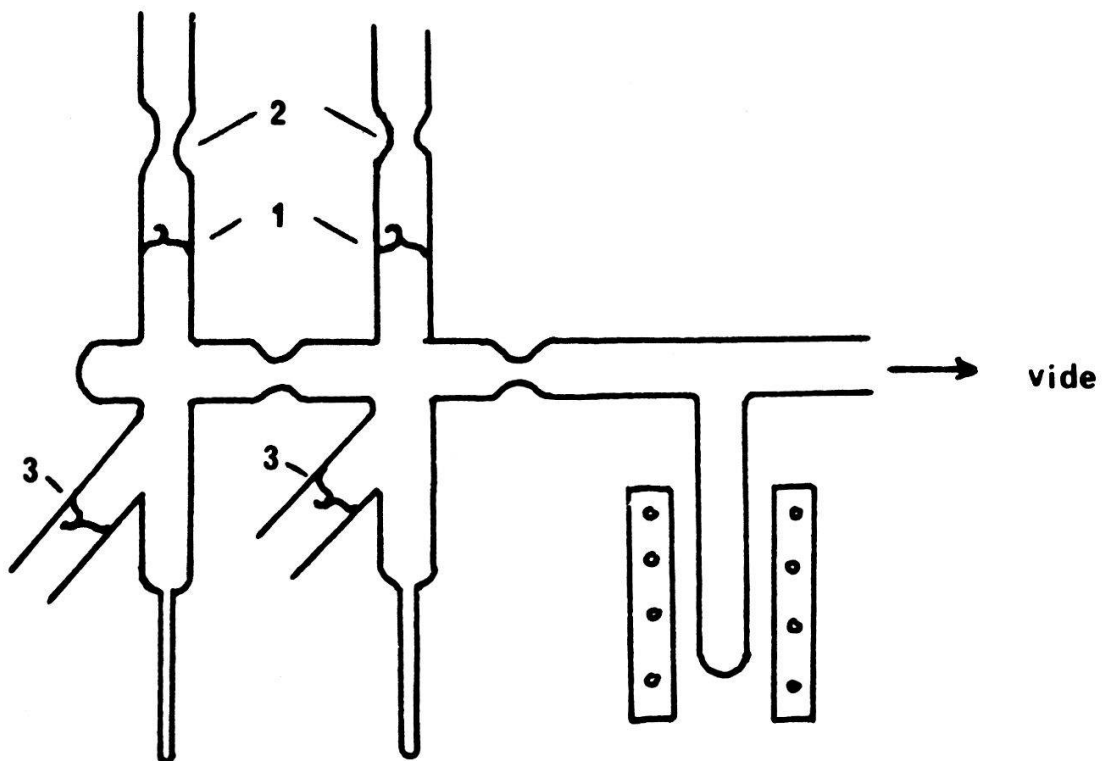


Figure 15
Cellule de test du modèle.

Deux cellules spéciales ont été faites (fig. 15), équipées chacune de deux queues de cochon 1 et 3 et un queusot 2.

L'opération est la suivante. Après les traitements thermiques et la séparation des cellules comme pour les cas habituels, on introduit l'oxygène à basse température sur l'un des échantillons par la queue de cochon 1. Cette introduction ne provoque pas l'apparition des centres paramagnétiques mais par contre modifie la conductibilité électrique²⁾.

On observe la variation de la conductibilité, puis on repompe et l'on scelle en 2. On a ainsi une cellule dans laquelle la poudre a une conductibilité différente de celle traitée de manière identique mais sur laquelle il n'y a pas eu d'adsorption préalable. On pourra donc comparer les résultats obtenus sur ces deux échantillons.

²⁾ Ce fait est en désaccord avec certains travaux faisant état de la création de ces centres à basse température [6]. Nous n'avons jamais pu, avec nos échantillons, obtenir la création de centres à la température de l'azote liquide.

