

L'E.S.C.A. et l'étude de catalyseurs*

par Jean Grimblot

(Laboratoire de catalyse et physicochimie des surfaces, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)



L'interaction gaz-solide et la composition superficielle de ce dernier sont d'un intérêt majeur lorsqu'il s'agit de mieux comprendre l'action d'un catalyseur, de définir la notion de site actif, le rôle de promoteurs... L'E.S.C.A., technique d'analyse essentiellement de surface (la profondeur analysée d'un solide ne dépasse pas 100 Å) présente donc un intérêt évident pour ces problèmes. A titre d'exemple, citons les résultats obtenus sur quelques catalyseurs d'oxydation : on détecte deux espèces oxygénées dont on peut espérer que chacune d'elles aura une action différente en milieu réactionnel. Les catalyseurs,

dont l'étude par E.S.C.A. est également particulièrement bien adaptée, sont les métaux déposés sur supports. On peut ainsi connaître l'environnement et l'état chimique d'éléments tels que le platine, le molybdène, le cobalt... déposés sur alumine, silice ou autres supports. Une analyse cristallographique classique, dans ce cas, serait peu efficace à cause de la grande dispersion de l'élément actif. Cependant, dans tous les problèmes abordés, il ne faut pas perdre de vue les limites expérimentales et les conditions opératoires : l'échantillon sous vide, soumis à un bombardement X peut évoluer d'une façon telle que l'analyse du solide ne sera plus représentative du catalyseur en condition de fonctionnement.

La mesure de l'énergie cinétique des électrons émis sous l'effet de photons X monoénergétiques irradiant un solide, liquide ou gaz, permet une analyse qualitative (nature et état d'oxydation) de tous les éléments de la classification périodique, sauf l'hydrogène. Quant à l'aspect quantitatif de l'analyse, il présente de grosses difficultés si l'on désire avoir des mesures absolues. Néanmoins, moyennant certaines précautions, il est possible d'obtenir des mesures relatives. Notons enfin que lorsqu'il s'agit d'étudier des matériaux solides, l'analyse ne concerne que quelques couches superficielles. En effet, Siegbahn et coll. (1) ont montré les premiers que la profondeur d'analyse est inférieure à 100 Å. L'ensemble des résultats parus à ce jour, rassemblés et discutés par Friedmann (2) et Lindau et Spicer (3), confirme ce point. Dans le domaine d'énergie généralement balayé (10 à 1 500 eV), les libres parcours moyens des électrons dans le solide ne dépassent pas 25 Å. En effet, ce n'est pas la profondeur de pénétration de la radiation X qui est déterminante mais la probabilité (fonction de l'énergie cinétique), pour le photoélectron émis, de sortir du solide sans subir de collisions inélastiques. Cette faible profondeur d'analyse de l'E.S.C.A. présente un intérêt certain lorsqu'on désire connaître la composition superficielle d'un solide, intérêt d'autant plus évident dans le cas de catalyseurs dont on sait le rôle particulier de la surface.

L'E.S.C.A. permet en outre d'étudier les liaisons chimiques dans les molécules libres (4). Si on s'intéresse au cas d'espèces adsorbées, on peut espérer discerner les différents modes de liaison de la molécule

* Conférence présentée au cours d'une Journée d'étude, le 3 octobre 1974, à Orléans.

liée au solide. Or, comme tout processus catalytique hétérogène exige nécessairement l'adsorption des réactifs et la désorption des produits, l'étude par E.S.C.A. d'espèces adsorbées est particulièrement utile pour la catalyse.

I. Composition superficielle de catalyseurs

Évoquons, tout d'abord, par quelques exemples, les possibilités d'obtenir, par la spectroscopie photoélectronique la composition superficielle de catalyseurs et la corrélation éventuelle avec l'activité catalytique.

I.1. Catalyseurs non supportés

Citons le cas de catalyseurs Ni—Cr (5) réduits sous hydrogène à 300 °C. Il existe une bonne corrélation entre la quantité de nickel présent en surface, définie par l'intensité du pic photoélectronique correspondant au niveau 3s (ou 3d) du nickel avec l'activité catalytique de la réaction d'échange isotopique — hydrogène-deutérium pour l'eau — le maximum commun se situant à 95 % de Ni (concentration globale). Or, comme le nickel seul ne présente qu'une activité négligeable, il apparaît que le chrome joue un rôle promoteur. Cependant, les spectres de la bande de valence de la série de catalyseurs de teneur variable en chrome ne permettent pas d'expliquer, pour l'instant, ce rôle promoteur.

La preuve a également été faite de l'influence sur l'activité catalytique d'espèces concentrées en surface dans le cas de catalyseur d'ammonoxidation du propane en acrylonitrile (6). Le catalyseur, mélange d'oxydes d'étain et d'antimoine, est préparé par hydrolyse des chlorures correspondants, suivie d'une calcination à 750 °C. Le produit final obtenu présente deux aspects : grains marron clair et grains bleus. L'analyse E.S.C.A. montre d'une part une différence de stœchiométrie pour Sn et Sb entre ces deux aspects de catalyseurs et d'autre part un excès de chlore en surface est détecté pour l'échantillon bleu : Sn/Cl ~ 10/1 alors que la teneur globale en chlore n'est que de 0,1 %. Comme d'autre part on sait que l'activité catalytique est augmentée par l'addition, dans le mélange réactif, de composés chlorés (CH₂Cl₂ par exemple), l'explication de la performance supérieure de l'une des parties du catalyseur sur l'autre est immédiate.

Enfin citons les résultats obtenus sur la composition superficielle de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ (7), catalyseur d'oxydation totale d'hydrocarbures. Le spectre E.S.C.A. de l'oxyde Co₃O₄ montre la présence de raies satellites adjacentes aux pics L_{II} et L_{III} des ions Co²⁺ et Co³⁺. En considérant le fait que le pic satellite est représentatif de Co²⁺ et compte tenu d'un étalonnage avec le monoxyde CoO, il est possible de calculer le rapport Co²⁺/(Co²⁺ + Co³⁺) pour la profondeur du solide analysé. L'oxyde, préalablement calciné sous oxygène, dont la structure globale Co₃O₄ est vérifiée par diffraction X présente, dans les conditions expérimentales de l'analyse E.S.C.A. (vide de l'ordre de 10⁻⁸ Torr) une composition en surface différente de celle de l'ensemble du solide : on aurait une monocouche de CoO sur une matrice Co₃O₄.

I.2. Catalyseurs supportés

L'étude de la structure de l'état chimique de métaux déposés sur supports de grande aire spécifique est parfois rendue difficile par le fait que le métal, en faible quantité, est fortement dispersé et souvent peu cristallisé. Une analyse cristallographique classique est donc, dans bien des cas, peu efficace. L'utilisation de l'E.S.C.A., présente donc un intérêt pour ce type de matériaux. Les résultats préliminaires cités par Delgass et coll. (8) pour le platine montrent qualitativement que cet élément, par comparaison avec des composés chimiques définis, se trouve sous divers états selon le traitement subi par l'échantillon. L'incorporation et la réductibilité du cuivre déposé sur MgO, la réduction, l'oxydation et la sulfuration du nickel sur silice-alumine sont également signalées dans cet article. Plus récemment, des études du même ordre ont été développées. Le travail de Escard et coll. (9) sur l'iridium supporté présente un intérêt comparatif car plusieurs techniques sont mises en concurrence avec l'E.S.C.A. L'imprégnation du support par une solution d'acide hexachloroiridique H₂IrCl₆ laisse sur celui-ci l'iridium sous deux formes : un complexe Ir^{III}Cl₃⁻, non détruit par H₂ et de l'iridium réductible en Ir⁰ par H₂. Le complexe IrCl₃⁻, caractérisé par son spectre U.V., peut être dosé par dissolution dans l'acétylacétone. Sa quantité augmente avec l'acidité du support de la façon suivante :



La thermodésorption programmée de l'hydrogène adsorbé à basse température rend compte, par comparaison avec de l'iridium supporté, d'un état de chimisorption différent dont l'origine est probablement due à un effet du support. Les spectres E.S.C.A. de ces catalyseurs confirment la présence de deux types d'iridium : Ir complexé et Ir métallique. De plus, l'énergie de liaison de l'iridium métallique (niveau 4f 5/2 ou 4f 7/2) est plus ou moins déplacée selon la nature du support. Ce shift (tableau I), surtout marqué pour des supports comme SiO₂ — Al₂O₃ (ou Al₂O₃ chlorée) est interprété comme étant le résultat d'une interaction entre le support considéré comme accepteur d'électrons et le métal donneur d'électrons. Cela permet de retrouver l'ordre d'acidité mentionné précédemment.