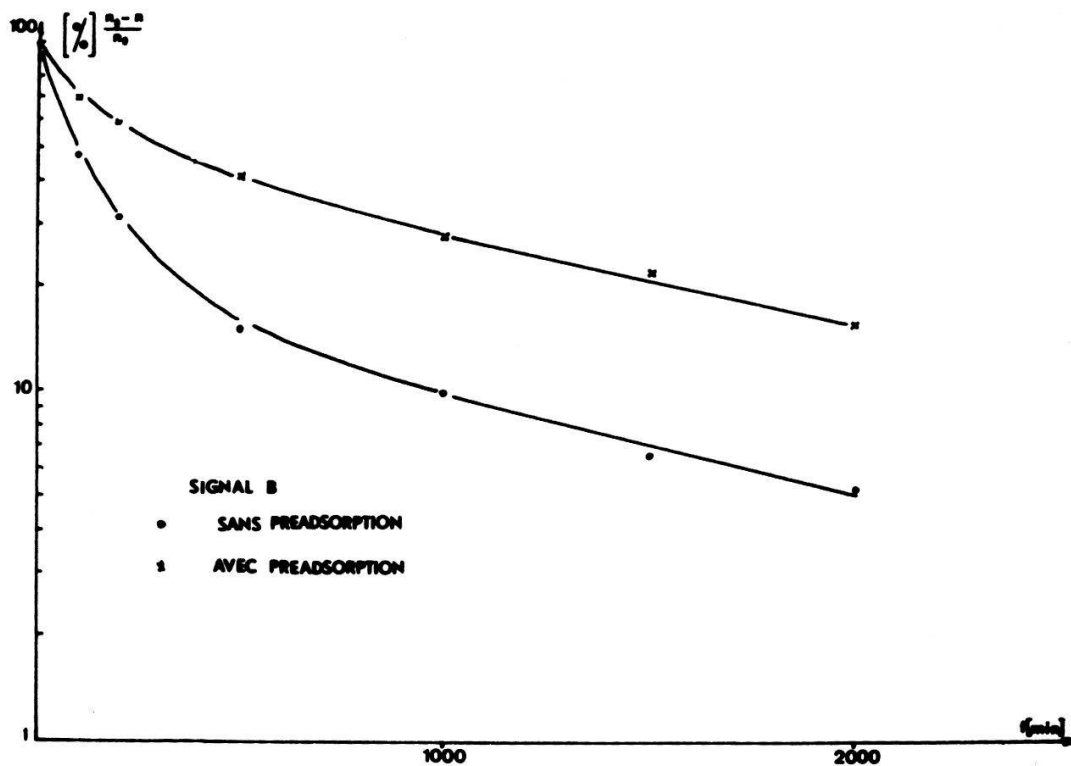


Figure 16
Cinétiques obtenues avec et sans préadsorption.