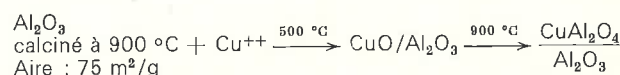
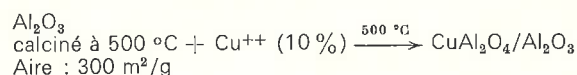
Des exemples issus de la littérature nous permettront dans la suite de cet article d'illustrer les points essentiels qu'apporte la technique E.S.C.A. à l'étude de catalyseurs, à savoir : état chimique de surface des catalyseurs et nature des liaisons des molécules adsorbées.

Tableau I.

Effet du support sur l'énergie de liaison des niveaux 4f de l'Ir.

Support	SiO ₂	αAl ₂ O ₃	ηAl ₂ O ₃	SiO ₂ — Al ₂ O ₃
Énergie liaison (en eV)				
Ir 4f 5/2	64,0	64,0	64,2	65,8
Ir 4f 7/2	61,0	61,1	61,6	62,8

L'E.S.C.A. permet donc, dans ce cas, d'évaluer l'influence de divers supports sur l'iridium. De tels effets de support sont également démontrés dans le cas de l'oxyde de molybdène sur alumine (10-11). Dans d'autres cas il a été montré par E.S.C.A. la formation de nouveaux composés à l'interface de l'oxyde métallique déposé et du support. L'imprégnation de l'alumine par une solution cuivrique suivie d'une calcination à 500 ou 900 °C peut conduire à la formation de CuO/Al₂O₃ ou à CuAl₂O₄/Al₂O₃ selon l'aire spécifique du support (12) :



Il se forme du tungstate d'aluminium Al₂(WO₄)₃ à l'interface WO₃ — Al₂O₃ (13). Dans le cas de WO₃ — SiO₂, il n'y a pas de formations de composés bien définis mais le tungstène peut se trouver à l'interface WO₃/SiO₂ à des degrés d'oxydation inférieurs à 6 (probablement W^{IV} ou W^{III}). La réductibilité de WO₃ est d'ailleurs considérablement modifiée dans ces deux cas, ce qui apporte une preuve supplémentaire de l'interaction sur le support.

Signalons enfin que dans le cas d'un catalyseur industriel d'hydrodésulfuration de fractions pétrolières (Co — Mo/Al₂O₃), que l'E.S.C.A. a pu mettre en évidence (14) la présence de deux types de cobalt en surface : Co non réductible ni sulfurable probablement sous forme de CoAl₂O₄ et Co réductible et sulfurable par un mélange H₂/H₂S dont l'état initial est probablement l'oxyde de cobalt non lié au support. L'oxyde de molybdène se sulfure quant à lui en MoS₂.

Pour l'instant, malheureusement aucune corrélation quantitative n'a pu être établie concernant ces deux natures du cobalt avec l'activité catalytique. Mais la situation est parfois plus simple : les spectres de quelques catalyseurs Rh/charbon révèlent (15) la présence de Rh métal et d'oxyde Rh₂O₃ à la surface du support. La comparaison avec l'activité catalytique (hydrogénation sélective) montre que les catalyseurs les plus actifs sont caractérisés par un rapport métal/oxyde inférieur à 1.

Le problème majeur qui se pose dans la plupart des études sur les catalyseurs supportés est l'évaluation des effets de charge qui peuvent déplacer les pics puisque les supports sont isolants dans la majorité des cas. Le choix d'un élément de référence a été en partie résolu dans le cas de supports à base d'alumine (16, 17, 18).

II. Interaction gaz-solide

L'adsorption de l'oxyde de carbone ou de l'oxygène sur tungstène (19) permet un examen détaillé des informations que peut apporter l'E.S.C.A. dans l'étude de l'interaction gaz-solide. En effet, le système CO — W et O₂ — W, considérablement étudié par diverses techniques (flash désorption, mesure de travail d'extraction, spectroscopie infra-rouge, méthode d'impact électronique...) est particulièrement adapté pour fournir des éléments de comparaison avec les résultats E.S.C.A. Le tableau II résume les divers états d'adsorption que peut présenter, selon les conditions thermiques, l'oxyde de carbone à la surface du tungstène. Parallèlement, les valeurs de l'énergie de liaison de l'oxygène (niveau 1s) sont indiquées ainsi que quelques résultats caractéristiques de spectres I.R.

Les fréquences de vibration de la liaison carbone-oxygène observables en I.R. et l'énergie de liaison du niveau 1s de l'oxygène permettent de différencier les états suivants : CO(g) — α₁CO et α₂CO. L'E.S.C.A., quant à lui, permet en outre de distinguer l'état initial d'adsorption et l'état β — CO toujours par l'analyse du spectre de l'oxygène (niveau 1s). Par contre, l'écart est trop faible entre les énergies de liaison du carbone (niveau 1s) des espèces α₁CO et α₂CO pour que ceux-ci puissent être distingués.

En ce qui concerne l'interaction O₂ — W, on obtient de l'oxygène chimisorbé tant que le taux de recouvrement de la surface est inférieur

Tableau II.

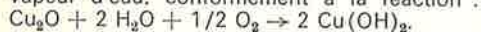
Adsorption de CO sur W.

Espèce	ν_{CO} (cm ⁻¹)	Énergie de liaison O 1s (eV) *
CO (g)	2 143	542,1
État initial d'adsorption	—	536
α_1 — CO	2 128	538,7
α_2 — CO	2 095	537,3
β — CO	—	535

* Le niveau de Fermi, corrigé, et la valeur du travail d'extraction du W, évalué en moyenne à 4,5 eV, sert de référence pour l'énergie de liaison de l'oxygène appartenant aux espèces adsorbées.

à la monocouche. Au-delà, les oxydes de tungstène WO_2 et WO_3 peuvent se former. Le déplacement chimique du niveau 1s de l'oxygène n'est pas suffisamment élevé pour séparer ces diverses contributions superficielles. Néanmoins, malgré cette limite, on peut apprécier la richesse et la fiabilité de l'information fournie par l'E.S.C.A. pour étudier la chimisorption de l'oxyde de carbone sur le tungstène. Une autre limite peut intervenir : la quantité minimale d'espèces superficielles adsorbées décelables par analyse E.S.C.A. Brundie a montré que la méthode est sensible pour moins de 10% d'une monocouche lors de la physisorption de CO_2 ou de H_2O sur l'or (20). Dans le cas du système Hg—Au, on peut détecter 0,2% d'une monocouche de Hg (21). L'E.S.C.A. est donc une méthode suffisamment sensible pour étudier la chimisorption et éventuellement la physisorption. D'autres systèmes ont d'ailleurs été exploités par E.S.C.A. ; citons les interactions O_2/Ag (22), $O_2/graphite$ (23), O_2/Pt (24), $N_2—NO/W$ (25), CO/Mo (26), $O_2—H_2O/Ni$ (27). Mais dans chacun des exemples évoqués précédemment, le solide est suffisamment bien défini puisqu'on peut aisément obtenir par divers traitements thermiques, chimiques ou mécaniques, un état de surface non contaminé et reproductible. Dans le cas de véritables catalyseurs, dont la surface est plus réactive et moins bien définie, sera-t-il possible d'identifier les espèces superficielles? Pour tenter d'apporter une réponse à cette question, évoquons les résultats obtenus sur les espèces oxygénées détectées sur quelques catalyseurs d'oxydation (tableau III).

Dans le cas de l'oxyde cuivreux Cu_2O , on n'observe que l'oxygène du réseau si l'échantillon est poli mécaniquement avant la mesure ou s'il est dégazé à 280 °C sous un vide de 10^{-7} T. L'oxygène fortement chimisorbé O^- apparaît si l'échantillon est en contact avec de l'air sec. Sa quantité augmente avec le temps de contact. Il peut également se former si l'échantillon est soumis à un bombardement ionique sous 10^{-5} T d'oxygène. Mais dans tous les cas, la présence de O^- ne s'accompagne pas de la formation de Cu^{++} décelable non seulement par un shift chimique par rapport à Cu^+ , mais également par la présence simultanée d'un pic satellite séparé d'environ 9 eV du pic principal. Quant à l'espèce OH^- , elle ne peut se former que si l'échantillon est soumis simultanément à de l'oxygène et à de la vapeur d'eau, conformément à la réaction :



La situation pour les oxydes d'argent est compliquée par la décomposition sous vide, vers 200 °C de AgO en Ag_2O et entre 200 et 300 °C de Ag_2O en Ag. Néanmoins, sur les oxydes de départ comme sur les produits de décomposition, il reste toujours de l'oxygène fortement chimisorbé dont la nature est différente de celle de l'oxygène du réseau de l'oxyde. La nature exacte de cet oxygène fortement lié en surface n'est pas encore établie. Il en est de même pour les oxydes CuO , Co_3O_4 . Dans le cas du système Ni—O, de récents résultats (32, 33) montrent que l'oxyde Ni_2O_3 peut apparaître par oxydation du nickel à des températures inférieures à 250 °C, ou sur de l'oxyde NiO ordi-

Tableau III.