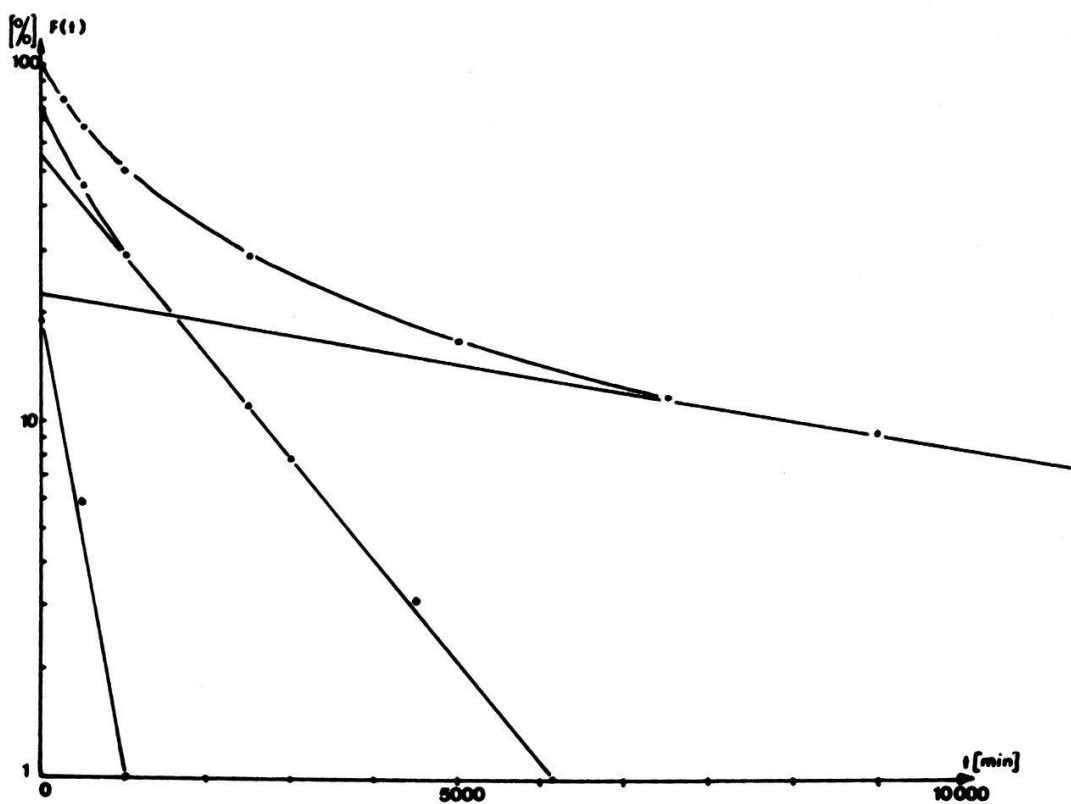


Figure 17
Décomposition en exponentielles d'une cinétique d'adsorption avec dissociation.

Valeurs numériques utilisées pour cette expérience: Adsorption sur une cellule à -155°C 0,1 Torr d'oxygène pendant 45 minutes puis adsorption sur les deux cellules de 1 Torr d'oxygène à température ambiante.

Les résultats donnés à la figure 16 pour le signal B sont nets. On enregistre une forte différence dans la pente au départ entre l'échantillon vierge et l'échantillon préadsorbé. Ceci indique bien l'influence d'un centre non visible.

Un exemple est représenté à la figure 17 pour montrer les dangers d'une décomposition en exponentielles. Nous avons pris comme fonction de décroissance une forme dissociative en

$$f(t) = \frac{t_0}{t_0 + t}$$

Dans notre exemple, t_0 vaut 1000. On voit que l'on peut facilement la décomposer en trois exponentielles et en déduire que l'on a trois processus différents, alors qu'en réalité nous avons un seul processus dissociatif.

Remerciements

Nous désirons remercier M. le Prof. J-P Borel pour la possibilité qu'il nous a offerte d'utiliser le spectromètre de résonance paramagnétique au laboratoire de physique expérimentale, ainsi que M. le Prof. P. F. Cornaz pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. MUNUERA and F. GONZALES, *Rev. Chim. Min.* 4, 207 (1967).
- [2] J. H. C. VAN HOOFF, *J. Catalysis* 11, 277 (1968).
- [3] K. M. SANCIER and T. FREUND, *J. Catalysis* 3, 293 (1964).
- [4] R. D. YENGAR, M. CODELL, J. TURKEVITCH, *J. Catalysis* 9, 305 (1967).
- [5] R. D. YENGAR et al., *Surface Sci.* 13, 251 (1969).
- [6] C. NACCHACHE et al., *Trans. Farad. Soc.* 67, 506 (1971).
- [7] D. O. HAYWARD, B. M. W. TRAPNELL, *Chemisorption* (Butterworths 1964) p. 90.
- [8] A. CLARK, *The Theory of Adsorption and Catalysis* (1970) p. 214.