Espèces oxygénées de quelques catalyseurs d'oxydation.

Catalyseur	O 1s Énergie de liaison (eV)	Nature de l'oxygène
Cu_2O (28)	530,4 Référence : 531,1 CK = 285 eV 532,2	$O^=$ réseau OH^- O^-
CuO (28)	529,7 Référence : 531,6 CK = 285 eV	$O^=$ réseau Oxygène fortement chimisorbé. Nature à préciser
NiO (28)	529,2 Référence : 531,4 CK = 285 eV	$O^=$ réseau Oxygène chimisorbé Nature à préciser
Ag (29)	532,2 à 25 °C Référence : 531,4 Au 4f7/2 = 84 eV à 400 °C	Oxygène chimisorbé. Sa nature (à préciser) évolue en fonction de la température
Ag_2O (29)	529,0 Référence : 530,4 Au 4f7/2 = 84 eV	$O^=$ réseau Oxygène chimisorbé
AgO (29)	528,4 Référence : 530,3 Au 4f7/2 = 84 eV	$O^=$ réseau Oxygène fortement chimisorbé
Co_3O_4 (30)	529,4 à 300 °C 531,6	Ces deux espèces appartiennent toutes deux à la structure de surface de l'oxyde *
Co_3O_4 (31)	530,3 Référence : 532,4 à 20 °C CK = 285 eV	$O^=$ réseau Oxygène dont la nature reste à préciser

* Il semble que, dans les conditions expérimentales de la mesure E.S.C.A., l'oxyde de cobalt Co_3O_4 sous vide à 300 °C est totalement transformé en CoO (7).

naire. L'oxygène de Ni_2O_3 a une énergie de liaison intermédiaire (530,9) entre l'oxygène du réseau $O^=$ (529,1) de NiO et de l'oxygène adsorbé $O^{\delta-}$ (532,7 eV) obtenu par oxydation du Ni à haute température.

Sur ces quelques catalyseurs d'oxydation, il est donc possible d'observer, par spectroscopie E.S.C.A., plusieurs espèces oxygénées dont on peut espérer que chacune d'elles aura un rôle spécifique dans le milieu réactionnel.

L'ensemble des résultats présentés prouve donc la possibilité d'étudier la chimisorption de molécules sur des catalyseurs et l'on peut prévoir qu'un certain nombre de processus catalytiques seront mieux connus et définis grâce à l'E.S.C.A.

III. Conclusion

Les quelques exemples développés ci-dessus ont tenté de montrer que l'E.S.C.A. est une technique efficace pour étudier des catalyseurs de tout type. Cependant, dans tous les problèmes abordés il ne faut pas perdre de vue les limites expérimentales et les conditions opératoires : l'échantillon sous vide soumis à un bombardement de photons X dont l'effet thermique n'est pas toujours négligeable peut évoluer (photodésorption, réarrangement et réduction superficiels, contamination, modification de composition...) d'une façon telle que l'analyse du solide ne sera plus représentative du catalyseur en condition de fonctionnement. L'idéal serait de faire les mesures en simulant le mieux possible les conditions réactionnelles mais ceci est un problème très difficile à résoudre, non seulement pour l'E.S.C.A. mais également pour un grand nombre d'autres techniques utilisées dans l'étude de catalyseurs. Cette remarque justifie le choix du titre : l'E.S.C.A. et l'étude de catalyseurs et non pas l'E.S.C.A. et la catalyse. Rappelons enfin la limite d'ordre théorique signalée précédemment : les shifts chimiques sont parfois trop faibles pour différencier les espèces superficielles ou les divers degrés d'oxydation des éléments constituant le catalyseur. De plus, les raies sont en général beaucoup plus larges dans le cas de solides mal définis en surface comme les catalyseurs.

Bibliographie

- (1) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, E.S.C.A., Atomic, molecular and solid state structure studied by means of Electron-Spectroscopy, *Nov. Act. Reg. Sci., Upsaliensis (IV)* 20, Almquist and Wikells, Uppsala, 1967, p. 140. Voir également : *Annales de physique*, 1968, 3, 281.
- (2) R. M. Friedmann. Communication présentée au Colloque « Techniques nouvelles dans l'étude des surfaces », Gand, octobre 1973.
- (3) I. Lindau et W. E. Spicer, *J. Electron Spectrosc.*, 1974, 3, 409.
- (4) E.S.C.A. applied to free molecules, K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, V. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne et Y. Baer, North-Holland Publishing Compagny, Amsterdam-London, American Elsevier Publishing Compagny, Inc. New York, 2^e édition, 1971.
- (5) N. S. McIntyre, N. H. Sagert, V. M. L. Pouteau et W. G. Proctor, *Can. J. Chem.*, 1973, 51, 1670.
- (6) Electron Emission Spectroscopy, Reidel Publishing Compagny, Dordrecht, Holland, Boston U.S.A., D. T. Clark, p. 398.
- (7) J. Grimblot, A. d'Huysser, J. P. Bonnelle et J. P. Beauvils, *J. Electron Spectrosc.*, sous presse.
- (8) W. N. Delgass, T. R. Hughes et C. S. Fadley, *Catalysis review* 1971, 4, 179. Marcel Dekker Inc., New York.
- (9) J. Escard, C. Leclere et J. P. Contour, *J. Catal.*, 1973, 29, 31.
- (10) A. W. Miller, W. Atkinson, M. Barber et P. Swift, *J. Catal.*, 1971, 22, 140.
- (11) A. W. Armour, P. C. H. Mitchell, B. Folkesson et R. Larsson, *J. Less Common Metals*, 1974, 36 (1-2), 361.
- (12) A. Wolberg, J. L. Ogilvie et J. F. Roth, *J. Catal.*, 1970, 19, 86.
- (13) P. Biloen et G. T. Pott, *J. Catal.*, 1973, 30, 169.
- (14) R. M. Friedman, R. I. Declerck-Grimée et J. J. Fripiat, Inter. Conf. Electron Spectroscopy, 1974, Namur (Belgique), à paraître dans *J. Electron Spectrosc.*
- (15) J. S. Brinen et A. Melera, *J. Phys. Chem.*, 1972, 78, 2525.
- (16) J. R. Lindsay, H. J. Rose Jr., W. E. Swartz, P. H. Watts Jr. et K. A. Rayburn, *Appl. Spectrosc.*, 1973, 27 (1), 1.
- (17) J. L. Ogilvie et A. Wolberg, *Appl. Spectrosc.*, 1972, 26 (3), 401.
- (18) J. L. Ogilvie, A. Wolberg et J. F. Roth, *Chem. Techn. (U.S.)*, 1973, p. 567.
- (19) T. E. Madey, J. T. Yates Jr. et N. E. Erickson, *Chem. Phys. Letters*, 1973, 19, 487; *Surf. Sci.*, 1974, 43, 257.
- (20) C. R. Brundle et M. W. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1972, A 331, 383.
- (21) C. R. Brundle et M. W. Roberts, *Chem. Phys. Letters*, 1973, 18, 380.
- (22) E. L. Evans, J. M. Thomas, M. Barber et R. J. M. Griffiths, *Surf. Sci.*, 1973, 38, 245.
- (23) M. Barber, E. L. Evans et J. M. Thomas, *Chem. Phys. Letters*, 1973, 18, 423.
- (24) K. S. Kim, N. Winograd et R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6296.
- (25) T. E. Madey, J. T. Yates Jr et N. E. Erickson, *Surf. Sci.*, 1974, 43, 526.
- (26) S. J. Atkinson, C. R. Brundle et M. W. Roberts, *J. Electron Spectrosc.*, 1973, 2, 105.
- (27) K. Kishi et S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1972, p. 245.
- (28) T. Robert, M. Bartel et G. Offergeld, *Surf. Sci.*, 1972, 33, 123.
- (29) G. Schön, *Act. Chem. Sc.*, 1973, 27, 2623.
- (30) W. Dianis et J. E. Lester, *Surf. Sci.*, 1974, 43, 602.
- (31) J. Grimblot, A. d'Huysser et J. P. Bonnelle, résultats non publiés.
- (32) K. S. Kim et R. E. Davis, *J. Electron Spectrosc.*, 1972-1973, 1, 251.
- (33) K. S. Kim et N. Winograd, *Surf. Sci.*, 1974, 43, 625.